

ANA CARLA DIOGO LOPES

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS EMULSIONADOS DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

Dissertação submetida para obtenção do grau
académico de Mestre em Engenharia do
Ambiente

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Novembro de 1999

RESUMO

No trabalho de investigação que originou a presente dissertação estudou-se a separação, através de membranas poliméricas de ultrafiltração/microfiltração, de óleo emulsionado da água. O objectivo deste trabalho consistiu em estudar o desempenho de membranas poliméricas e verificar a sua aplicabilidade num campo em que é usual utilizar membranas cerâmicas. Estudou-se, ainda, a separação de microrganismos da emulsão oleosa através de membranas de ultrafiltração.

Realizaram-se diversos ensaios com membranas de ultrafiltração e de microfiltração com o fim de seleccionar a mais adequada para a separação em estudo. A membrana seleccionada foi uma membrana acrílica. Esta membrana tem um fraco carácter hidrofóbico e apresenta uma massa molecular de separado entre 40 e 60 000 u.m.a . Foram realizados diversos ensaios com esta membrana com o intuito de estudar o comportamento da rejeição e do fluxo de permeado em função da variação das condições operatórias (temperatura, pressão e velocidade tangencial) e da concentração de óleo na alimentação.

Efectuaram-se, também, diversos ensaios com uma membrana de microfiltração (nylon 0,22 μm) com o objectivo de estudar a separação de microrganismos da emulsão.

Dentro das membranas ensaiadas concluímos que apenas com as membranas de ultrafiltração se obtinha um permeado em conformidade com a legislação Portuguesa para descarga de efluentes líquidos (óleo < 15 mg/L). A separação está intrinsecamente dependente do tamanho dos poros das membranas, mas a composição química das membranas também influencia o seu desempenho. As membranas com um carácter fortemente hidrofílico e hidrofóbico são aquelas têm uma menor rejeição e o fluxo de permeado. Concluimos ainda que estes fenómenos estão, provavelmente relacionados com a formação de um filme de óleo e com as interacções electrostáticas deste com a membrana.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a eficiência de separação de óleo emulsionado em água utilizando membranas de ultrafiltração poliméricas é idêntica à obtida com membranas cerâmicas.

Os ensaios efectuados com membranas de microfiltração permitiram reduzir a contaminação microbiológica da emulsão de 10^6 para 10^4 bactérias /ml.

ABSTRACT

In the research work which led to the present thesis, we studied the separation of emulsified oil from water by ultrafiltration/microfiltration, using polymeric membranes. The aim of this research work was the study of the performance of polymeric membranes and to verify its applicability in a field where the ceramic membranes are the most used ones. We also studied the separation of micro-organisms from an oily emulsion using microfiltration membranes.

Several experiments were made with the purpose of finding the most adequate ultrafiltration/microfiltration membrane to the separation in study, and an acrylic membrane was the chosen one. This membrane is a weak hydrophobic ultrafiltration membrane with a cut-off between 40 and 60 000 MWCO. Several tests were made, with this acrylic membrane, to study the behaviour of the rejection and the permeate flux in various conditions (temperature, pressure, tangential velocity and oil concentration feed).

Further testes were made with a microfiltration membrane (nylon 0,22 μm) to observe the separation of micro-organisms from the emulsion.

We came to the conclusion that, from the tested membranes, only the ultrafiltration membranes were suitable to obtain a permeate in comply with the Portuguese legislation (oil in effluent < 15 mg/L). The size of the membrane holes is crucial to the separation outcome, but the chemical composition of the membranes also influences the separation performance. The strong hydrophobic and hydrophilic membranes are the ones which have a lower rejection and permeate flux. We also concluded that these phenomena are bound to be related with the formation of a film of oil and with its electrostatic interactions with the membrane.

The results show that the efficiency of the separation of emulsified oil in water using polymeric ultrafiltration membranes is similar to the one obtained with ceramic membranes.

The experiments made using microfiltration membranes showed that it is possible to decrease the emulsion's microbiologic contamination from 10^6 to 10^4 bacteria/ml.

RÉSUMÉ

Dans le travail de recherche qui est à l'origine de cette dissertation, il a été étudié la séparation d'huile émulsionnée de l'eau par des membranes polymériques d'ultrafiltration/microfiltration. L'objectif de ce travail a été d'étudier la performance des membranes polymériques et vérifier leur applicabilité dans un domaine où l'utilisation de membranes céramiques est usuelle. Il a été également étudiée la séparation de micro-organismes de l'émulsion huileuse par des membranes d'ultrafiltration.

Plusieurs essais avec des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration ont été réalisés dans le but de sélectionner la plus adéquate pour la séparation en cours d'étude. C'est la membrane acrylique qui a été sélectionnée. Cette membrane est faiblement hydrophobe et présente une masse moléculaire de seuil de coupure entre 40 et 60 000. Divers essais ont été réalisés avec cette membrane afin d'étudier le comportement de rejet et le flux de perméat en fonction de la variation des conditions opératoires (température, pression et vitesse tangentielle) et de la concentration d'huile dans l'alimentation.

Plusieurs essais ont également été effectués avec une membrane de microfiltration (nylon 0,22 μm) dans le but d'étudier la séparation de micro-organismes de l'émulsion.

D'après les résultats des essais, nous concluons que seules les membranes d'ultrafiltration permettaient d'obtenir un perméat conforme à la décharge d'effluents liquides (huile < 15 mg/L). La séparation est intrinsèquement dépendante de la taille des pores des membranes mais la composition chimique des membranes influence leur performance. Les membranes ayant un caractère fortement hydrophile et hydrophobe sont celles qui ont un rejet moindre et le flux de perméat. Nous concluons également que ces phénomènes sont probablement liés à la formation d'un film d'huile et aux interactions électrostatiques de celui-ci avec la membrane.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que l'efficacité de séparation d'huile émulsionnée dans de l'eau et utilisant des membranes d'ultrafiltration polymères est identique à celle obtenue avec des membranes céramiques.

Les essais effectués avec des membranes de microfiltration ont pu réduire la contamination microbiologique de l'émulsion de 10^6 à 10^4 bactéries/ml.

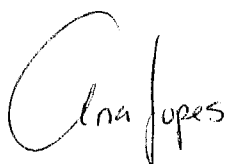
Após terminar este trabalho gostaria de agradecer a todos aqueles que de algum modo contribuíram para a sua realização.

Agradeço ao meu orientador, Doutor Adélio Mendes, Professor Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, a sua dedicação, disponibilidade e constante incentivo.

Agradeço à minha mãe, Fernanda, e ao meu companheiro nas boas e nas más horas, André, o seu apoio, a sua ternura e principalmente a sua paciência.

Finalmente, dedico esta tese à memória do meu pai, que sempre me ensinou que com trabalho se conquistam os sonhos.

Novembro de 1999

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ana Lopes'. The signature is fluid and cursive, with the first name 'Ana' being more prominent than the last name 'Lopes'.

ÍNDICE GERAL

PARTE I - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E ENQUADRAMENTO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - ÓLEOS EMULSIONADOS: POLUENTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	1
1.1.1 - EFEITOS NO MEIO AMBIENTE	1
1.2 - ENQUADRAMENTO NO TECIDO INDUSTRIAL PORTUGUÊS	2
1.2.1 - OS ÓLEOS NOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO	4
1.2.1.1 - Óleos de corte	6
1.2.1.2 - Óleos de máquinas	7
1.3 - ÓLEOS EMULSIONADOS: TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO EXISTENTES	7
1.3.1 - TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO CONVENCIONAL COM FLUTUAÇÃO	8
1.3.2 - EVAPORAÇÃO	9
1.3.3 - DESEMULSIFICAÇÃO POR ACIDIFICAÇÃO	10
1.3.4 - ELECTROCOAGULAÇÃO	12
1.3.5 - SEPARAÇÃO POR ULTRAFILTRAÇÃO	13
1.4 - DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA: GENERALIDADES	15
1.4.1 - BACTÉRIA	15
1.4.2 - FUNGOS	17
1.4.3 - SEPARAÇÃO DE MICRORGANISMOS POR MEMBRANAS	17
1.5 - OBJECTIVOS DO TRABALHO	19

CAPÍTULO 2 - NATUREZA QUÍMICA DOS ÓLEOS DE CORTE ... 21

2.1 - CLASSIFICAÇÃO DOS FLUÍDOS DE CORTE	21
2.2 - PRINCIPAIS ASPECTOS NA FORMULAÇÃO DE FLUÍDOS DE CORTE AQUOSOS	22
2.2.1 - EMULSÕES DE ÓLEOS MINERAIS	25
2.2.1.1 - <i>Aditivos</i>	26
2.2.2 - EMULSÕES DE ÓLEOS SEMI-SINTÉTICOS	26
2.2.3 - "EMULSÕES" DE ÓLEOS SINTÉTICOS	28
2.3 - PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS EMULSÕES	29
2.4 - TENDÊNCIAS DE MERCADO	31
2.5 - FACTORES CONDICIONANTES DO SISTEMA DE TRATAMENTO	32

CAPÍTULO 3 - SEPARAÇÃO POR MEMBRANA..... 34

3.1 GENERALIDADES	34
3.1.1 - OSMOSE INVERSA	35
3.1.1.1 - <i>Pressão Osmótica</i>	36
3.1.2 - NANOFILTRAÇÃO	37
3.1.3 - ULTRAFILTRAÇÃO	37
3.1.4 - MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL	38
3.1.5 - DEFINIÇÕES	39
3.1.5.1 - <i>Escoamento tangencial e taxa de filtração</i>	39
3.1.5.2 - <i>Selectividade</i>	40
3.2 - MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	41
3.2.1 - MECANISMO DE PENEIRAÇÃO	41
3.2.1.1 - <i>Fluxo de Solvente</i>	41
3.2.1.2 - <i>Selectividade das Membranas Microporosas</i>	42

3.2.1.3 - <i>Influência da Pressão Sobre a Selectividade das Membranas de Ultrafiltração</i>	44
3.2.2 - MECANISMO DO TIPO SORÇÃO-DIFUSÃO	44
3.2.2.1 - <i>Fluxo de solvente e de soluto</i>	44
3.2.2.2 - <i>Influência da pressão sobre a taxa de rejeição</i>	45
3.2.2.3 - <i>Influência da pressão sobre o fluxo de solvente</i>	45
3.3 - POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	46
3.3.1 - NATUREZA DO FENÓMENO	46
3.3.2 - MODELIZAÇÃO DA POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO : TEORIA DO FILME	48
3.3.2.1 - <i>Regime Turbulento</i>	49
3.3.2.2 - <i>Regime Laminar</i>	50
3.3.2.3 - <i>Formação da Camada Gel</i>	51
3.3.2.4 - <i>Determinação da Concentração de Polarização</i>	51
3.4 - COLMATAÇÃO	53
3.4.1 - MÉTODOS DE REDUÇÃO DA COLMATAÇÃO	54
3.5 - MEMBRANAS	54
3.5.1 - ESTRUTURA	54
3.5.2 - NATUREZA QUÍMICA	55
3.5.2.1 - <i>Membranas Orgânicas</i>	55
3.5.2.2 - <i>Membranas Minerais</i>	59
3.6 - MÓDULOS DE MEMBRANAS	60

PARTE II - TRABALHO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
4.1 - INSTALAÇÃO LABORATORIAL.....	62
4.1.1 - BOMBA DE ALIMENTAÇÃO.....	64
4.1.2 - MÓDULO DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL.....	64
4.1.3 - BOMBA PNEUMÁTICA.....	66
4.1.4 - PERMUTADOR DE CALOR.....	66
4.1.5 - BALANÇA E SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	66
4.1.6 - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES.....	66
4.2 - DESCRIÇÃO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS	68
4.3 - CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO EMULSIONADO UTILIZADO NOS ENSAIOS	69
4.3.1 - DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE ÓLEO.....	69
4.3.2 - MÉTODO DE ANÁLISE.....	70
4.4 - ENSAIOS REALIZADOS.....	71
4.5 - ANÁLISE MICROBIOLÓGICA.....	72
4.6 - RESUMO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	74
 CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS....	77
5.1 - DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE ÓLEO NA EMULSÃO.....	77
5.2 - RESULTADOS DOS ENSAIOS COM DIFERENTES MEMBRANAS.....	77
5.3 - SELECÇÃO DE UMA MEMBRANA PARA A SEPARAÇÃO DO <i>SOLUBLE 1612</i> DA ÁGUA.....	79
5.3.1 - RESULTADOS OBTIDOS COM AS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO	80

5.3.1.1 - COMPORTAMENTO DA REJEIÇÃO.....	80
5.3.1.2 - COMPORTAMENTO DO FLUXO DE PERMEADO.....	81
5.3.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM AS MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO	81
5.3.3 - CONFIRMAÇÃO DE RESULTADOS UTILIZANDO UM EFLUENTE REAL	82
5.4 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTADO ESTACIONÁRIO.....	83
5.4.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A REJEIÇÃO.....	84
5.4.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	84
5.4.1.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO.....	85
5.4.1.3 - EFEITO DA PRESSÃO.....	86
5.4.1.4 - EFEITO DA VELOCIDADE TANGENCIAL	87
5.4.1.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO.....	87
5.4.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O FLUXO DE PERMEADO.....	88
5.4.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	88
5.4.2.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO.....	89
5.4.2.3 - EFEITO DA PRESSÃO.....	90
5.4.2.4 - EFEITO DA VELOCIDADE TANGENCIAL	91
5.4.2.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO.....	91
5.5 - SEPARAÇÃO DE MICRORGANISMOS DA EMULSÃO.....	92
5.6 - ESTUDO ECONÓMICO.....	93
 CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS...	95
6.1 - CONCLUSÕES.....	95
6.2 - RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
----------------------------------	----

APÊNDICE - EXEMPLO DE UM ENSAIO	
---------------------------------	--

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

TABELA 1.1 – VALORES MÁXIMOS ADMITIDOS PARA O TEOR DE ÓLEOS EM ÁGUAS RESIDUAIS	2
TABELA 1.2 – COMPARAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA CELULAR DAS CÉLULAS PROCARIOTAS E AS CÉLULAS EUCARIOTAS	15

CAPÍTULO 2 - NATUREZA QUÍMICA DOS ÓLEOS DE CORTE

TABELA 2.1 – ASPECTO DO FLUIDO DE ACORDO COM A SUA CATEGORIA	23
--	----

CAPÍTULO 3 – SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

TABELA 3.1 – DIMENSÕES DE PARTÍCULAS, MOLÉCULAS E IÕES (ADAPTADA DE MAUREL, 1995)	43
TABELA 3.2 – MÓDULOS DE MEMBRANAS UTILIZADOS PARA CADA TIPO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA	60
TABELA 3.3 – COMPARAÇÃO QUALITATIVA DOS VÁRIOS MÓDULOS DE MEMBRANAS	60

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

TABELA 4.1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL OSMONICS SEPA® CF MEMBRANE CELL	65
TABELA 4.2 – CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS ENSAIADAS	68
TABELA 4.3 – COMPATIBILIDADE COM ÁGUA DAS DIFERENTES MEMBRANAS FORNECIDAS PELA OSMONICS	69
TABELA 4.4 – CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO UTILIZADO NOS ENSAIOS (SOLUBLE 1612)	69
TABELA 4.5 – COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS OBTIDOS PELOS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICO E CARBONO TOTAL	71

CAPÍTULO 5 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

TABELA 5.1 – DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE ÓLEO NA EMULSÃO (5 % V/V)	77
TABELA 5.2 – RESULTADOS DOS ENSAIOS EFECTUADOS COM DIFERENTES MEMBRANAS.....	78
TABELA 5.3 – RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS COM UM EFLUENTE REAL E COMPARAÇÃO COM OS DADOS OBTIDOS COM UMA EMULSÃO (5 % V/V) PREPARADA EM LABORATÓRIO	82
TABELA 5.4 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO E DA REJEIÇÃO UTILIZANDO A MEMBRANA RZ04	83
TABELA 5.5 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUBLE 1612 COM A VARIAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO	87

TABELA 5.6 – NÚMERO DE BACTÉRIAS NA ALIMENTAÇÃO E RESPECTIVO NÚMERO DE BACTÉRIAS NO PERMEADO	92
TABELA 5.7 – DESCRIÇÃO DE DUAS SITUAÇÕES HIPOTÉTICAS PARA AVALIAR A APLICAÇÃO DO SISTEMA ESTUDADO	93
TABELA 5.8 – CONDIÇÕES OPERATÓRIAS BASEADAS NOS ENSAIOS REALIZADOS NESTE TRABALHO PARA AS DUAS SITUAÇÕES	94
TABELA 5.9 – CUSTO DE INVESTIMENTO E OPERAÇÃO DE UMA UNIDADE DE ULTRAFILTRAÇÃO (BEATON, 1984); RELACIONAMENTO COM AS DUAS SITUAÇÕES SIMULADAS	94

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

FIGURA 1.1 – IMPORTÂNCIA RELATIVA DA METALURGIA E METALOMECÂNICA NA INDÚSTRIA TRANSFORMADORA PORTUGUESA (ANUÁRIO – METALURGIA E METALOMECÂNICA, 1998)	.3
FIGURA 1.2 – DISTRIBUIÇÃO REGIONAL DA INDÚSTRIA METALÚRGICA E METALOMECÂNICA EM 1994 (ANUÁRIO – METALURGIA E METALOMECÂNICA, 1998)	4
FIGURA 1.3 – EXEMPLO DO CIRCUITO DO ÓLEO NUMA METALOMECÂNICA	5
FIGURA 1.4 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDA DE FLUTUAÇÃO (ADAPTADA METCALF, 1991)	8
FIGURA 1.5 – PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO POR ACIDIFICAÇÃO	11
FIGURA 1.6 – TRATAMENTO DE EMULSÕES POR ELECTROCOAGULAÇÃO	12
FIGURA 1.7 – SEPARAÇÃO DE ÓLEOS EMULSIONADOS POR ULTRAFILTRAÇÃO	14
FIGURA 1.8 – TAMANHO DE TRÊS TIPOS MORFOLÓGICOS DE BACTÉRIAS (ADAPTADA DE PELCZAR ET AL)	16

CAPÍTULO 2 - NATUREZA QUÍMICA DOS ÓLEOS DE CORTE

FIGURA 2.1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TAMANHO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DISPERSAS NOS PRINCIPAIS TIPOS DE FLUIDOS DE CORTE (ADAPTADA DE MARTINEZ ET AL, 1994)	23
FIGURA 2.2 – COMPOSIÇÃO DOS "ÓLEOS DE CORTE" MINERAIS	25
FIGURA 2.3 – COMPOSIÇÃO DOS "ÓLEOS DE CORTE" SEMI-SINTÉTICOS	27
FIGURA 2.4 – COMPOSIÇÃO DOS "ÓLEOS DE CORTE" SINTÉTICOS	28
FIGURA 2.5. a) e b) – REPRESENTAÇÃO DE UM SISTEMA CONTÍNUO ÁGUA/ÓLEO E ÓLEO/ÁGUA	30
FIGURA 2.6 – PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UMA GOTA DE ÓLEO EMULSIONADO (ADAPTADA DE RAJAGOLAN, 1997)	30

CAPÍTULO 3 – SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

FIGURA 3.1 – TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS (ADAPTADO MAUREL, 1995)	35
FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS FENÓMENOS DE OSMOSE, DE EQUILÍBRIO OSMÓTICO E DE OSMOSE INVERSA	36
FIGURA 3.3 – CARACTERIZAÇÃO DA SELECTIVIDADE DE UMA MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO	40
FIGURA 3.4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO FENÓMENO DE POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (ADAPTADA MULDER, 1991)	46

FIGURA 3.5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIVERSAS RESISTÊNCIAS AO FLUXO ATRAVÉS DA MEMBRANA (MULDER, 1991)	48
FIGURA 3.6 – MÓDULO EM ESPIRAL (ADAPTADA SCOTT, 1995).....	61
FIGURA 3.7 – MÓDULO DE FIBRAS OCAS (ADAPTADA SCOTT, 1995).....	61
FIGURA 3.8 – MÓDULO TUBULAR (ADAPTADA SCOTT, 1995).....	61
FIGURA 3.9 – MÓDULO DE CAIXILHO (ADAPTADA PORTER, 1991).....	61

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

FIGURA 4.1 – DIAGRAMA PROCESSUAL DA INSTALAÇÃO PILOTO	63
FIGURA 4.2 – ESQUEMA DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL OSMONICS SEPA® CF MEMBRANE CELL	65
FIGURA 4.3 – TRÊS VISTAS DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL EM CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO	67
FIGURA 4.4 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DO SOLUBLE 1612 PELO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO	70
FIGURA 4.5 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCEDIMENTO DE ANÁLISE MICROBIOLÓGICA	72
FIGURA 4.6 – PADRÕES PARA QUANTIFICAÇÃO DE BACTÉRIAS	73
FIGURA 4.7 – PADRÕES PARA QUANTIFICAÇÃO DE FUNGOS	73
FIGURA 4.8 – COLOCAÇÃO DO ESPAÇADOR E DA MEMBRANA	74

FIGURA 4.9 – CÉLULA FECHADA	75
-----------------------------------	----

CAPÍTULO 5 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

FIGURA 5.1 – VARIAÇÃO DO CAUDAL DE PERMEADO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA A MEMBRANA RZ04	79
--	----

FIGURA 5.2– FILME DE TENSIOACTIVOS QUE, PRESUMIVELMENTE, SE FORMA NA PRESENÇA DE UMA MEMBRANA FORTEMENTE HIDROFÍLICA.....	80
--	----

FIGURA 5.3 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NO PERMEADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	85
---	----

FIGURA 5.4 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NO PERMEADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO.....	86
--	----

FIGURA 5.5 – VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO EM FUNÇÃO TEMPERATURA	89
--	----

FIGURA 5.6 – VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO	90
--	----

FIGURA 5.7 – VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO	91
--	----

Lista de Símbolos

J_i	Fluxo volúmico de solvente, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
D_i	coeficiente de difusão do componente i na membrana, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_2	coeficiente de difusão do soluto no filme adjacente à membrana, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
K	coeficiente de transferência de massa, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
C_m	concentração de soluto na camada de polarização, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
C_p	Concentração de soluto no permeado, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
C_0	concentração de soluto no seio da solução, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
C_i	concentração do componente i na membrana, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$C(x)$	concentração do soluto na camada limite à cota x, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
d	diâmetro de poro, m
d_s	Diâmetro de Stokes, m
d_h	diâmetro hidráulico, m
ΔP	diferença de pressão entre o retido e o permeado, Pa
$\Delta \Pi$	diferença de pressão osmótica entre o retido e o permeado, Pa
z	espessura efectiva da membrana, m
γ	factor de polarização, adimensional
Q_p	Fracção da corrente de alimentação que atravessa a membrana, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_R	Fracção da corrente de alimentação que não atravessa a membrana, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
M	Massa molecular, Kg/mol
N	número de poros por unidade de superfície, m^{-2}
Re	número de Reynolds, adimensional

Sc	número de Schmidt, adimensional
Sh	número de Sherwood, adimensional
B	permeabilidade da membrana ao soluto, $\text{m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
A	permeabilidade da membrana ao solvente, $\text{m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$
ε	porosidade da membrana, adimensional
ϕ	Razão entre o diâmetro de stokes e o diâmetro do poro, adimensional
R_p	Resistência à transferência de massa imposta pelos poros da membrana, m^{-1}
R_g	Resistência à transferência de massa imposta pelo filme gel, m^{-1}
R_m	Resistência à transferência de massa imposta pela Membrana, m^{-1}
R_{cp}	Resistência à transferência de massa imposta pela Polarização da concentração, m^{-1}
R_a	Resistência à transferência de massa imposta pelo filme de adsorção, m^{-1}
Y	Taxa de filtração ou permeabilidade, adimensional
TR	Taxa de rejeição das espécies pela membrana, adimensional
TR_{obs}	Taxa de rejeição observada, adimensional
TR_{real}	Taxa de rejeição real, adimensional
τ	Tortuosidade, adimensional
U	velocidade do fluído, $\text{m}.\text{s}^{-1}$
μ	viscosidade dinâmica do solvente, $\text{Pa}.\text{s}$

PARTE 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E ENQUADRAMENTO

I - INTRODUÇÃO

1.1 - ÓLEOS EMULSIONADOS: POLUENTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os óleos emulsionados são o objecto de estudo deste trabalho. Será evidenciada a importância deste produto como poluente em efluentes industriais. Estes hidrocarbonetos são utilizados, por exemplo, na indústria metalomecânica, alimentar, de produção de gás e óleos, química e nas estações de serviço.

1.1.1 - EFEITOS NO MEIO AMBIENTE

Os óleos têm uma baixa biodegradabilidade, especialmente os minerais, e tendem a acumular-se à superfície da água, limitando a velocidade de transferência de oxigénio entre o ar e a fase líquida. Estas propriedades causam impactos negativos nos meios hídricos receptores e afectam a eficiência dos processos biológicos de tratamento de águas residuais (Metcalf, 1991).

Nas estações de tratamento de efluentes, especificamente nos digestores anaeróbios, os óleos podem reagir com ácidos minerais produzindo-se glicerina e ácidos gordos. Na presença de sais alcalinos, a glicerina reage formando ácidos gordos de sais alcalinos. Os sais obtidos são denominados sabões. Estes originam espumas indesejáveis, na medida em que limitam a transferência de oxigénio e a sua presença nos meios hídricos naturais causa um impacto visual negativo (Metcalf, 1991). Um outro inconveniente da presença de óleos em efluentes é a impossibilidade de utilização das lamas biológicas como fertilizantes na agricultura.

Os óleos e gorduras são referidos nas normas de qualidade da água. Conforme o caso, poderá estar contemplado numa classe de contaminantes mais ou menos abrangente.

Na tabela 1.1 apresentam-se os limites impostos pela legislação portuguesa.

TABELA 1.1

Valores máximos admitidos para o teor de óleos em águas residuais

ENQUADRAMENTO LEGAL	VLE ⁽¹⁾ (mg/l)
DL 232/99 - Anexo XVIII Descarga de águas residuais	15 ⁽²⁾
DL 232/99 - Anexo XVIII Descarga de águas residuais	15 ⁽³⁾
Portaria nº 1030/93 Descarga de águas residuais no meio natural - água ou solo - de unidades industriais do sector dos tratamentos de superfície	5,0 ⁽⁴⁾

(1) - Valor Limite de Emissão

(2) - valor referente a óleos e gorduras

(3) - valor referente a óleos minerais

(4) - valor referente a hidrocarbonetos totais

1.2 - ENQUADRAMENTO NO TECIDO INDUSTRIAL PORTUGUÊS

A indústria metalomecânica tem um peso significativo no tecido industrial Português, pelo que se julgou pertinente utilizar para estudo um óleo habitualmente usado por este tipo de indústria. Utilizou-se um óleo emulsionado, o *Soluble 1612*.

Para determinar a importância dos óleos, em Portugal, desenvolveu-se um trabalho de pesquisa sobre o sector metalúrgico e metalomecânico.

O sector Metalúrgico e Metalomecânico, é responsável por cerca de 5% do emprego e VAB (Valor Acrescentado Bruto) na economia Portuguesa. Abrange os seguintes subsectores de actividade económica (anuário- Metalurgia e Metalomecânica, 1998):

- Indústrias Metalúrgicas de Base
- Fabrico de Produtos Metálicos
- Fabrico de Máquinas e Equipamentos
- Fabrico de Material de Transporte

Segundo o INE (Instituto Nacional de Estatística) a Metalurgia e Metalomecânica englobava, a nível nacional, em 1994:

- 15 961 empresas
- 167 174 trabalhadores
- 1 625 milhões de contos de facturação global
- 407 milhões de contos de VAB

O sector da Metalúrgica e Metalomecânica é um dos mais importantes dentro da Indústria Transformadora Portuguesa conforme é ilustrado na figura 1.1.

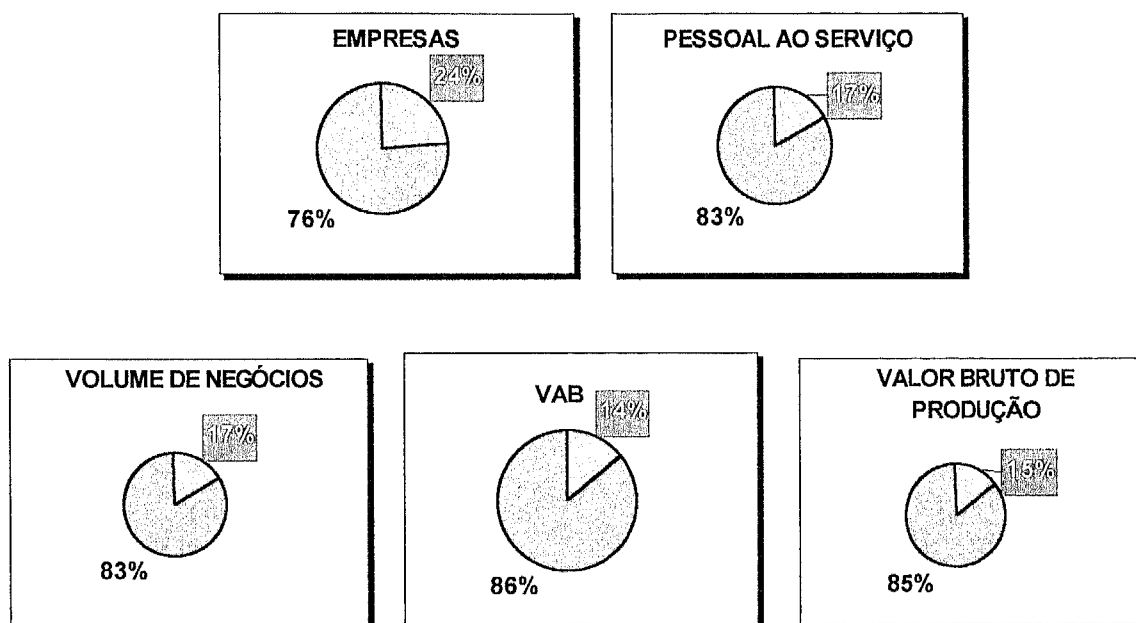
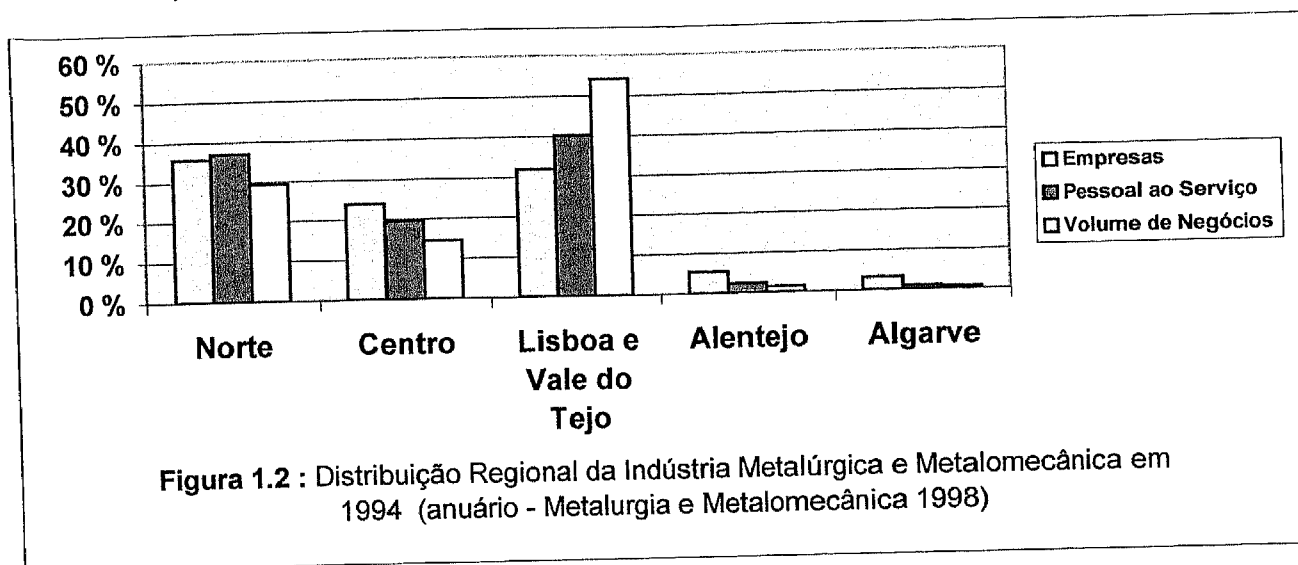


Figura 1.1 - Importância relativa da Metalurgia e Metalomecânica na Indústria Transformadora Portuguesa (anuário- Metalurgia e Metalomecânica, 1998)

As empresas Metalúrgicas e Metalomecânicas estão concentradas fundamentalmente nas zonas industrializadas do litoral do país, nomeadamente nos distritos do Porto, Braga, Aveiro, Lisboa, Leiria e Setúbal.

A região de Lisboa e Vale do Tejo é responsável por 54 % do volume de negócios do sector, localizando-se na região Norte 36 % das empresas. A figura 1.2 mostra a distribuição regional por número de empresas, pessoal ao serviço e volume de negócios.



As empresas deste sector caracterizam-se, em Portugal, por serem na sua maioria de pequena dimensão: cerca de 97 % destas empresas empregam menos de 100 trabalhadores.

O subsector com mais importância dentro da Metalurgia e Metalomecânica é o do Fabrico de Produtos Metálicos, cujo Valor Bruto de Produção corresponde a 36% do total do sector e emprega 47% das pessoas ao serviço no sector.

1.2.1 - OS ÓLEOS NOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO

A indústria metalomecânica utiliza óleos em várias fases dos seus processos. São usados em maiores ou menores concentrações e são um dos poluentes mais problemáticos dos seus efluentes líquidos.

Neste sector os óleos são, fundamentalmente, de dois tipos

1. Óleo de corte. Estes óleos são sempre utilizados sob a forma de emulsão aquosa.
2. Óleo hidráulico

A figura 1.3 ilustra de uma forma esquemática o circuito percorrido pelo óleo emulsionado nos processos de produção da generalidade das unidades metalomecânicas.

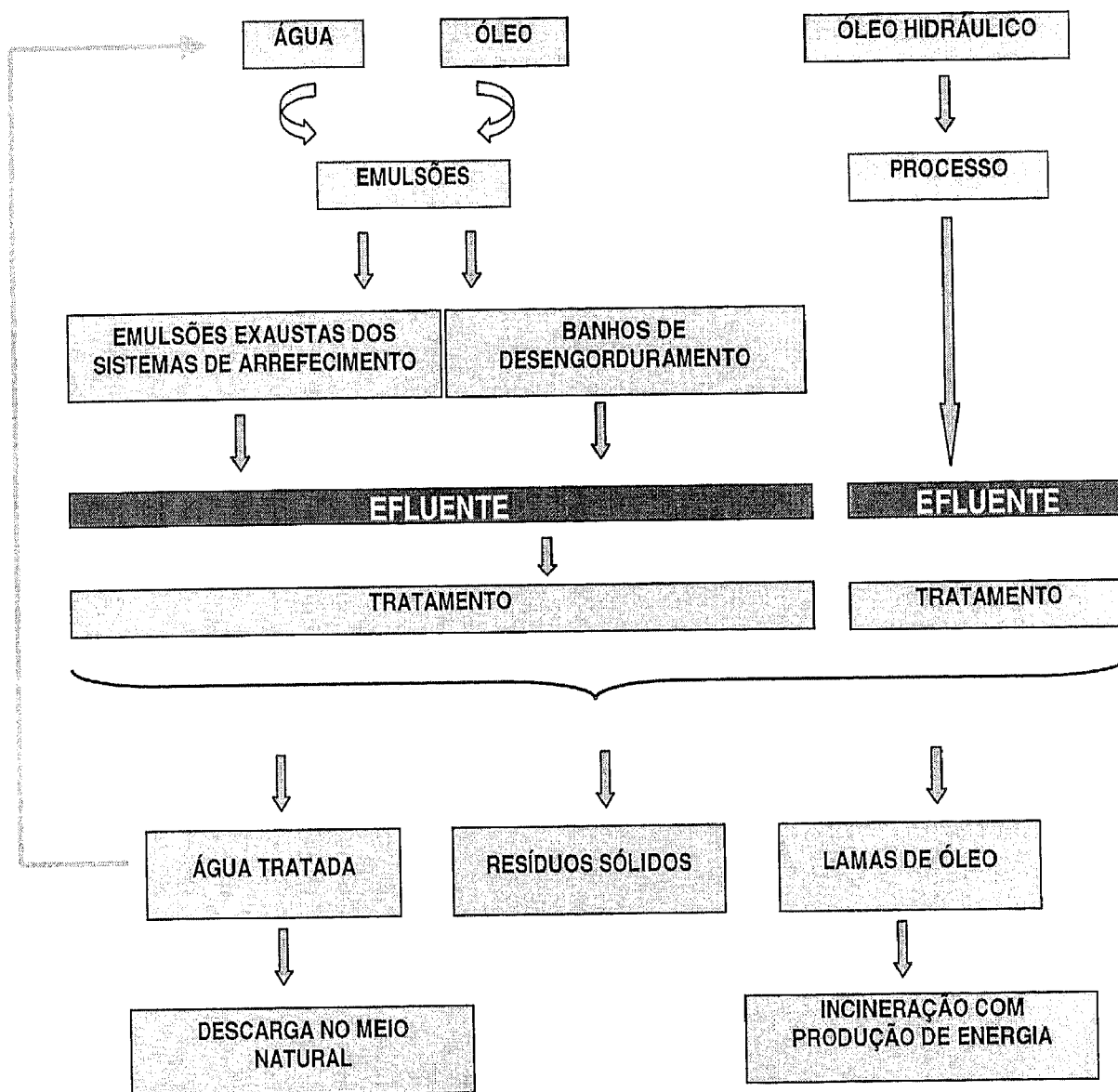


Figura 1.3 - Exemplo do circuito do óleo emulsionado numa metalomecânica

1.2.1.1 - Óleos de corte

Os "óleos de corte" são basicamente emulsões aquosas de óleo com uma série de aditivos, tanto orgânicos como inorgânicos, que têm como objectivo garantir as propriedades do fluido durante o seu período de vida e nas condições de trabalho a que está sujeito. No capítulo seguinte será referida a natureza química destes compostos.

Os óleos de corte são emulsões aquosas contendo entre 3 a 10% de óleo de origem mineral.

Os fluidos de corte utilizados no trabalho do metal têm diversas funções:

- arrefecer a peça para obter boas características dimensionais
- melhorar o acabamento de superfície da peça
- aumentar o tempo de vida da ferramenta de corte
- diminuir o esforço de corte

Mesmo com a implementação de bons procedimentos de operação e de manutenção, ao fim de algum tempo, os fluidos de corte degradam-se e apresentam contaminações importantes, deixando de exercer com eficácia as suas funções. Quando é necessário proceder à descarga dos óleos de corte colocam-se os seguintes problemas: um grande volume de efluente a descarregar, elevadas concentrações de óleos (50 000 mg/l a 300 000 mg/l), custo de transporte e tratamento. As características qualitativas e quantitativas deste tipo de efluente oscila, o que constitui uma dificuldade acrescida a ter em conta na depuração do efluente.

A lavagem das peças, de forma a desengordurá-las, precede as fases de tratamento de superfície ou, na ausência destas funciona, como etapa final. Nesta operação as peças são imersas num banho desengordurante, composto por uma solução aquosa de tensioactivos. Ao fim de algum tempo de utilização, estes banhos ficam saturados sendo necessário proceder à sua substituição. De forma a cumprir-se a lei vigente, a descarga deste efluente só é possível após um tratamento adequado.

O consumo dos óleos de corte na indústria é muito elevado. Como referência pode indicar-se que em Espanha este valor foi contabilizado em 200 000 m³/ano (Carreño e

Ipiñazar, 1997). Portugal tem uma menor dimensão, mas tendo em conta a representatividade do sector da metalomecânica, facilmente se conclui que também aqui este tipo de efluente constitui um problema importante.

Após o referido acerca dos "óleos de corte", é possível deduzir que estes constituem um problema ambiental grave. No meio natural, rios e mar, as emulsões acabam por romper dando origem a uma fina camada de óleo na superfície das águas. Os aditivos libertados são, na sua maioria, tóxicos.

1.2.1.2 - Óleos Hidráulicos

Os denominados óleos hidráulicos constituem uma pequena parte dos óleos utilizados na indústria metalomecânica. Estes óleos, ao contrário dos óleos de corte, não se encontram na forma de emulsão. O tratamento conjunto dos óleos de máquinas com os óleos emulsionados só é possível em casos específicos e depende do processo a ser utilizado.

1.3 - ÓLEOS EMULSIONADOS : TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO EXISTENTES

Nesta secção serão focados os processos de tratamento vulgarmente utilizados para a remoção dos óleos emulsionados da água de diluição, os quais serão divididos em:

- Tratamento físico-químico convencional com flutuação
- Evaporação
- Desemulsificação por acidificação
- Electrocoagulação
- Ultrafiltração

1.3.1- TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO CONVENCIONAL COM FLUTUAÇÃO

O tratamento físico-químico convencional compreende um tratamento de coagulação e floculação.

A coagulação/floculação aplica-se, essencialmente, para remover matéria em suspensão e partículas coloidais. Durante este processo adiciona-se um coagulante, isto é, um composto capaz de reduzir ou eliminar as cargas eléctricas que provocam a repulsão inter-coloidal. Uma vez destabilizadas, as partículas coloidais tendem a agregar-se, sedimentando. Durante este processo existe a formação de um volume de lamas considerável. No caso dos óleos emulsionados, os coagulantes e/ou floculantes, como os sais de ferro ou alumínio e polímeros específicos, não são suficientes para quebrar as emulsões. A acidificação e a utilização de determinados agentes tensioactivos podem ser um meio de quebrar estas emulsões (Metcalf, 1991)

O simples tratamento de coagulação/floculação não é suficiente para obter elevados graus de remoção de óleos. Assim, é necessário complementar este tratamento com um processo de flutuação.

Na flutuação o caudal de efluente ou uma fracção do efluente clarificado é pressurizado entre 345 e 486 KPa, na presença de ar saturado. Quando esta mistura, ar-líquido, é libertada à pressão atmosférica, libertam-se pequenas bolhas de ar. Os óleos emergem até à superfície por acção das bolhas de ar, de onde são removidos através de pás raspadoras (Metcalf, 1991). A figura 1.4 mostra esquematicamente o processo de flutuação.

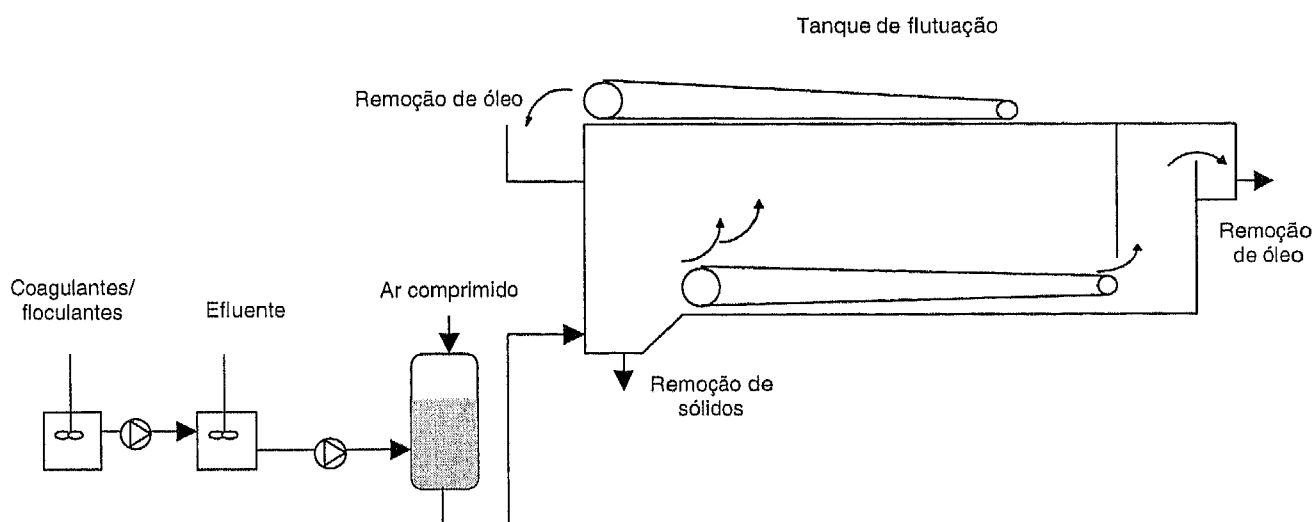


Figura 1.4 - Processo de separação por coagulação/floculação seguida de flutuação
(adaptada Metcalf, 1991)

O tratamento combinado coagulação/floculação seguido de flutuação não apresenta elevadas remoções de óleos emulsionados (Hartinger, 1994). Na maior parte dos casos não permite cumprir os limites legislados.

Este tratamento é extremamente dependente do volume de efluente a tratar, uma vez que se obtêm melhores resultados para tratamentos em larga escala. A variação das características qualitativas/quantitativas do efluente dificulta a monitorização das unidades de tratamento. Este tipo de tratamento necessita de uma área de implementação considerável.

1.3.2 - EVAPORAÇÃO

A evaporação é um processo de separação que se baseia na evaporação selectiva de um ou mais componentes da mistura a tratar. Este processo é particularmente útil no tratamento das "emulsões" sintéticas, no qual se procede à evaporação selectiva da água.

O evaporador opera a pressões baixas, de forma a que a temperatura de evaporação da água seja menor do que à pressão atmosférica. A água evaporada é posteriormente condensada, podendo ser reutilizada no processo industrial. A temperatura de evaporação é particularmente importante para certos tipos de "emulsão" uma vez que, por exemplo, as aminas são susceptíveis de se decomporem por acção da temperatura. Nestes casos o destilado conterá determinadas quantidades de amoníaco assim como de outros compostos mais voláteis do que a água.

A utilização de evaporadores é apenas possível nas situações em que o volume de efluente a tratar é reduzido. É necessário um pré-tratamento de concentração dos óleos de forma a minimizar os gastos energéticos do processo. A área necessária para implementar este tipo de tratamento é reduzida. O volume de lamas formado é pequeno. Uma vez que estas lamas são constituídas fundamentalmente por óleos, podem ser utilizadas como fonte de energia. A água destilada durante o processo pode ser reutilizada no sistema de produção (Carreño e Ipiñazar, 1998).

1.3.3 DESEMULSIFICAÇÃO POR ACIDIFICAÇÃO

As emulsões de óleo podem ser quebradas por adição de um ácido. A adição de um ácido às emulsões provoca o seu aquecimento. Este aquecimento é, por vezes, suficiente para provocar a desestabilização da emulsão quebrando-a. Hoje em dia grande parte dos óleos emulsionados, como por exemplo os óleos de corte, têm na sua composição tensioactivos que permitem formar uma emulsão suficientemente estável para não se romper com a simples adição de ácido. No processo de desemulsificação por acidificação, após a adição de ácido, deixa-se o líquido em repouso até as fases se separarem. A fase oleosa é removida por centrifugação. A fase aquosa é neutralizada com uma base e decantada para remoção dos sais inorgânicos precipitados (Carreño e Ipiñazar, 1998).

A figura 1.5 esquematiza o processo de desemulsificação por acidificação.

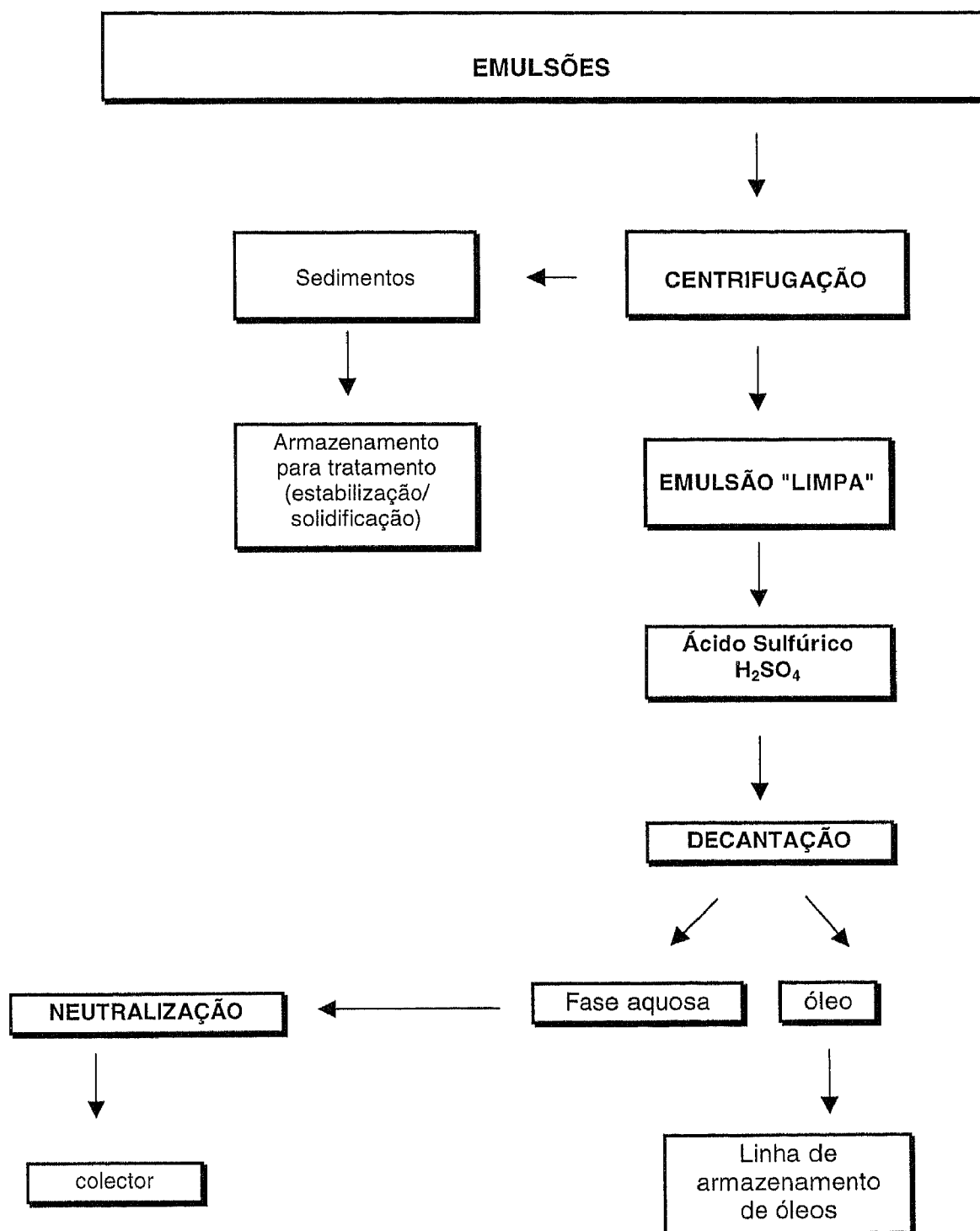


Figura 1.5 - Processo de desemulsificação por acidificação

1.3.4 ELECTROCOAGULAÇÃO

A electrocoagulação é um processo de separação que se baseia na diferença de carga eléctrica das partículas existentes numa mistura. A migração de alguns componentes para os eléctrodos diminui as forças de repulsão que mantêm estável uma emulsão. Como os efluentes em questão têm uma condutividade relativamente baixa, torna-se necessária a adição de um electrólito. A selecção de eléctrodos apropriados de forma a obter baixos tempos de residência e um volume de resíduos também baixo é um outro problema.

A figura 1.6 ilustra o tratamento de emulsões por electrocoagulação. O efluente a tratar passa para uma célula electroquímica onde é submetido a uma corrente de baixa intensidade, originando o rompimento da emulsão. Esta operação é auxiliada adicionando desulfurantes. O efluente passa depois para um reactor onde se realiza o ajuste de pH com o fim de otimizar a separação das duas fases (oleosa e aquosa). A fase oleosa é armazenada em recipientes adequados enquanto que a fase aquosa é conduzida a um reactor para um segundo tratamento electrolítico (Carreño e Ipiñazar, 1998).

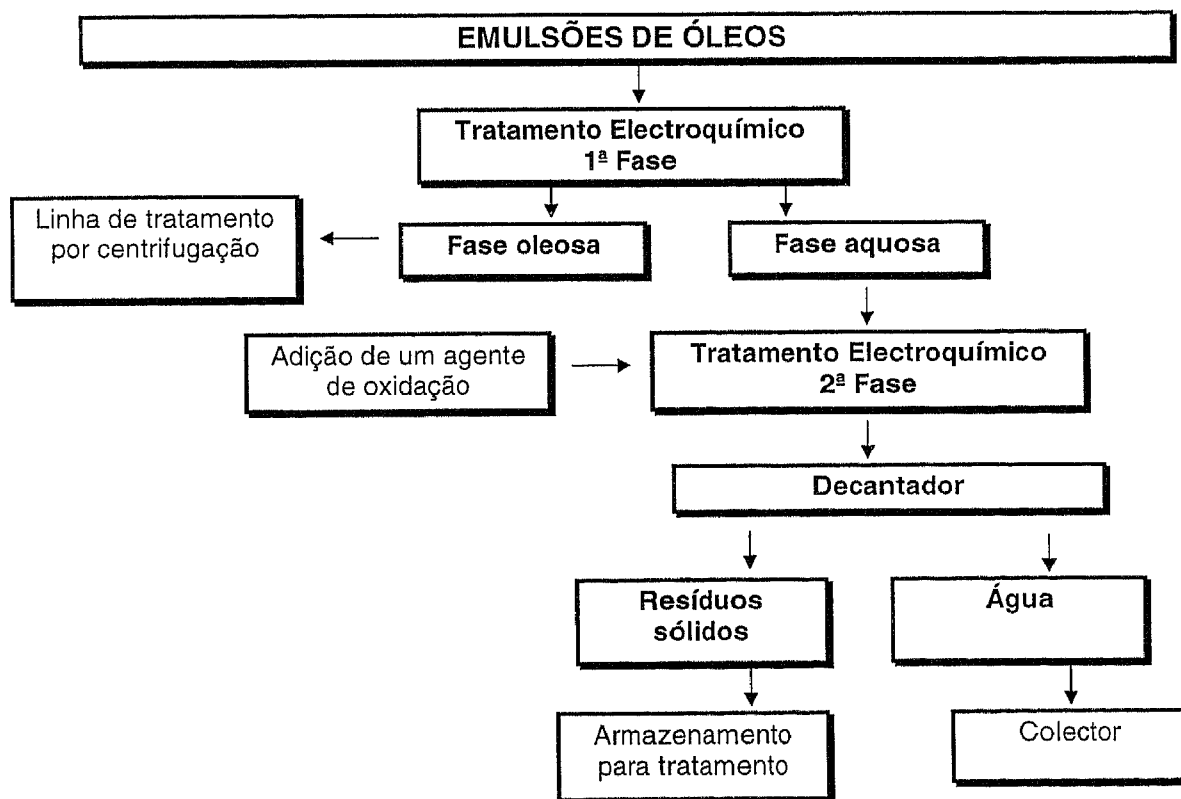


Figura 1.6 - Tratamento de emulsões por electrocoagulação

1.3.5 SEPARAÇÃO POR ULTRAFILTRAÇÃO

No processo de separação por ultrafiltração, o fluido atravessa uma membrana que exerce a função de uma barreira selectiva. O fluido que atravessa a membrana é designado por permeado enquanto que o líquido que não transpõe a membrana é designado por retido.

As membranas de Ultrafiltração podem ser consideradas como membranas porosas, em que a rejeição é determinada principalmente pelo tamanho e forma das partículas a reter, relativamente aos poros da membrana. O tamanho dos poros das membranas de ultrafiltração exprime-se em termos de Massa Molecular Separada (Molecular Weight Cut-Off - MWCO). O MWCO corresponde à massa, em unidades de massa atómica, de um soluto que conduz a um dado valor de exclusão sob determinadas condições de filtração; normalmente considera-se como valor de exclusão - 90%. Geralmente as membranas de ultrafiltração apresentam um MWCO na gama de 10^3 - 10^6 u.m.a., retendo espécies com um tamanho mínimo aproximado de $0,005\mu\text{m}$ (Scott, 1995). Na ultrafiltração a estrutura assimétrica da membrana faz com que a resistência hidrodinâmica seja determinada maioritariamente, por uma pequena parte da espessura da membrana. A diferença de pressão, ou seja a força motriz, situa-se entre 1 e 5 bar (Mizier, 1998).

As gotas de óleo emulsionado apresentam um diâmetro médio entre 0,1 e $1\mu\text{m}$, pelo que à partida a ultrafiltração é um processo a considerar na separação destes hidrocarbonetos (Scott, 1995).

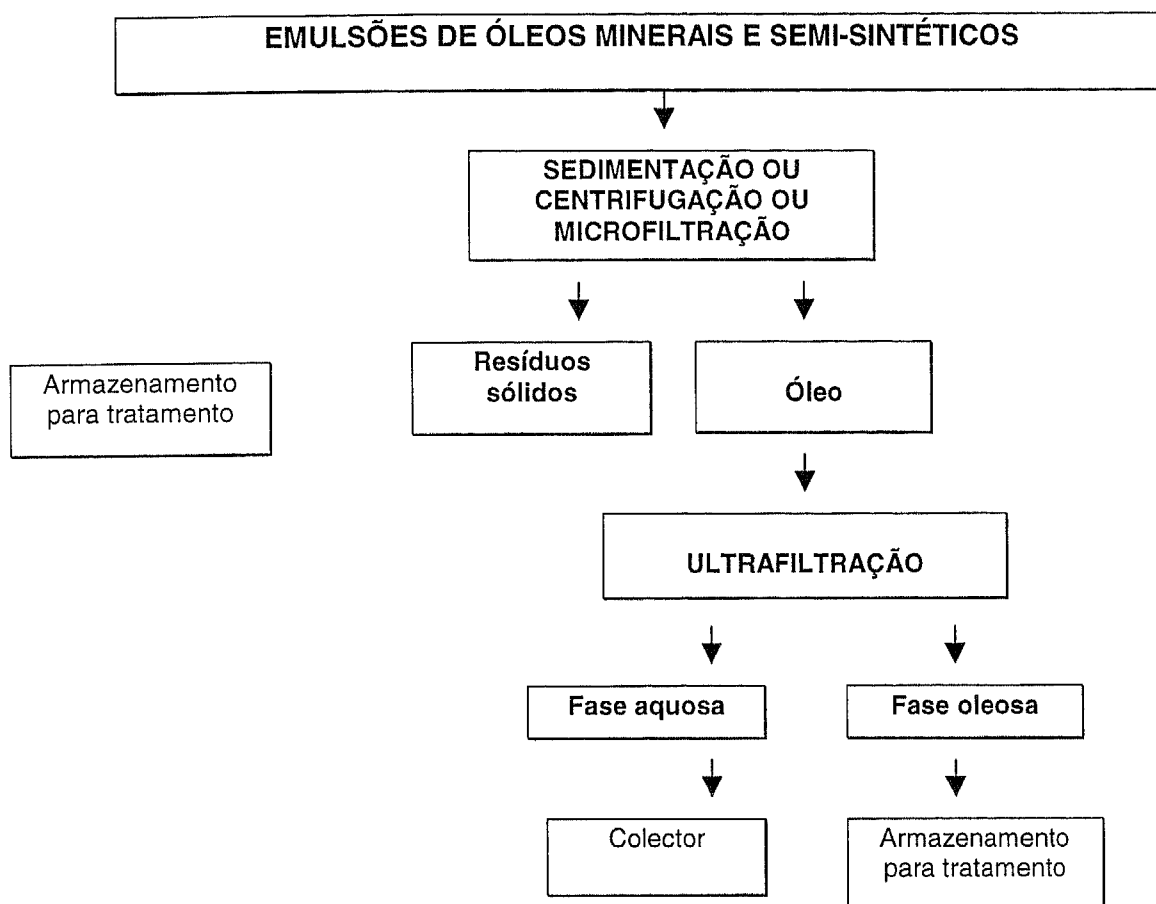


Figura 1.7 - Separação de óleos emulsionados por ultrafiltração

Em estudos realizados sobre tratamento de efluentes de metalomecânicas contendo 0,5 % v/v de óleo, em solução aquosa, utilizando membranas de ultrafiltração obtiveram-se remoções de 97% de óleo (Reed *et al*, 1997).

A capacidade das unidades de ultrafiltração para concentrarem óleos emulsionados situa-se, normalmente, entre 4 L/h e 250L/h (Scott, 1995). São usados tipicamente módulos tubulares (área específica < 300 m²/m³) e de prato e caixilho (área específica entre 100 e 400 m²/m³).

1.4 DEGRADAÇÃO MICROBIOLÓGICA : GENERALIDADES

A degradação dos óleos emulsionados por microorganismos é um dos principais processos que leva à sua deterioração. Por este motivo investigou-se a aplicação de membranas para separar os microorganismos de emulsões oleosas. Com o intuito de compreender a teoria subjacente à remoção de microorganismos presentes numa solução através de separação por membranas, serão descritas nesta secção, algumas generalidades sobre bactérias e fungos

1.4.1 Bactérias

As bactérias são um grupo extremamente diverso de microorganismos com células procariotas que exibem características morfológicas e fisiológicas diferentes. As células procariotas caracterizam-se pela ausência de núcleo. A tabela 1.2 apresenta algumas características das células procariotas, comparando-as com as eucariotas, células estas características dos fungos.

Tabela 1.2

Comparação entre a estrutura celular das células procariotas e as células eucariotas
(adaptada de Ronald M.,1996)

Estrutura Celular	Função	Procariotas (Bactérias)	Eucariotas (Fungos)
Membrana citoplasmática	Barreira semipermeável; regula a entrada e a saída de substâncias da célula	+	+
Núcleo contendo membrana nuclear a envolver o DNA	Zona de concentração de DNA ; controle da hereditariedade	-	+
Complexo de DNA associado a proteínas histonas	As proteínas estabelecem a estrutura dos cromossomas, essencial para a expressão dos genes	-	+
Ribossoma	Síntese de proteínas	70S	80S
Parede celular	Protecção da célula	+	±
Mitocondrias	Respiração: geração de ATP	-	+
Reticulo Endoplasmático	Processa e transporta proteínas; coordena funções no interior da célula	-	+

Continuação da tabela 1.2

Complexo de Golgi	Processa e transporta proteínas; coordena funções no interior da célula	-	+
Vacuolos		-	±
Flagelo	Movimento celular	+	+

Relativamente ao metabolismo e fonte de energia, algumas bactérias são fotossintéticas, obtendo a sua energia a partir da luz e o carbono para a massa celular a partir de dióxido de carbono, outras bactérias obtêm a sua energia através de compostos inorgânicos como a amónia e compostos de enxofre. Outras podem, ainda, degradar compostos orgânicos, desde açúcares simples até hidrocarbonetos complexos como o petróleo (Ronald M., 1996).

No que diz respeito à forma de reprodução as bactérias reproduzem-se na sua maioria assexualmente através de fissão binária. Neste processo a célula divide-se em duas células filhas com o mesmo tamanho. A fissão binária processa-se em três fases: aumento do tamanho da célula, replicação do DNA e divisão celular.

Relativamente às características morfológicas as bactérias podem ter a forma esférica, cilíndrica, helicoidal ou podem ainda apresentar uma forma irregular. O tamanho médio para as bactérias esféricas varia entre 0,5 e 1 µm, o tamanho médio para as bactérias cilíndricas varia entre 0,5 e 1 µm de diâmetro e 1,5 e 3,0 µm de comprimento tamanho médio, o tamanho médio das bactérias helicoidais varia entre 0,5 e 5 µm de diâmetro e 6 e 15,0 µm de comprimento, as formas filamentosas, conhecidas por diversas designações, atingem 100 µm ou mais (Pelczar et al, 1993).

A figura 1.8 representa as formas mais usuais apresentadas pelas bactérias: esférica, cilíndrica e helicoidal.

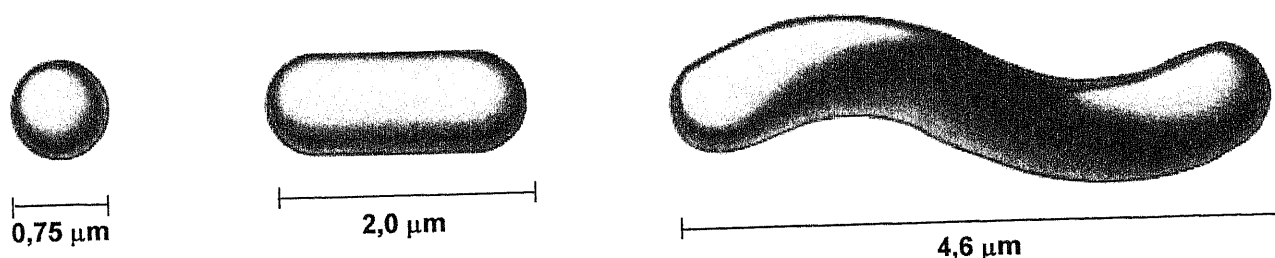


Figura 1.8 - Tamanho de três tipos morfológicos de bactérias; da esquerda para a direita: forma esférica, cilíndrica e helicoidal (adaptada Pelczar et al, 1993)

1.4.2 Fungos

Os fungos são microrganismo com células eucariotas que obtêm os nutrientes a partir de compostos orgânicos (quimioheterotrofos). Os fungos podem ser uni ou multicelulares. Reproduzem-se assexualmente e sexualmente.

A forma clássica de classificação dos fungos baseia-se na morfologia das formas de reprodução mas algumas das classificações modernas têm em consideração as características fisiológicas, bioquímicas, e genéticas dos fungos. Alguns fungos filamentosos desenvolveram uma forma crescimento e de reprodução assexuada que consiste no alongamento de filamentos designados por hifas que se entrelaçam formando estruturas chamadas micelios, o fraccionamento das hifas dá origem a um novo organismo. Os fungos também desenvolveram esporos como forma de reprodução. Os zigomicetos, por exemplo, reproduzem-se sexualmente mas produzem assexualmente esporos. Os ascomicetos e os basidemicetos produzem esporos sexualmente. A complexidade do processo de produção dos basidiosporos é comparável a certas plantas e animais (Ronald M.,1996).

Relativamente ao tamanho os fungos apresentam um tamanho superior ao das bactérias e está compreendido, em média, entre 1 e 5 μm de largura e 5 e 30 μm de comprimento (Pelczar et al, 1993).

1.4.3 SEPARAÇÃO DE MICROORGANISMOS POR MEMBRANAS

Em 1884 Charles Chamberland, responsável pelo desenvolvimento do processo de esterilização por autoclavagem, descreveu a utilização de um filtro de porcelana para remover bactérias de água para consumo humano. Hoje em dia é frequente a remoção de microrganismos da água e do ar através da técnica de separação por membranas. As membranas são, maioritariamente, utilizadas nos laboratórios e na indústria para esterilizar materiais que não podem ser submetidos a autoclavagem (Pelczar et al, 1993). No entanto, entre 1974-1976, Wallhausser (referido por Porter, 1991) escreveu alguns artigos demonstrando a passagem de bactérias através de membranas referidas até então como barreiras para microrganismos. Algumas teorias para explicar o facto começaram a surgir, nomeadamente:

- as bactérias encontradas no permeado podem ser fruto da divisão celular das bactérias retidas nos poros das membranas .

- As bactérias e alguns fungos após a reprodução têm um tamanho inferior ao seu tamanho normal. Este tamanho pode ser o suficiente para lhes permitir a passagem através da membrana.
- acima de um determinado valor de pressão os poros das membranas têm tendência a aumentar de tamanho. Assim, como o tamanho dos poros é maior pode ser suficiente para deixar passar os microrganismos.
- alguns microrganismos, com a pressão, deformam-se adquirindo uma forma que lhes permite atravessar a membrana.
- fluxos elevados podem remover os grupos químicos das membranas que lhes conferem propriedades específicas, deixando de ter capacidade para adsorver microrganismos.

1.5 - OBJECTIVOS DO TRABALHO

Na sequência das secções anteriores, o trabalho de investigação que deu origem à presente dissertação consistiu no estudo da separação por ultrafiltração/microfiltração, usando membranas poliméricas, de um óleo emulsionado (*Soluble 1612*).

Um sistema de ultrafiltração pode tratar uma ampla gama de volumes de efluentes. O sistema é facilmente automatizado e é relativamente independente das variações que possam ocorrer nas características do efluente. Obtêm-se elevados graus de depuração quando as membranas são adequadas às entidades a remover e em determinadas situações é possível reutilizar os compostos retidos e a água tratada.

Existem diversos estudos sobre a aplicação de membranas de ultrafiltração/microfiltração cerâmicas na separação de óleo emulsionado em água. As membranas cerâmicas apresentam, no entanto, como inconveniente o seu elevado custo. As membranas poliméricas têm um custo muito inferior pelo que se julgou importante estudar o seu comportamento na separação em causa. Relativamente às membranas cerâmicas, as membranas poliméricas são mais deformáveis. Quando comparadas especificamente com as membranas de alumina, verifica-se que ao contrário destas que não suportam meios alcalinos, algumas das membranas poliméricas suportam uma gama de pH mais vasta.

O esquema de trabalho idealizado consistiu na realização de uma série de ensaios, utilizando uma unidade experimental de filtração, destinados a avaliar a eficiência de diversas membranas de ultrafiltração/microfiltração poliméricas na remoção de um óleo emulsionado. Realizaram-se, também, ensaios com o objectivo de determinar a remoção de bactérias do óleo emulsionado sem quebrar a emulsão.

Foram utilizadas membranas de diferentes materiais e de diferentes massas moleculares separadas/tamanho dos poros.

Os objectivos deste trabalho poderão ser sintetizados da seguinte forma:

1. Seleccionar uma membrana de ultrafiltração polimérica capaz de remover quantitativamente o óleo emulsionado da água até se obter uma solução aquosa com qualidade suficiente para descarga em meio hídrico.

2. Estudar o fluxo de permeado e o coeficiente de rejeição de óleo em função dos seguintes parâmetros operatórios: pressão, temperatura, concentração e salinidade da solução de alimentação.
3. Interpretar os fenômenos observados à luz da teoria da polarização da concentração e colmatação assim como dos conceitos de química-física das microemulsões.
4. Avaliar as vantagens e desvantagens da utilização de membranas poliméricas relativamente às cerâmicas.
5. Estudar o grau de remoção de bactérias do efluente, através de microfiltração, sem romper a microemulsão, tendo em vista o prolongamento do seu ciclo de vida.

II - NATUREZA QUÍMICA DOS ÓLEOS DE CORTE

Neste capítulo serão salientados alguns aspectos sobre a natureza química dos óleos de corte. Estes hidrocarbonetos, como já foi referido, são um caso particular dos óleos emulsionados. Os óleos de corte são especialmente utilizados na indústria metalomecânica e constituem o objecto da separação em estudo.

Os óleos de corte nas metalomecânicas facilitam os trabalhos a elevadas velocidades e arrefecem as ferramentas, de modo a que estas conservem as suas características mecânicas. Devido à grande variedade de operações, assim como de matérias primas, existe uma grande diversidade deste tipo de produtos.

2.1 - CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE CORTE

Existem diversos tipos de classificações dos fluidos de corte, pelo que se vão apresentar as mais utilizadas pela indústria:

- Classificação ASTM (Association Standards Testing Materials Engineering) dos fluidos de corte (1967)

- i. Óleos de corte :

- 1. Inactivos

- 2. Activos

- ii. Óleos emulsionados

- iii. Fluidos químicos (sintéticos)

- Classificação estabelecida pela ASTM (Association Standards Testing Materials) D2881 em colaboração com a ASLE (Association Standard Lubrification Engineering) (1970).

- i. Grupo I : Óleos e fluidos de origem mineral
- ii. Grupo II : Emulsões aquosas e dispersões
- iii. Grupo III : Soluções químicas (soluções verdadeiras e colodais)
- iv. Lubrificantes sólidos
- v. Produtos diversos

- Classificação estabelecida pela METCOT RESEARCH (Machining Data Handbook) (1972). Esta classificação tem como base a função dos produtos nas operações mecânicas.

- i. Grupo I : Óleos para trabalhos pouco exigentes
- ii. Grupo II : Óleos para trabalhos de exigência média
- iii. Grupo III : Óleos para trabalhos sensíveis
- iv. Grupo IV : Emulsões para trabalhos pouco exigentes, uso geral
- v. Grupo V : Emulsões para trabalhos de exigência média
- vi. Grupo VI : Fluidos químicos e sintéticos, exigência baixa.
- vii. Grupo VII : Fluidos químicos e sintéticos, elevada exigência.
- viii. Grupo VIII : Produtos especiais para operações pouco exigentes.
- ix. Grupo IX : Produtos especiais para trabalhos muito exigentes.

2.2 PRINCIPAIS ASPECTOS NA FORMULAÇÃO DOS FLUIDOS DE CORTE AQUOSOS

Os fluidos de corte aquosos utilizam-se sob a forma de emulsões e de soluções, existindo uma forma intermédia denominada pseudosolução. As diferentes formas caracterizam-se pelo tamanho das partículas ao qual está associado o aspecto translúcido

ou opaco da solução (ver tabela 2.1). Na figura 2.1 apresenta-se o tamanho médio das partículas dispersas para cada uma das principais categorias de fluidos de corte.

Tabela 2.1

Aspecto do fluido de acordo com a sua categoria

CATEGORIA	DESCRIÇÃO	ASPECTO
Emulsões	Emulsões de óleo mineral em água, estabilizadas com emulsionantes.	Leitoso
Pseudo soluções	Emulsões mais finas do que as anteriores. Contêm uma maior quantidade de óleo mineral.	Translúcidas. No entanto com o uso tornam-se opacas.
Soluções	Soluções aquosas de inibidores de corrosão e outros produtos de síntese.	Transparentes.

(Adaptado de Martinez et al, 1994)

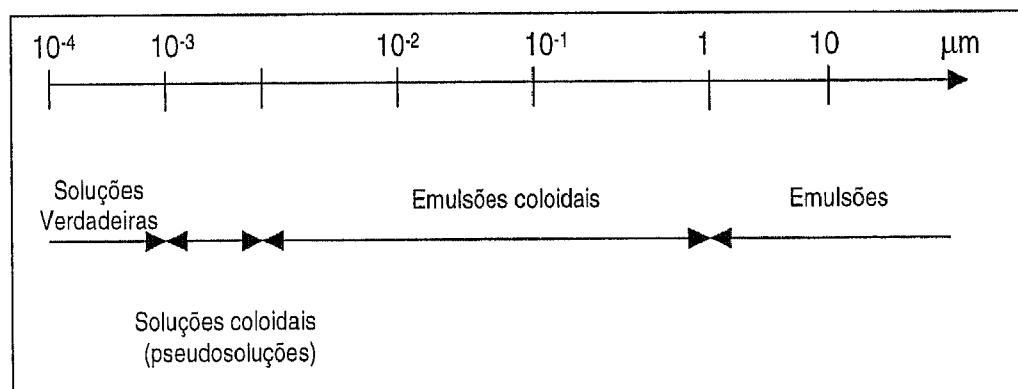


Figura 2.1 : Representação esquemática do tamanho médio das partículas dispersas nos principais tipos de fluidos de corte (adaptada de Martinez et al, 1994)

Aos óleos emulsionados, dos quais são exemplo os óleos de corte, são adicionados diversos aditivos dos quais se destacam os seguintes:

- **Emulsionantes** : Os sabões iónicos, sulfanatos e óxidos de etileno são alguns dos emulsionantes mais utilizados.

- **Inibidores de corrosão** : estes aditivos cumprem a função de protecção contra a corrosão. Os mais utilizados são : nitritos, sais de ácidos orgânicos, amidas e compostos de boro.

- **Estabilizadores e anti-espumas** : contribuem para a estabilização duradoira da emulsão, melhoram a solubilidade do óleo na água e previnem a formação de espumas. Como anti-espumas os silicones são os mais utilizados.

- **Aditivos para pressões elevadas** : alguns trabalhos de corte exigem substâncias activas especiais que formam sobre a superfície a tratar filmes por absorção ou reacção. Os mais usados são : parafinas cloradas, cloro, enxofre e compostos fosforados.

- **Biocidas** : protegem os fluidos do ataque microbiano. Os mais comuns são : isotiazolonas, triazinas, formóis, fenóis.

Relativamente aos três tipos de fluido de corte, cujas fórmulas químicas de alguns constituintes são protegidas, são usualmente designados por:

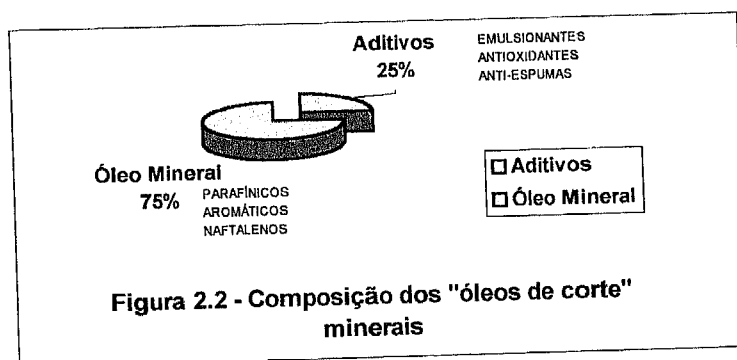
- Minerais
- Semi-sintéticos
- Sintéticos

A composição dos vários tipos de produto prende-se com as propriedades físico-químicas, durabilidade e aplicação em situações específicas.

2.2.1 - EMULSÕES DE ÓLEOS MINERAIS

As emulsões minerais têm um aspecto leitoso e são as mais antigas existentes no mercado. São constituídas por cerca de 75 - 85% de óleo mineral, constituindo os aditivos a diferença. Estes aditivos são solúveis no óleo, não sendo necessariamente em água. Os óleos de base usados na sua fabricação são de três tipos:

- parafínicos
- aromáticos
- naftalenos



Quimicamente os óleos são ésteres carboxílicos derivados de um único álcool, o glicerol, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, e são conhecidos por glicéridos.

- Os óleos de base parafínica contêm alcanos de cadeia longa ($\text{C}_{20}\text{-C}_{34}$), com um ponto de fusão bastante elevado (Morrison, Boyd, 1983).

Os óleos de corte fabricados com hidrocarbonetos parafínicos, comparativamente com os aromáticos, têm menor qualidade. São pouco humetantes, formam espumas e são muito pouco solúveis noutros compostos orgânicos, o que dificulta a adição de aditivos. Relativamente aos aromáticos, apresentam como vantagem o melhor preço e o facto de não serem tóxicos.

- Os óleos aromáticos, como o próprio nome indica, têm na sua estrutura o anel benzeno, cuja estabilidade química é conhecida.

Os óleos com origem em aromáticos têm propriedades cancerígenas ou provavelmente cancerígenas. A sua fabricação constitui actualmente cerca de 5% das emulsões do óleo de origem mineral. Julga-se que a curto prazo deixarão de ser fabricadas. A grande vantagem deste tipo de emulsões é o seu baixo preço, uma vez que apresentam piores características que as constituídas por naftalenos.

- Os óleos como base em naftalenos são caracterizados por dois anéis aromáticos com dois átomos de carbono comuns. O naftaleno é oxidado, ou reduzido mais facilmente do que o benzeno, mas somente até se formar um derivado de substituição do benzeno.

Os óleos de corte constituídos por naftalenos são os que apresentam as melhores propriedades para as operações de freza, uma vez que estes óleos são bons lubrificantes e são muito solúveis noutros compostos orgânicos, facilitando a introdução de aditivos. Este tipo de óleo tem como desvantagem o seu elevado preço.

2.2.1.1 - Aditivos

Os aditivos têm que ser obrigatoriamente solúveis no óleo em questão.

Resumidamente são três os aditivos usualmente utilizados:

- Emulsionantes - sabões, sulfonatos de sódio, etc... Antioxidantes, anticorrosivos - amidas e derivados
- Anti-espumas - sais de silicone, polimetilxilanos, álcoois secundários e terciários

O tratamento deste tipo de efluente é simplificado pela facilidade de separação da fase oleosa da aquosa, uma vez que a emulsão é bastante sensível. A fase oleosa pode ser utilizada como combustível e a fase aquosa pode ser recirculada ao processo. Os aditivos, por serem solúveis em compostos orgânicos ficam retidos na fase oleosa e diversos estudos têm demonstrado que a sua incineração não levanta qualquer tipo de problema.

2.2.2 - EMULSÕES DE ÓLEOS SEMI-SINTÉTICOS

Este tipo de emulsões veio substituir as anteriores, uma vez que se esperava que possuissem um tempo de vida superior, assim como um maior poder lubrificante. As suas

principais desvantagens são o preço e a elevada tendência para formarem espumas, devido à presença de glicóis.

O seu aspecto físico numa diluição em água é ligeiramente diferente das emulsões atrás apresentadas. O facto das emulsões de óleos semi-sintético possuírem partículas mais pequenas do que as emulsões atrás apresentadas está na origem do seu aspecto translúcido.

A composição base, tal como se apresenta na figura 2.3, é a seguinte:

- 50 % de água contendo compostos orgânicos dissolvidos como por exemplo poliglicóis de médio e elevado peso molecular.

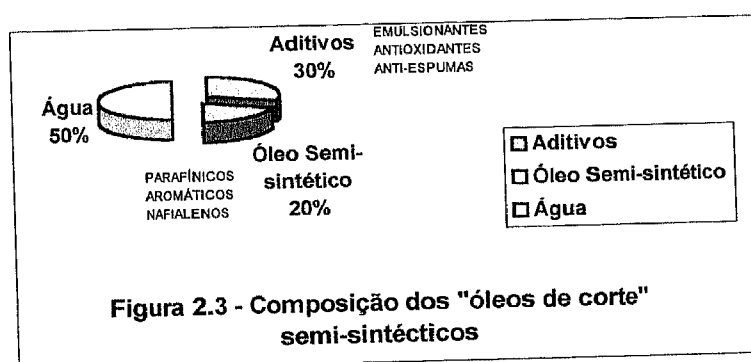
- 20 % de óleo que, como no caso anterior, podem ser naftalenos, aromáticos ou parafínicos.

- 30 % de aditivos. Na medida em que os óleos semi-sintéticos contêm água, os aditivos podem ser solúveis indistintamente em qualquer uma das duas fases. Os aditivos adicionados enquadram-se nas seguintes classes:

- Emulsionantes, basicamente glicóis
- Antioxidantes, anticorrosivos (aminas, amidas e sais inorgânicos como nitritos, boratos, etc...)
- Anti-espumas (sais de silicone, ésteres, derivados etoxilados)

O tratamento deste tipo de emulsões, com o objectivo de diminuir o seu impacto no ambiente, torna-se mais oneroso devido às seguintes dificuldades:

- Parte dos compostos orgânicos são solúveis em água e quando se procede à roptura da emulsão a fase aquosa apresenta elevados valores de CQO (carência química de oxigénio) e CBO (carência bioquímica de oxigénio)



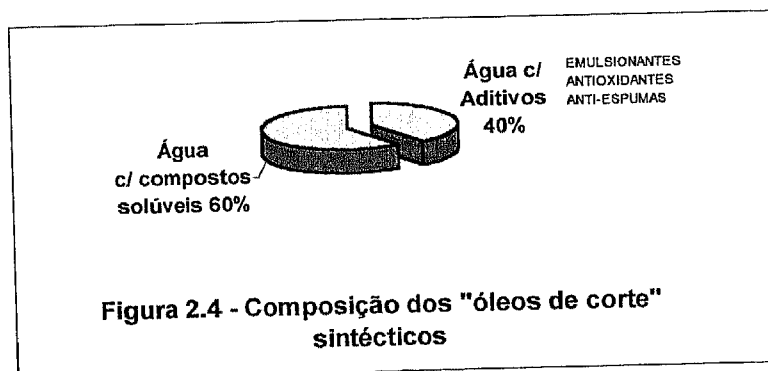
- Alguns dos sais inorgânicos são tóxicos (como é o caso dos boratos) e como são solúveis em água ficam retidos na fase aquosa.
- Contêm aditivos do tipo amina que por acção da temperatura ou alteração do pH dão origem a nitrosaminas. As nitrosaminas têm elevada toxicidade e são consideradas substâncias cancerígenas. Os fabricantes deste tipo de óleo têm procurado substituir este tipo de aditivos por outros menos prejudiciais.

2.2.3 - "EMULSÕES" DE ÓLEOS SINTÉTICOS

As "emulsões" de óleos sintéticos, na realidade, não contém óleo e o seu poder lubrificante é diminuto. Utilizam-se em processos em que é necessária uma boa refrigeração não oxidante.

Os principais componentes deste tipo de emulsões, tal como mostra a figura 2.4, são os seguintes:

- 60 % de compostos solúveis em água (poliglicóis de elevado peso molecular)
- 40 % de aditivos solúveis em água (aminas, nitritos, boratos, etc...)



Ou seja, ao chamar-se vulgarmente emulsões aos "óleos de corte" sintéticos comete-se um erro, uma vez que se obtém uma solução mas não uma emulsão.

O tratamento deste tipo de "emulsões" não é fácil devido aos seguintes problemas:

- Uma vez que não se forma uma emulsão não é possível efectuar a rotura de fases que facilitaria a remoção dos contaminantes.
- A maioria dos componentes estão classificados como tóxicos e a sua separação é apenas possível utilizando processos como evaporação ou destilação (Carreño, Ipiñazar, 1997).

2.3 - PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS EMULSÕES

O termo microemulsão foi aplicado em 1958 para descrever uma classe específica de sistemas coloidais. Quando dois líquidos imiscíveis são misturados acabam por se separar em duas fases. No entanto se adicionarmos um tensioactivo, vulgarmente designado por agente emulsificante, e homogeneizarmos, o óleo dispersa-se na água obtendo-se uma emulsão.

A formação de micelas é a propriedade dos tensioactivos que permite a formação das microemulsões de óleo.

Os agentes tensioactivos são moléculas anfipáticas, ou seja, têm extremidades polares e apolares e geralmente são suficientemente grandes para que cada extremidade apresente um comportamento próprio relativamente à solubilidade em diversos solventes (Morrison et al, 1990).

Estas moléculas são capazes de reduzir significativamente a energia livre adicional que a presença da interface introduz num sistema bifásico.

Preferencialmente acima de uma determinada concentração, concentração micelar crítica (CMC), e quando a interface com o ar se encontra saturada,, formam-se agregados de moléculas os quais se designam por micelas. As micelas são agregados nos quais as partes hidrófobas das moléculas formam um núcleo ficando as partes hidrófilas em contacto com a água. Os hidrocarbonetos e outros compostos não polares são incorporados no interior das micelas, conforme ilustra a figura 2.5 - a.

No caso de uma microemulsão na qual a fase contínua é o óleo formam-se micelas invertidas conforme ilustra a figura 2.5 - b.

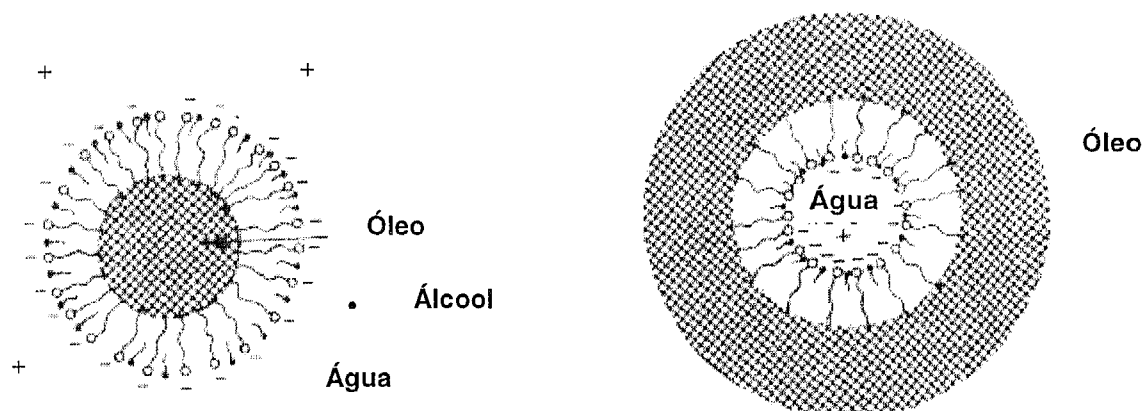


Figura 2.5 a e b- Representação de um sistema contínuo água/óleo e óleo/água (adaptada de Rajagolan, 1997)

Quando uma solução contém micelas com um diâmetro superior a 4 ou 5nm, passa a ser designada por microemulsão.

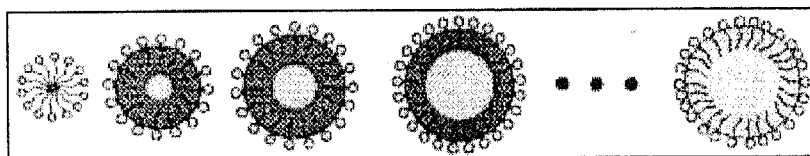


Figura 2.6 - Processo de formação de uma gota de óleo emulsionado (adaptada de Rajagolan, 1997)

Existem diversas variáveis neste processo : a natureza dos componentes, a sua proporção, o processo de mistura, a temperatura entre outras (Rajagolan, 1997).

Considerando misturas com uma baixa percentagem de tensioactivos aniónicos, igual volume de óleo e de sal e um álcool de cadeia curta, usualmente designado por co-tensioactivo e variando a percentagem de sal verifica-se o seguinte (Rajagolan, 1997):

- A baixas concentrações de sal, uma emulsão óleo/água coexiste com óleo puro.
- Com o aumento da concentração de sal, a repulsão entre os grupos carregados diminui, aumentando a solubilização do óleo e o tamanho das gotas da microemulsão. Com elevadas concentrações de sal, a situação inverte-se.

2.4 - TENDÊNCIAS DE MERCADO

O mercado de lubrificantes solúveis em água e mais concretamente dos "óleos de corte" é muito dependente das medidas dos organismos oficiais, com o intuito de promoverem a melhoria da segurança, higiene e ambiente. Ao contrário de outro tipo de lubrificantes, como aqueles que se encontram no interior das máquinas, os óleos de corte estão em contacto com a atmosfera e mesmo com os operadores.

Na Europa, a CONCAWE (Conservation of Clear Air and Water, Europe) tem realizado diversos estudos sobre os efeitos destes produtos na saúde humana. Como consequência destes estudos reduziu-se o nível de aromáticos, dada a relação existente entre estes e o cancro da pele. Está actualmente em estudo o efeito do teor de PNA (aromáticos polinucleares) e de PCA (aromáticos policíclicos) sobre a saúde humana. Está em vias de ser proibida a utilização de hidrocarbonetos clorados como aditivos para trabalhos a elevadas pressões. O uso de nitrito de sódio como inibidor de corrosão tem vindo a diminuir. A supressão dos fenóis como biocidas tem também vindo a acontecer.

A eliminação dos fenóis na formulação destes produtos e a necessidade de os tornar biodegradáveis resulta numa menor estabilidade da emulsão.

A nova legislação Europeia restringe a utilização de metais pesados como o zinco, boro, cobre, etc... nos fluidos de corte, com o objectivo de facilitar o sua posterior eliminação.

As tendências de mercado são as seguintes (Martinez et al,1994):

i. Aumento da proporção de fluidos de corte aquosos nos processos de mecanização. Em 1980 utilizavam-se 38 % de fluidos aquosos: em 1990 este número passou para 58%, prevendo-se que no ano 2000 atinja 68 %.O crescimento é lento mas constante.

ii. Para diminuir os problemas da eliminação dos resíduos oleosos na composição dos "óleos de corte" deixarão, de existir compostos clorados e aditivos hidrossolúveis. Os aditivos passarão a ser na sua totalidade biodegradáveis.

iii. As normas OSHA exigem desde 1985 que nos EUA todos os produtos contendo um teor de parafinas superior a 1% sejam obrigados a conter na sua etiquetagem um aviso que informe que o produto é potencialmente cancerígeno.

iv. Na Europa a tendência é seguir, no caso do boro, a legislação americana que permite um teor de boro nos efluentes de 2 ppm.

v. Existe uma tendência para eliminar a utilização de nitrito de sódio, formaldeído e fenóis.

vi. Do ponto de vista biológico o objectivo não é obter fluidos estéreis mas sim com um número de germens entre 10^3 a 10^6 germens /ml.

2.5 - FACTORES CONDICIONANTES DO SISTEMA DE TRATAMENTO

Para efectuar o tratamento dos "óleos de corte" é necessário ter em conta os seguintes condicionantes:

i. As emulsões submetidas a determinadas condições, como sejam operação em circuito fechado durante um período mais ou menos alargado sujeitas a elevadas temperaturas, podem sofrer alterações das suas propriedades físico-químicas.

A destruição dos agentes emulsionantes provoca o aparecimento de óleo livre.

A decomposição dos compostos amida e amina durante o processo de mecanização origina sais amónia livres.

ii. Nos processos em que se utiliza óleos de corte, geram-se partículas metálicas cujas dimensões podem variar entre alguns micro e dezenas de milímetro, podendo algumas das partículas permanecer em suspensão na emulsão, contaminando-a.

iii. Nas metalomecânicas é vulgar o uso de solventes como forma de limpar peças e máquinas. Estes solventes constituem um problema ambiental grave, na medida em que os mais utilizados são compostos organoclorados (tricloroetileno, percloroetileno,

tricloroetano, etc...) que em determinadas condições dão origem a substâncias perigosas, devido ao seu poder cancerígeno - as cloroaminas.

A existência destes poluentes não só dificulta o processo de tratamento, na medida em que ao se seleccionar um processo com membranas é obrigatório considerar este factor na selecção da membrana, como fará ainda com que o resíduo final tenha uma toxicidade elevada, impondo um processo de incineração mais complexo.

iv. As peças a trabalhar podem estar impregnadas por óleo de máquinas o que implicará o seu arrasto para a emulsão.

v. É usual o armazenamento de vários tipos de óleos usados num mesmo contentor, o que dificulta a classificação do resíduo.

III - SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

3.1 - GENERALIDADES

Neste capítulo serão focados alguns dos processos da separação por membrana. Os mecanismos subjacentes à separação por membrana serão explicados após uma breve introdução aos conceitos básicos desta tecnologia. No fim deste capítulo serão referidos os diversos tipos de membrana existentes no mercado.

A osmose inversa, a nanofiltração, a ultrafiltração e a microfiltração tangencial podem ser definidas como processos de separação em fase líquida por permeação selectiva através de membranas conduzidos por acção de um gradiente de pressão.

Numa primeira aproximação pode considerar-se estes processos como sendo de filtração em meio líquido, utilizando membranas com poros que diminuem progressivamente quando se passa da microfiltração para a ultrafiltração seguida da nanofiltração e por fim à osmose inversa (ver figura 3.1). Note-se que no caso da osmose inversa trata-se de uma membrana microporosa densa em que a selectividade resulta de um mecanismo solução-difusão.

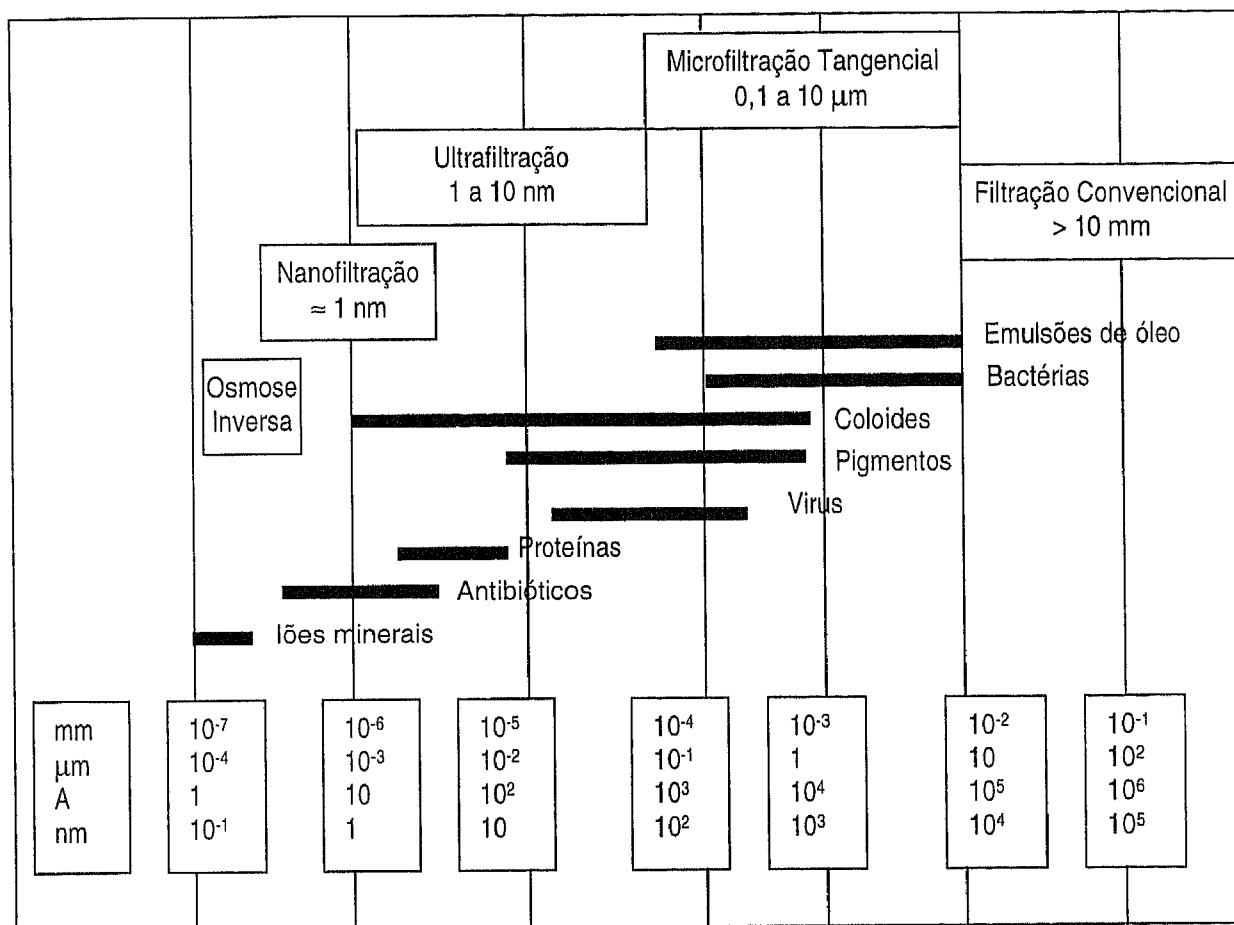


Figura 3.1 - Processos de Separação por Membrana em função do tamanho das partículas (adaptado Maurel, 1995)

3.1.1 - OSMOSE INVERSA

A osmose inversa utiliza membranas densas, membranas assimétricas ou compósitas, que deixam passar o solvente (na maior parte dos casos água) e retêm todos os sais.

Este processo é utilizado, nomeadamente, nas seguintes aplicações:

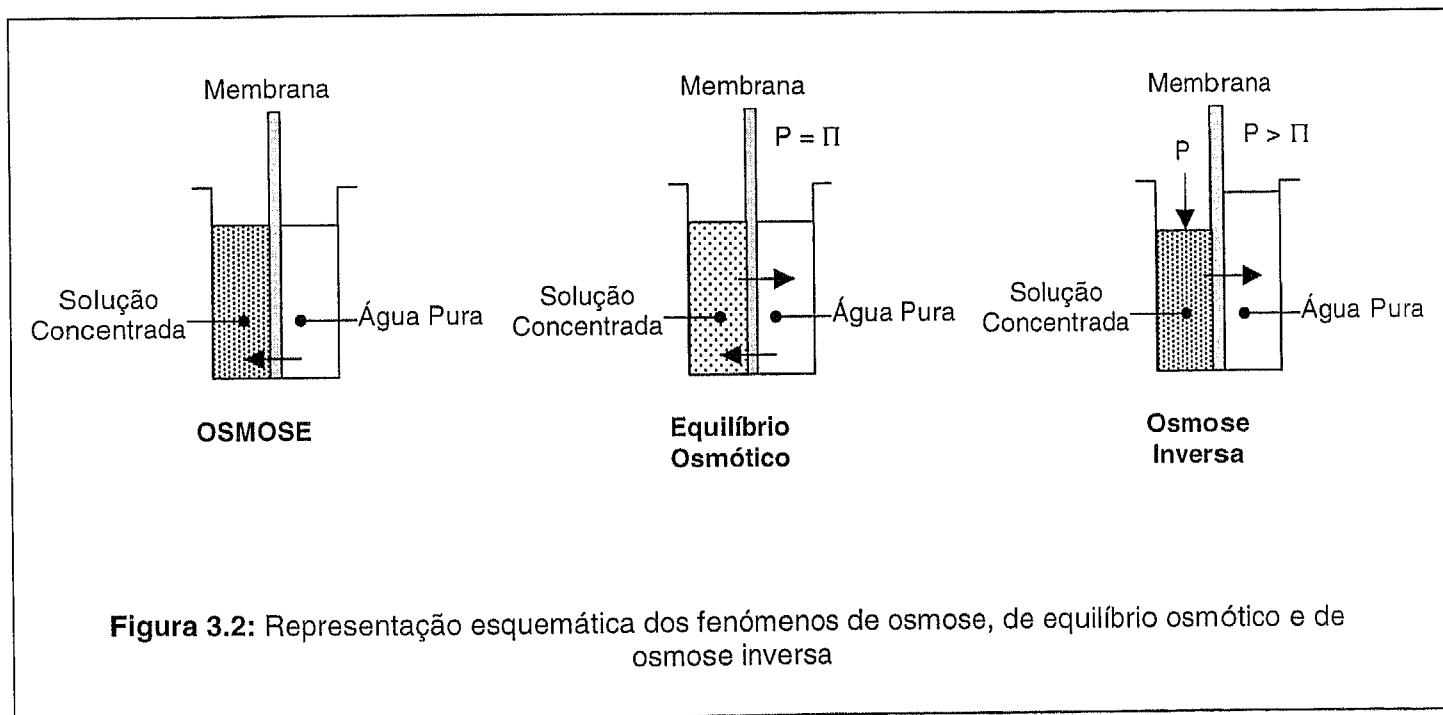
- dessalinização de água do mar
- desidratação de sumos de frutas
- desidratação de produtos lácteos

Os princípios de separação baseiam-se no mecanismo de solução-difusão.

O gradiente de pressão normalmente usado situa-se entre 30 e 80 bar (Maurel, 1995).

3.1.1.1 - Pressão Osmótica

No fenómeno de osmose dá-se a transferência das espécies através da membrana por acção do gradiente de concentração, ou seja, a passagem do solvente de um para o outro lado da membrana. Considere-se um sistema com dois compartimentos separados por uma membrana semipermeável, contendo duas soluções com concentrações diferentes (ver figura 3.2). O fluxo de solvente vai traduzir-se no sentido da solução mais concentrada para a mais diluída até se atingir a pressão de equilíbrio. Esta pressão de equilíbrio designa-se por pressão osmótica. Na osmose inversa aplica-se um gradiente de pressão que obriga a condução do solvente da solução mais diluída para a mais concentrada, conforme ilustra a figura 3.2.



3.1.2 - NANOFILTRAÇÃO

Nanofiltração é um termo utilizado para designar uma técnica recente de separação por membranas que se situa entre a ultrafiltração e a osmose inversa. Esta designação advém do facto deste processo permitir separar componentes de uma mistura com um tamanho superior a ≈ 1 nm (Maurel, 1995). O princípio de separação baseia-se nos mecanismos de peneiração, solução-difusão e exclusão de Donnan. A diferença de pressão habitualmente imposta entre a alimentação e o permeado varia entre 10 e 40 bar (Maurel, 1995).

Os sais iónicos monovalentes e os compostos orgânicos não iónicos de massa molecular inferior a 300 g/mol são pouco retidos pelas membranas de nanofiltração. Os sais iónicos polivalentes (cálcio, magnésio, alumínio, sulfatos....) e os compostos orgânicos de massa molecular superior a 300 g/mol são, ao contrário, retidos.

Os mecanismos subjacentes à nanofiltração são intermédios entre os da osmose inversa e os da ultrafiltração. As aplicações da nanofiltração são diversas e podem salientar-se as seguintes:

- desmineralização selectiva (diminuir a dureza das águas)
- concentração de substâncias orgânicas de baixa massa molecular (antibióticos)
- separação de tensioactivos de soluções aquosas.

A nanofiltração tem como vantagens relativamente à osmose inversa o facto de operar a pressões inferiores com custos energéticos menores e ainda de possibilitar para condições idênticas caudais superiores.

3.1.3 - ULTRAFILTRAÇÃO

Esta técnica utiliza membranas microporosas em que o diâmetro dos poros está compreendido entre 1 e 100 nm (Maurel, 1995). Estas membranas deixam passar pequenas moléculas (água e sais) e retêm moléculas de massa molecular elevada como polímeros, proteínas e colóides.

Nas membranas de microfiltração e de ultrafiltração a rejeição é determinada principalmente, pelo tamanho e forma das partículas a reter relativamente aos poros da membrana (Mulder, 1991). Existe, no entanto, uma grande diferença entre os dois tipos de membrana. Na ultrafiltração a estrutura assimétrica da membrana faz com que a resistência hidrodinâmica seja determinada, maioritariamente, por uma pequena fracção da espessura de toda a membrana; na microfiltração, a espessura total da membrana contribui para a resistência hidrodinâmica.

Fenómenos como a polarização da concentração e a colmatação das membranas desempenham um papel importante nesta técnica de separação. Nas secções 5.1 e 5.2 serão estudados estes dois fenómenos.

A permeabilidade das membranas de ultrafiltração situa-se na gama de $5-500 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-1}$ e a pressão habitualmente imposta entre a alimentação e o permeado varia entre 2 e 10 bar (Maurel, 1995).

Actualmente, as membranas comercializadas são de dois tipos:

1. Poliméricas, como por exemplo:

- polissulfonas- têm normalmente um longo período de vida
- poliacrilonitrilo
- materiais celulósicos - acetato e triacetato de celulose - são o material mais antigo utilizado no fabrico deste tipo de membranas. Apresentam a vantagem de não interaccionar com determinadas substâncias químicas como as proteínas e são biodegradáveis.
- Poliamidas - apresentam elevado poder molhante

2. Cerâmicas, como por exemplo:

- alumina
- zircónio

As membranas de ultrafiltração são frequentemente usadas como subcamadas nas membranas de nanofiltração, osmose inversa, permeação gasosa e pervaporação, conferindo a estas últimas resistência mecânica sem acrescentar uma resistência significativa ao transporte de massa.

A ultrafiltração tem sido utilizada para recuperação de soro de leite, concentração de leite, queijo e produtos de ovos, clarificação de sumos de frutas e de bebidas alcoólicas, recuperação de tintas quando se utiliza electrodeposição nas indústrias química e mecânica e ainda na recuperação e remoção de óleos e gorduras. Entre 1986 e 1996 o mercado de sistemas de ultrafiltração aumentou 14% (Caetano et al, 1995)

3.1.4 - MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL

A microfiltração tangencial pode ser definida como um processo de separação sólido-líquido. O diâmetro dos poros das membranas de microfiltração está compreendido entre 0,1 e 10 μm . A

diferença de pressão habitualmente imposta entre a alimentação e o permeado varia entre 0,2 e 2 bar (Maurel, 1995). Este processo permite a retenção de partículas em suspensão, de bactérias e indirectamente de coloides, e de certas partículas iónicas após terem sofrido um processo de complexação, precipitação ou floculação.

Do ponto de vista teórico poder-se-á dizer que a ultrafiltração funciona numa fase líquida homogénea e a microfiltração tem como objectivo a separação de sólidos de líquidos. Do ponto de vista tecnológico as duas técnicas completam-se. A minimização dos fenómenos de colmatação é um exemplo da aplicação em conjunto da microfiltração e da ultrafiltração

3.1.5 - DEFINIÇÕES

Conforme foi mencionado no início deste capítulo, serão introduzidos nesta secção alguns conceitos básicos para auxiliar a compreensão dos processos de separação por membranas. Serão referidos os conceitos de escoamento tangencial, taxa de filtração e selectividade.

3.1.5.1 - ESCOAMENTO TANGENCIAL E TAXA DE FILTRAÇÃO

Nas tecnologias de separação por membrana já referidas, o processo de separação é contínuo e tangencial, conforme esquematizado na figura 3.3. A microfiltração pode também realizar-se do modo convencional ou seja, a suspensão a tratar flui perpendicularmente ao meio filtrante: a matéria acumula-se na membrana produzindo o chamado bolo.

Nos casos dos processos de separação por membranas já referidos, a solução a tratar (Q_0) divide-se em duas correntes com diferentes concentrações:

- o permeado (Q_p): fracção da corrente de alimentação que atravessa a membrana
- o retido (Q_r) : fracção da corrente de alimentação que não atravessa a membrana

A taxa de filtração ou permeabilidade (Y) pode ser definida da seguinte forma :

$$Y = \frac{Q_p}{Q_0} \quad (3.1)$$

O fluxo tangencial tem como objectivo evitar a acumulação, das espécies retidas, sobre a membrana. Segundo Maurel, 1995, para um módulo tubular de ultrafiltração convencional, de 6 mm

de diâmetro interior e 1 200 mm de comprimento, os fabricantes aconselham que se use uma razão entre o caudal de entrada e o caudal de permeado entre 100 a 500.

3.1.5.2 - SELECTIVIDADE

A selectividade pode ser definida como a taxa de rejeição das espécies pela membrana, ou seja

$$TR = \frac{C_0 - C_p}{C_0} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (3.2)$$

sendo:

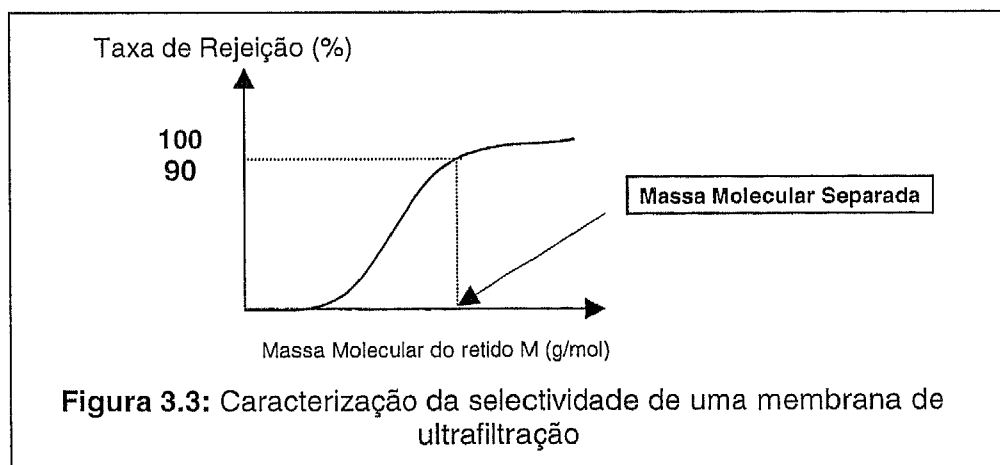
C_0 - concentração da espécie na alimentação

C_p - concentração da espécie no permeado

i. Na osmose inversa o soluto de referência é normalmente o cloreto de sódio isto porque a dessalinização da água do mar é uma das aplicações por excelência deste tipo de processo de membrana. Na osmose inversa as espécies químicas de igual tamanho podem ter, nas mesmas condições de operação, taxas de rejeição diferentes

ii. Na ultrafiltração o desempenho da membrana é caracterizada pela massa molecular separada, que pode ser definido como sendo a massa molecular correspondente à retenção de 90 % de uma determinada macromolécula (ver figura 3.3). Esta noção é específica da ultrafiltração.

iii. Na microfiltração a selectividade é normalmente caracterizada pelo diâmetro dos poros.



3.2 - MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Existem diversas teorias para explicar o processo de transferência de matéria, através de membranas semi-permeáveis e para explicar o mecanismo de selectividade das membranas. Os modelos mais conhecidos são os seguintes:

- **Peneiração**
- **Sorção-difusão**

3.2.1 - MECANISMO DE PENEIRAÇÃO

Esta teoria é a mais antiga e a mais simples e consiste em considerar as membranas como um meio poroso constituído por múltiplos capilares; neste caso a selectividade e a permeabilidade podem ser determinadas a partir do diâmetro dos poros, do número de poros e da curva de distribuição destes. Este mecanismo aplica-se à ultrafiltração e à microfiltração, por este motivo será descrito mais pormenorizadamente.

3.2.1.1 - Fluxo de Solvente

O fluxo de solvente que atravessa a membrana pode ser determinado através da **Equação de Poiseuille**.

$$J_1 = \frac{\pi d^4 N \Delta P}{128 \mu z} \quad (3.3)$$

com

J_1 - Caudal de solvente por unidade de superfície ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

d - diâmetro de poro (m)

μ - viscosidade dinâmica do solvente (Pa.s)

ΔP - diferença de pressão (Pa)

Z - espessura efectiva da membrana (m)

N - número de poros por unidade de superfície (m^{-2})

O número de poros por unidade de superfície pode ser determinado pela seguinte relação:

$$N = \frac{4\varepsilon}{\pi d^2 \tau} \quad (3.4)$$

Com

ε - porosidade da membrana (igual à razão entre o volume total de poros da membrana e o seu volume aparente)

τ - tortuosidade (igual à razão entre o comprimento médio dos poros e a espessura da membrana)

Assim

$$J_1 = \frac{\varepsilon d^2}{32\mu\tau} \frac{\Delta P}{z} \quad (3.5)$$

3.2.1.2 Selectividade das Membranas

Uma membrana de ultrafiltração é caracterizada, do ponto de vista da selectividade, por uma curva de retenção $\text{Taxa Retenção} = f(\text{Massa Molecular})$.

A posição e altura da curva de retenção dependem de determinadas características da membrana tais como: homogeneidade da distribuição do diâmetro dos poros, variáveis externas, como velocidade circulação, e pressão de funcionamento.

Pode considerar-se que a selectividade das membranas, como as de ultrafiltração e as de microfiltração resultam de um efeito de "peneiro", ou seja, discriminação em função do tamanho da espécie a reter.

A tabela 3.1 apresenta, a título de exemplo, as dimensões de algumas partículas, moléculas e iões.

Tabela 3.1

Dimensões de partículas, moléculas e iões (adaptada de Maurel, 1995)

ESPÉCIES	MASSA MOLECULAR	DIMENSÕES nm
Água	18	0,2
Iões Minerais	10 a 100	0,2 a 0,4
Moléculas orgânicas	30 a 500	0,2 a 0,8
Antibióticos correntes	300 a 1 000	0,6 a 1,2
Enzimas	10^4 a 10^5	2 a 5
Proteínas e polissacarídeos	10^4 a 10^6	2 a 10
Vírus	-	30 a 300
Coloides	-	100 a 1 000
Emulsões de Óleo	-	100 a 10 000
Bactérias	-	300 a 10 000
Leveduras	-	10^3 a 10 000
Sólidos em suspensão	-	10^4 a 100 000

A equação de Stokes pode ser utilizada como uma aproximação para calcular o diâmetro da espécie a reter a partir da sua massa molecular.

$$d_s = 0,076M^{0,4} \quad (3.6)$$

d_s - Diâmetro de Stokes (nm)

M - Massa molecular (g/mol)

O efeito de peneiro ajusta-se ao de exclusão estérica que se traduz na impossibilidade de uma molécula se aproximar das paredes dos poros com diâmetro inferior ao seu tamanho.

A equação de Ferry traduz este efeito

$$TR = \left[1 - (1 - \Phi^2)\right]^2 \quad (3.7)$$

Com $\phi = d_s/d$ d = diâmetro do poro

Assim para uma molécula com $\phi = 0,7$ a taxa de retenção é igual a 83%.

A separação de duas espécies com uma razão de massas molecular ($M1/M2$) muito inferior a 10 dificulta o seu fraccionamento (Maurel, 1995)

3.2.1.3 Influência da pressão sobre a selectividade das membranas de ultrafiltração

Quando a selectividade é determinada unicamente pela dimensão dos poros da membrana, a taxa de rejeição deverá ser independente da pressão utilizada. No entanto para certas membranas microporosas a taxa de rejeição diminui à medida que a pressão aumenta. Este fenómeno é explicado pelo facto de que quando se aumenta a pressão a membrana ou/e as moléculas do soluto poderem sofrer deformações. Com o aumento da pressão os poros da membrana podem aumentar de tamanho ou/e as moléculas do soluto podem adquirir uma geometria que lhes permita passar através de poros de menores dimensões.

3.2.2 MECANISMO DO TIPO SORÇÃO-DIFUSÃO

Este modelo consiste em considerar a transferência de solvente e de soluto por sorção-difusão: todas as espécies moleculares (solvente e soluto) adsorvem, difundem-se na membrana e desorvem sob a acção de um gradiente de concentração e de pressão. É o caso da osmose inversa.

3.2.2.1 - Fluxo de solvente e de soluto

O fluxo J_i ($\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) da espécie i considerando as seguintes hipóteses:

- a diferença de concentração da água através da membrana é desprezável
- o coeficiente de difusão é independente da concentração
- as propriedades da membrana são independentes da pressão

Pode ser traduzido da seguinte forma:

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RTz} V_i (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3.8)$$

D_i - coeficiente de difusão do componente i na membrana ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C_i - concentração do componente i na membrana (kg.m^{-3})

z - espessura efectiva da membrana (m)

ΔP - diferença de pressão entre os dois lados da membrana (Pa)

$\Delta \Pi$ - diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana (Pa)

A transferência de massa por unidade de superfície da membrana é caracterizada por duas constantes. A permeabilidade da membrana ao solvente (A) e a permeabilidade da membrana ao soluto (B). Estas constantes podem ser traduzidas da seguinte forma:

$$J_1 = A (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (3.9)$$

$$J_2 = B \Delta C_2 \quad (3.10)$$

Geralmente a permeabilidade A ao solvente é dada em $\text{m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ou mais correntemente em $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e consequentemente o fluxo J_1 vem em $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou em $\text{L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

3.2.2.2 - Influência da pressão sobre a taxa de rejeição

Para uma membrana cujo mecanismo de transferência de massa é do tipo difusional, o fluxo do solvente é directamente proporcional à pressão *eficaz* ($\Delta P - \Delta \Pi$), enquanto que o fluxo de soluto é independente. Neste caso, a Taxa de Rejeição de uma membrana aumenta com o aumento da pressão eficaz e tende para 1 quando a pressão eficaz tende para infinito. A experiência demonstrou que tal não corresponde exactamente à realidade uma vez que com o aumento da pressão a transferência de soluto também aumenta. Ou seja quando a pressão tende para infinito a taxa de rejeição não tende para 1 mas sim para um valor assintótico inferior à unidade (Mulder, 1991).

3.2.2.3 - Influência da Pressão Sobre o Fluxo de Solvente

A relação (3.11) indica que o fluxo de solvente varia linearmente em função da pressão eficaz. Tal também não corresponde exactamente à realidade devido a fenómenos como:

- Polarização da concentração
- Compactação das membranas

3.3 - POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

3.3.1 - NATUREZA DO FENÓMENO

Como já foi referido, os processos de separação por membranas baseiam-se no facto de diferentes compostos terem diferentes velocidades de permeação através da membrana. Portanto, é natural que os compostos menos permeáveis se acumulem junto à membrana, de forma a que a sua concentração aqui seja superior à sua concentração no seio da solução. Em estado estacionário, a quantidade de retido transportado por convecção/difusão para a membrana é igual á soma da quantidade conduzida para o seio da corrente de alimentação com aquela que atravessa a membrana. Este fenómeno designa-se por **polarização da concentração**. A figura 3.4 mostra esquematicamente o fenómeno.

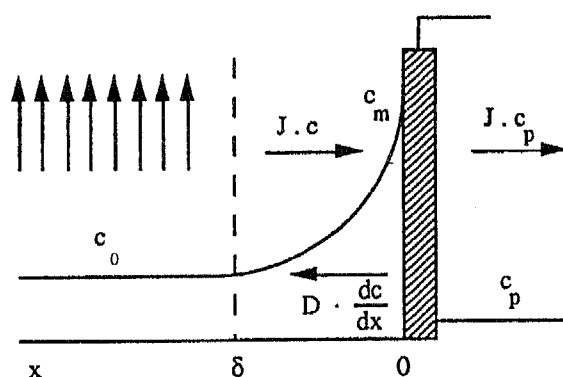


Figura 3.4 - Representação esquemática do fenómeno de polarização da concentração (adaptada Mulder, 1991)

Sendo C_m a concentração de soluto na camada de polarização e C_0 a concentração de soluto no seio da solução, o factor de polarização é definido da seguinte forma:

$$\gamma = C_m/C_0 \quad (3.11)$$

A polarização é um fenómeno reversível que desaparece quando o gradiente de transferência de massa é anulado.

As consequências da polarização são as seguintes:

- **Diminuição do fluxo de permeado**

O aumento da concentração junto à membrana traduz-se no aumento da pressão osmótica Π da solução e na diminuição da pressão eficaz ($\Delta P - \Delta \Pi$). O fluxo de permeado é directamente proporcional à pressão eficaz, motivo pelo qual diminui. A osmose inversa é particularmente sensível a este fenómeno.

A diminuição do fluxo é também um reflexo da resistência suplementar constituída pelo filme de polarização da concentração.

- **Variação da selectividade**

O aumento da concentração junto da membrana desempenha o papel de uma segunda membrana podendo alterar a selectividade.

- **Formação de uma camada gel**

Quando a concentração C_m atinge determinados valores desenvolvem-se fenómenos secundários.

Para clarificar o texto a figura 3.5 apresentam-se as resistências ao fluxo através da membrana constituídas pelos poros da membrana, pelo filme de adsorção, pela camada gel, pelo filme de polarização da concentração e pela própria membrana.

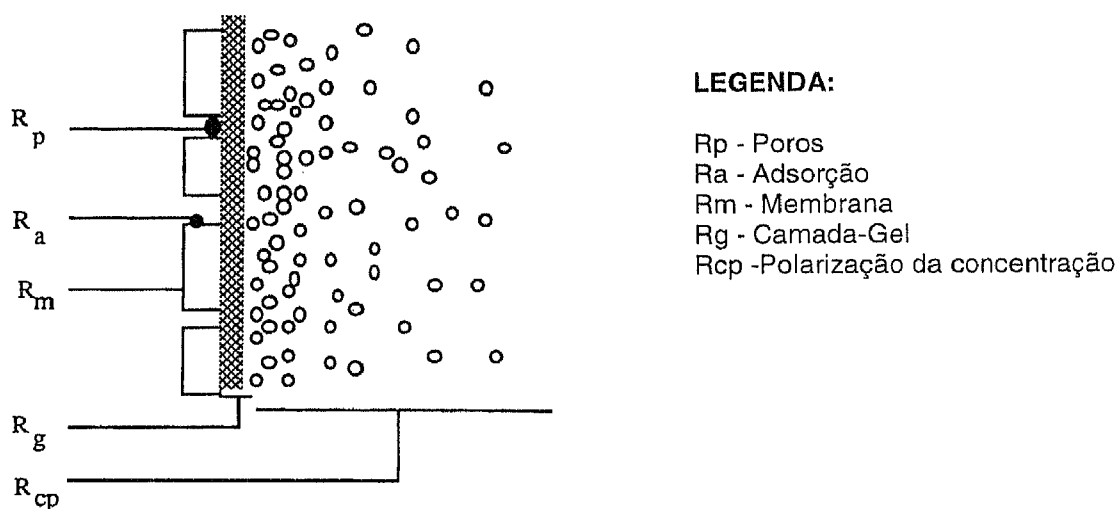


FIGURA 3.5- Representação esquemática das diversas resistências ao fluxo através da membrana (Mulder, 1991)

3.3.2 MODELIZAÇÃO DA POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO: TEORIA DO FILME

A concentração de uma espécie na vizinhança da membrana aumenta até que se estabeleça um equilíbrio entre o fluxo que atravessa a membrana sob a acção do gradiente de pressão e o fluxo inverso sob a acção do gradiente de concentração entre a camada de polarização e o seio da solução.

Assim, em regime estacionário pode escrever-se:

$$\text{Fluxo Mássico por Convecção} - \text{Fluxo Mássico por Difusão} = \text{Fluxo Mássico Transferido através da Membrana} \quad (3.12)$$

$$J_1 C(x) - D_2 \frac{dC}{dx} = J_1 C_p \quad (3.13)$$

onde

x - cordenada perpendicular à superfície da membrana (m)

C(x) - concentração do soluto na camada limite à cota x (kg/m³)

D₂ - coeficiente de difusão do soluto na interface membrana-solução (m²/s)

A teoria do filme supõe que existe uma camada limite de polarização de espessura ϕ junto à membrana.

A integração da equação precedente permite determinar, em regime permanente, o fluxo de permeado:

$$J_1(C(x) - C_p) = D_2 \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (3.14)$$

$$J_1 \int_0^\delta dx = D_2 \int_{C_m}^{C_p} \frac{dc}{C - C_p} \quad (3.15)$$

As condições fronteira são:

$C = C_m$ para $x=0$ e $C = C_0$ para $x=\delta$

C_0, C_p, C_m designam as concentrações de soluto respectivamente na solução, no permeado e na membrana

Assim :

$$J_1 = \frac{D_2}{\delta} \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = K \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \quad (3.16)$$

onde

$K = D_2/\delta$ é o coeficiente de transferência do soluto

O coeficiente de transferência de massa, normalmente representado por K , depende das propriedades físico-químicas da solução (viscosidade, coeficiente de difusão...) e das propriedades hidrodinâmicas do sistema.

3.3.2.1 - Regime Turbulento

O coeficiente K é utilizado empiricamente no cálculo de diversos parâmetros hidrodinâmicos do sistema:

$$\frac{Kd_h}{D_2} = S_h = a_1 (Re)^{a_2} 2(S_c)^{a_3} \quad (3.17)$$

Com

$$Sh - \text{número de Sherwood} = \frac{Kd_h}{D_2} \quad (3.18)$$

$$Re - \text{número de Reynolds} = \frac{d_h U \rho}{\mu} \quad (3.19)$$

$$\frac{\mu}{\rho D_2} \quad (3.20)$$

Sc - número de Schmidt =

d_h (m) - diâmetro hidráulico

U (m/s) - velocidade do fluido

ρ (kg/m³) - massa volúmica

μ (Pa.s) - viscosidade dinâmica

a_1, a_2, a_3 - coeficientes determinados experimentalmente

Numa primeira aproximação pode utilizar-se, em regime turbulento ($Re < 4\,000$), a relação de Chilton e Collburn :

$$\frac{Kd_h}{D_2} = S_h = 0,023 (Re)^{0,80} (S_c)^{0,33} \quad (3.21)$$

3.3.2.2 - Regime Laminar

O coeficiente de transferência de massa do soluto pode ser determinado supondo que o perfil da velocidade é parabólico e estável no sistema e que o perfil de concentração evolui na direcção perpendicular à membrana.

$$\frac{Kd_h}{D_2} = S_h = a_1 \left(Re \frac{d_h}{L} \right)^{a_2} (S_c)^{a_3} \quad (3.22)$$

L - distância percorrida pelo líquido até ao interior do módulo

Numa primeira aproximação pode utilizar-se, em regime laminar ($Re > 4\,000$), a relação de Bird et al, 1960 :

$$\frac{Kd_h}{D_2} = S_h = 1,86 \left(\text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{0,33} (S_c)^{0,33} \quad (3.23)$$

Comparando as equações para de terminação do coeficiente de transferência de massa em regime turbulento com as de regime laminar constata-se que nos dois casos o coeficiente aumenta com o número de Reynolds. A forma como varia em cada um dos regimes pode ser traduzida da seguinte forma (Maurel, 1995):

$$\text{Regime Laminar : } \log K = \text{Constante} + 0,33 \log \text{Re} \quad (3.24)$$

$$\text{Regime Turbulento : } \log K = \text{Constante} + 0,80 \log \text{Re} \quad (3.25)$$

3.3.2.3 Formação da Camada Gel

Na ultrafiltração a concentração de macromoléculas junto à membrana pode atingir a concentração gel, formando-se um filme designado por camada gel (C_g). Se se considerar que a concentração da espécie no permeado é nula o cálculo do fluxo de permeado vem:

$$J_{lim} = K \ln (C_f/C_0) \quad (3.26)$$

assumindo as seguintes hipóteses (Maurel,1995):

- J_{lim} é independente das características da membrana e da pressão, é inversamente proporcional ao logaritmo do teor mássico do soluto na solução, tende para 0 quando a concentração se iguala à concentração gel e é directamente proporcional ao coeficiente de transferência de massa K .

3.3.2.4 Determinação da Concentração de Polarização

A determinação experimental da concentração de polarização pode ser realizada a partir da teoria de filme. Sabendo que a taxa de rejeição das espécies real (TR_{real}) e a taxa de rejeição observada (TR_{obs}) podem expressar-se da seguinte forma:

$$TR_{real} = 1 - C_p/C_m \quad (3.27) \quad \text{e} \quad TR_{obs} = 1 - C_p/C_0 \quad (3.28)$$

e que

$$\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = \exp(J_1 / K) \quad (3.29)$$

Pode escrever-se

$$\ln((1 - TR_{obs}) / (TR_{obs})) = \ln((1 - TR_{real}) / (TR_{real})) + (J_1 / K) \quad (3.30)$$

Em regime turbulento esta equação toma a forma

$$\ln((1 - TR_{obs}) / (TR_{obs})) = \ln((1 - TR_{real}) / (TR_{real})) + (\text{constante} \cdot J_1 / U^{0,80}) \quad (3.31)$$

Representando graficamente valores experimentais, $\ln((1 - TR_{obs}) / TR_{obs})$ em função de $J_1 / U^{0,80}$, obtém-se uma recta cuja ordenada na origem é $\ln((1 - TR_{real}) / TR_{real})$ sendo possível a partir deste valor determinar TR_{real} .

1. Métodos para reduzir a Concentração de Polarização

Existem alguns métodos para reduzir a polarização da concentração dos quais se destacam os seguintes (Scott, 1995):

- Selecção de módulos de membranas tendo em consideração as condições hidráulicas mais adequadas.
- Aumento do caudal de alimentação (limitado pela pressão máxima suportada pela membrana)
- Introdução de elementos que provoquem turbulência
- Caudal de alimentação pulsado, embora este método seja utilizado principalmente para reduzir a colmatção
- Provocar vórtices
- Utilização cilindros/discos de membranas com movimento de rotação
- Introdução de vibrações por ultra-sons
- Aspersão de gás de modo a provocar turbulência
- Aplicar um campo eléctrico que influencie a carga das macromoléculas

3.4. COLMATAÇÃO

Na interface membrana-solução e nos poros ocorrem fenômenos físicos, químicos e biológicos que têm como resultado a obstrução dos poros e a modificação da permeabilidade e da selectividade. Este fenômeno denomina-se por colmatação. Ao contrário da polarização da concentração, a colmatação é irreversível. A colmatação de uma membrana pode ser o resultado da obstrução dos poros no interior da membrana, de fenômenos de adsorção ou do depósito de matéria por convecção.

Na ausência de colmatação e sem que exista retenção de espécies pela membrana, segundo Maurel, 1995, o fluxo ($\text{m}^3\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) traduz-se pela seguinte equação:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu R_m} \quad (3.32)$$

Com

μ (Pa.s) - viscosidade do permeado

R_m (m^{-1}) - resistência hidráulica da membrana

Quando se dá o fenômeno de colmatação a equação anterior toma a seguinte forma

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_s)} \quad (3.33)$$

O termo R_m traduz a resistência da membrana. O termo R_s inclui a resistência devida à adsorção R_a , a resistência provocada pelo depósito R_d e à resistência provocada pela camada de polarização R_{lim} (Maurel, 1995).

$$R_s = R_a + R_d + R_{lim} \quad (3.34)$$

3.4.1 MÉTODOS DE REDUÇÃO DA COLMATAÇÃO

A colmatação é extremamente difícil de evitar. O pré-tratamento da solução de alimentação, a escolha criteriosa da membrana, a otimização do procedimento de limpeza e a alteração das condições de operação ajudam a minimizar este problema. Os métodos utilizados para reduzir a polarização da concentração também contribuem para a diminuição da colmatação.

3.5 MEMBRANAS

As membranas existentes no mercado podem ser classificadas segundo diferentes critérios, tais como o seu domínio de utilização, a sua estrutura, o seu processo de fabrico, a sua natureza química. As características a seguir referidas foram retiradas de Mulder(1991); Scott(1995) e Maurel (1995).

3.5.1 ESTRUTURA

Do ponto de vista da estrutura, podem distinguir-se membranas homogêneas, membranas assimétricas, membranas compósitas e membranas de fibras ocas.

- As membranas homogêneas estão pouco desenvolvidas dado terem uma permeabilidade relativamente fraca. A transferência de massa nas membranas homogêneas ocorre unicamente por difusão. Estas membranas têm elevada selectividade, podem ser construídas a partir de materiais poliméricos, metálicos ou cerâmicos.
- As membranas assimétricas, produzidas pela primeira vez em 1960 por Loeb e Sourirajan, são constituídas por duas camadas sobrepostas:
 - uma camada superior de 100 a 200 μm de espessura, de textura relativamente porosa;
 - um filme selectivo de fina espessura (0,1 a 1,5 μm).

As propriedades de separação destas membranas (permeabilidade e selectividade) dependem essencialmente da estrutura do filme selectivo.

- As membranas compósitas foram desenvolvidas com o intuito de aumentar a permeabilidade das membranas assimétricas clássicas, reduzindo a espessura da camada selectiva. Estas são obtidas depositando sobre um suporte poroso, um filme semi-permeável de 10 a 100nm. O suporte poroso e o filme activo são constituídas por polímeros diferentes, justificando o nome de membranas compósitas.
- As membranas de fibras ocas são constituídas por tubos ocos com um diâmetro externo compreendido entre 50 e 1000 μm e um diâmetro interno entre 25 e 800 μm . Estas membranas são obtidas por processos de fiação análogos àqueles utilizados na indústria têxtil. A sua estrutura é geralmente assimétrica com a camada activa situada quer no exterior da fibra quer no seu interior.

3.5.2 NATUREZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS

Nesta secção serão descritos diversos tipos de material que constituem as membranas.

3.5.2.1 Membranas orgânicas

i. Membranas de acetato de celulose.

Nas membranas de acetato de celulose o material de base é a celulose com um ou vários grupos hidróxilo substituídos por grupos acetilo. O diacetato e o triacetato são os materiais mais vulgares (Maurel, 1995).

Este tipo de polímero é o mais antigo, mas é ainda utilizado por ter inúmeras vantagens, apesar dos inconvenientes.

Vantagens:

- as membranas em acetato de celulose têm permeabilidade e selectividade elevada.
- o princípio de fabrico é relativamente simples.
- o material base (celulose) está muito difundido e é portanto barato.
- a adsorção de macromoléculas como as proteínas é fraca pelo que a tendência para colmatarem é menor do que em outros materiais.

Desvantagens:

- sensibilidade à temperatura: a maior parte dos fabricantes recomendam que não se exceda uma temperatura de 30 °C, o que para certas aplicações é um grande inconveniente, uma vez que a elevação da temperatura permite aumentar o fluxo de permeado (diminuição da viscosidade) e a redução do crescimento microbiano.
- sensibilidade ao pH: o acetato de celulose tem tendência a hidrolizar em meio ácido e a diacetilar em meio básico. Daqui resulta que se se pretende que a membrana tenha uma durabilidade aceitável, será necessário trabalhar a pH entre 3 e 8 e de preferência entre 5 e 6. Tal facto impede a utilização de certos processos de limpeza usuais.
- sensibilidade ao cloro: o cloro oxida o acetato de celulose e provoca degradação do polímero. Uma concentração em cloro de 1mg/L pode ser aceitável em regime permanente e 50mg/L num regime de excepção (tratamento de choque), (Maurel, 1995).
- sensibilidade à compactação: o acetato de celulose tem a tendência a compactar mais do que outros materiais. Isso traduz-se numa diminuição progressiva da permeabilidade ao longo do tempo.
- sensibilidade aos microrganismos: a celulose é facilmente degradada por microrganismos e é, conforme já foi referido, sensível a oxidantes, como o cloro, normalmente utilizados como desinfectantes.

ii. Membranas do tipo poliamida.

Tendo em conta as desvantagens do acetato de celulose, as membranas do tipo poli(amida/imida) foram desenvolvidas, principalmente para aplicações em osmose inversa.

Vantagens das membranas de poliamida por comparação com as membranas de acetato de celulose:

- melhor estabilidade química,
- melhor estabilidade térmica,
- melhor resistência mecânica.

Desvantagens:

- grande sensibilidade aos oxidantes, em particular ao cloro;
- baixa permeabilidade;

iii. Membranas do tipo polisulfona.

As primeiras membranas à base de polisulfona apareceram em meados de 1970. Estas são caracterizadas por um grupo funcional -SO₂- relativamente estável.

Vantagens:

- boa estabilidade térmica: pode utilizar-se estas membranas até uma temperatura entre 75-80 °C em funcionamento contínuo. Certos módulos de membranas podem mesmo ser esterilizados com vapor saturado (a 121 °C durante períodos na ordem dos 20 minutos).
- aplicam-se em quase toda a gama de pH: as membranas de polisulfona podem funcionar de forma permanente em meios de pH entre 1 e 13, o que apresenta um grande interesse não só do ponto de vista de utilização de uma vasta gama de soluções para a alimentação como de uso de químicos agressivos na limpeza das membranas.
- boa resistência ao cloro: a maior parte das membranas em polisulfona suporta os seguintes teores em cloro, (Maurel,1995):
 - de 200 mg/L por curtos períodos de tempo,
 - de 50 mg/L em repouso durante longos períodos.
 - de 5 mg/L em funcionamento normal.

Desvantagens:

- sensibilidade à compactação.
- problemas de adsorção, em particular de proteínas.

iv. Membranas em materiais acrílicos.

Os principais polímeros utilizados são:

- o poli(ácido acrílico),
 - o poliacrilonitrilo (PAN) ou sob a forma de poli(álcool vinílico) ou também na forma de copolímeros:
 - poli(acrilonitrilo/acrilamida),
 - poli(acrilonitrilo/acetato de vinil),
 - poli(acrilonitrilo/cloreto de vinil);
- ou ligações entre polímeros:
- poliacrilonitrilo/poliviniltetrazol
 - poli(metacrilato de metilo)/poli(fluoreto de vinilideno) (PMMA/PVDF)

Vantagens:

- boa estabilidade térmica,
- boa estabilidade química,

- possibilidade de armazenamento a seco.

Desvantagens:

- resistência mecânica limitada,
- dificuldade em obter poros de pequeno diâmetro.

v. Membranas em materiais fluorados.

Os principais polímeros utilizados são:

- o poli(fluoreto de vinilideno) ou PVDF,
- o poli(tetrafluoretileno) ou PTFE.

Podem-se encontrar sob a forma de ligações entre polímeros:

- PVDF/poli(acetato de vinil),
- PVDF/poli(etilenoglicol),

ou sob a forma de copolímeros:

- PTFE/poli(vinil-4 piridina),
- PTFE/poliestireno(PS).

Vantagens:

- muito boa resistência à temperatura: estas membranas podem resistir à maioria das esterilizações em autoclave;
- muito boa resistência química.

Desvantagens:

- fraca permeabilidade devido ao carácter hidrófobo da membrana;
- utilizável apenas em microfiltração.

vi. Outros polímeros.

Muitos outros polímeros são utilizados para fabricar membranas de osmose inversa ou de ultrafiltração. É impossível enumerá-los todos. Entre os que são comercializados podem citar-se:

- polibenzoxacridona sulfonado
- polipropileno
- polifurano e o poli(etileno/imina)

3.5.2.2 Membranas Minerais

i. Membranas em suporte de carbono.

Estas são constituídas por tubos de carbono poroso. O interior do tubo é coberto por uma fina camada de óxido de zircónio de 10 a 20 μm de espessura. Estas membranas são susceptíveis de filtrar moléculas que tenham uma massa molecular de 20 000 u.m.a, ou superior, até partículas de 0,1 μm .

Vantagens:

A grande vantagem destas membranas é poder operar em:

- meios com pH entre 0 e 14,
- meios em que a temperatura pode atingir valores de 300 $^{\circ}\text{C}$,
- suportam pressões até 2 MPa.

Desvantagens:

- preço elevado,
- volume morto considerável

ii. Membranas em alumina.

Possuem um suporte em alumina e uma camada activa igualmente em alumina. A maior parte destas membranas são utilizadas em trabalhos de pesquisa efectuados pela indústria nuclear.

Vantagens:

- bom comportamento a temperaturas até 300 $^{\circ}\text{C}$,
- bom comportamento em pH ácido,
- suportam pressões elevadas

Desvantagens:

- sensibilidade a meios de pH alcalino, o que dificulta alguns processos de limpeza das membranas.
- preço elevado.

3.6 MÓDULOS DE MEMBRANAS

Industrialmente não se utilizam membranas isoladas, mas sim conjuntos de membranas, formando unidades que se designam por módulos. Apresentam-se de seguida, de uma forma resumida, as características gerais e comparativas dos vários módulos existentes. A tabela 3.2, adaptada de Porter, (1991); Mulder, (1991) e Scott, (1995), apresenta os módulos de membranas utilizados para cada tipo de separação por membrana. Na tabela 3.3 adaptada de Porter, (1991); Mulder, (1991) e Scott, (1995), faz-se a comparação qualitativa dos vários módulos de membranas.

Tabela 3.2 - Módulos de membranas utilizados para cada tipo de separação por membrana

Módulos de Membranas	Processo de separação por membrana		
	Osmose Inversa	Ultrafiltração	Microfiltração
Em espiral	X	(X)	-
Fibras Ocas	X	-	-
Caixilho	(X)	X	X
Tubular	-	X	X

X - usual; (x) em certas situações; - não é utilizado

Tabela 3.3 - Comparação qualitativa dos vários módulos de membranas

	Tubular	Caixilho	Em espiral	Fibras ocas
Densidade de empacotamento	Baixa	→		Muito Elevada
Custo de investimento/área da instalação	Elevado	→		Baixo
Tendência para a polarização da concentração	Baixa	→		Muito Elevada
Facilidade de limpeza	Elevada	→		Baixa
Custos de operação	Elevados	→		Baixos

)As figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, apresentam esquematicamente um módulo em espiral, um módulo de fibras ocas, um módulo tubular e um módulo de caixilho respectivamente.

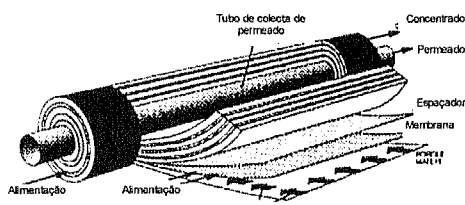


Figura 3.6 - Módulo em Espiral
(adaptada de Scott, 1995)

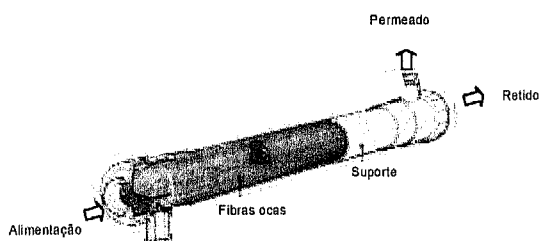


Figura 3.7 - Módulo de Fibras Ocas
(adaptada de Scott, 1995)

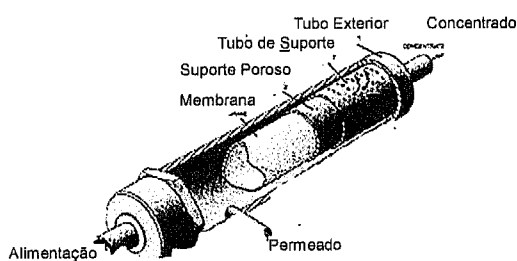


Figura 3.8 - Módulo Tubular
(adaptada de Scott, 1995)

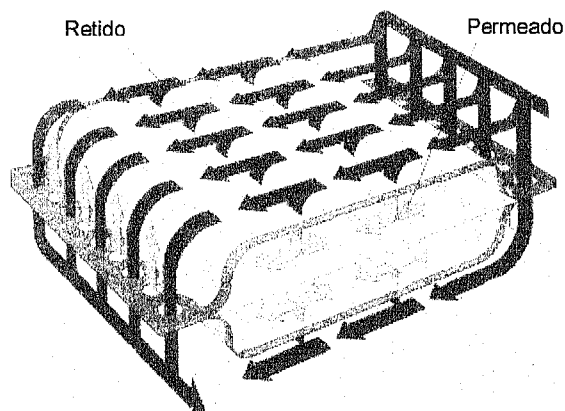


Figura 3.9 - Módulo de Caixilho
(adaptada de Porter, 1991)

PARTE 2

TRABALHO EXPERIMENTAL

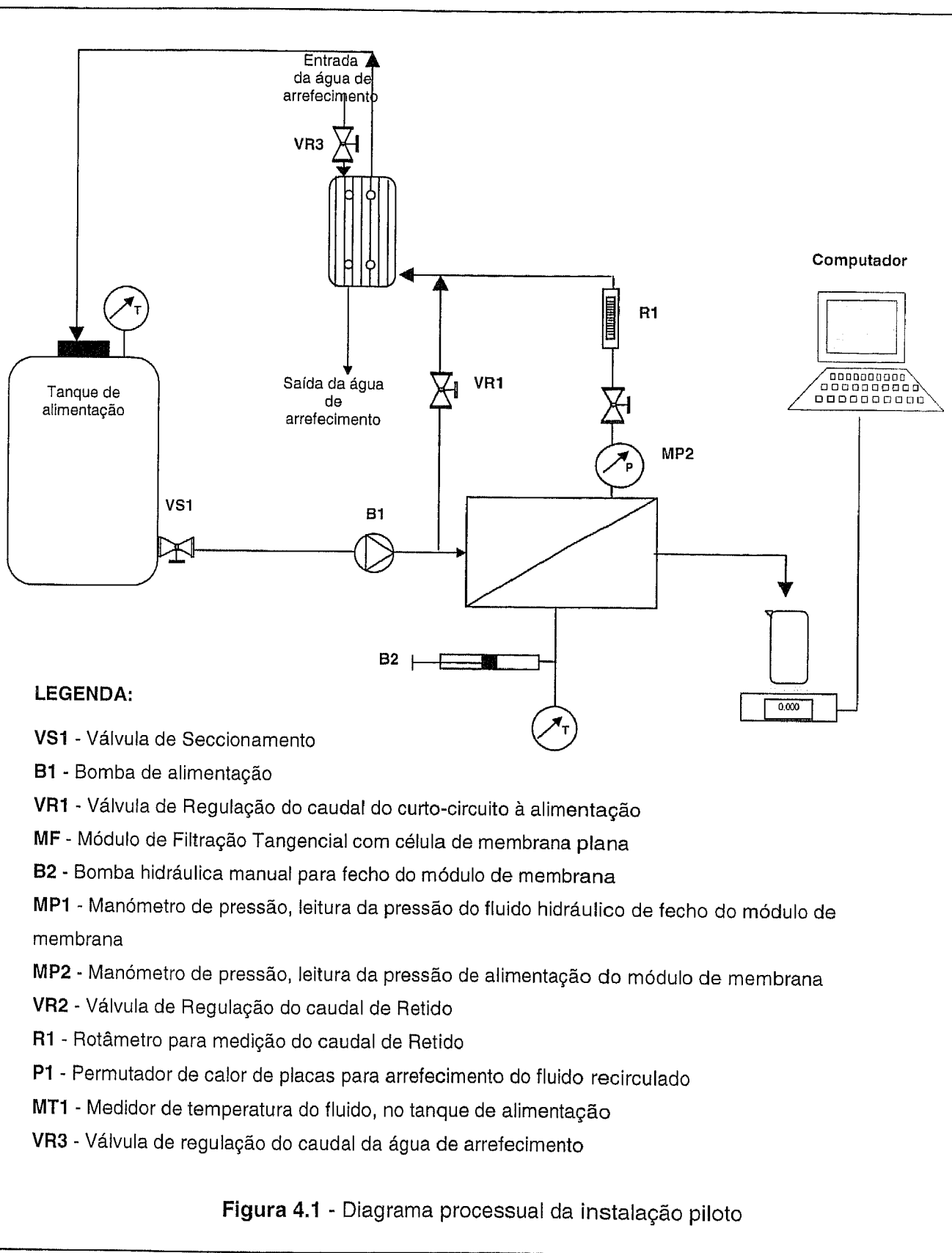
IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - INSTALAÇÃO LABORATORIAL

Para a realização do trabalho de investigação, objecto da presente dissertação, utilizou-se uma unidade experimental de filtração tangencial constituída por:

- Depósito de alimentação
- Bomba de alimentação
- Módulo de filtração tangencial designado por SEPA[®] CF Membrane Cell e produzido pela empresa OSMONICS Inc., um dos principais fabricantes mundiais de membranas para utilização em unidades industriais. O corpo da célula e o suporte da célula são os principais componentes deste módulo. Este sistema permite, facilmente, a substituição da membrana.
- Bomba pneumática que assegura a selagem da célula.
- Permutador de calor de placas cuja função é remover o calor introduzido pela bomba de forma a que a temperatura do fluido em circulação se mantenha constante.
- Termopar que mede a temperatura do fluido no depósito de alimentação.
- Balança que mede a massa de permeado.
- Computador, com placa de aquisição para aquisição dos dados fornecidos pela balança.

A figura 4.1 apresenta esquematicamente a instalação utilizada.



4.1.1 - BOMBA DE ALIMENTAÇÃO

Utilizou-se para alimentar o módulo de membrana uma bomba centrífuga multi-estágio OSMONICS TONKOFLO[®], modelo SS526X, com corpo em aço inox AISI 316 e interior em Noryl. Com um motor trifásico (380V, 50Hz) de 1,5 Hp, a bomba é capaz de debitar 4,2 L/min à pressão máxima de 15 bar.

4.1.2 - MÓDULO DE FILTRAÇÃO TANGENCIAL

O módulo de filtração tangencial, como já foi referido, denomina-se SEPA[®] CF Membrane Cell. Tem a capacidade de utilizar uma única membrana plana com as seguintes dimensões: 19,1 X 14,0 cm. A membrana é instalada na parte inferior do corpo da célula, conjuntamente com um espaçador, destinado a aumentar a turbulência do lado do retido, diminuindo a polarização da concentração.

Através de uma bomba hidráulica o pistão que comprime o corpo da célula contra a base do suporte desce, assegurando a estanquicidade do sistema. Existem O-Rings duplos no corpo da célula que garantem a estanquicidade.

Nesta instalação podem-se utilizar quaisquer tipo de membranas planas desde que sejam cortadas de forma a possuírem as dimensões requeridas. A OSMONICS tem membranas pré-cortadas especialmente para serem utilizadas neste módulo.

A alimentação é bombeada através do orifício de entrada, localizado na parte inferior do corpo da célula, fluindo tangencialmente à superfície da membrana. Na parte superior do corpo da célula é recolhido o permeado que flui através de uma série de orifícios para um tubo localizado no centro do corpo.

A figura 4.2 mostra o esquema do sistema de filtração tangencial OSMONICS SEPA[®] CF Membrane Cell. Na tabela 4.1 apresentam-se as especificações técnicas do referido sistema.

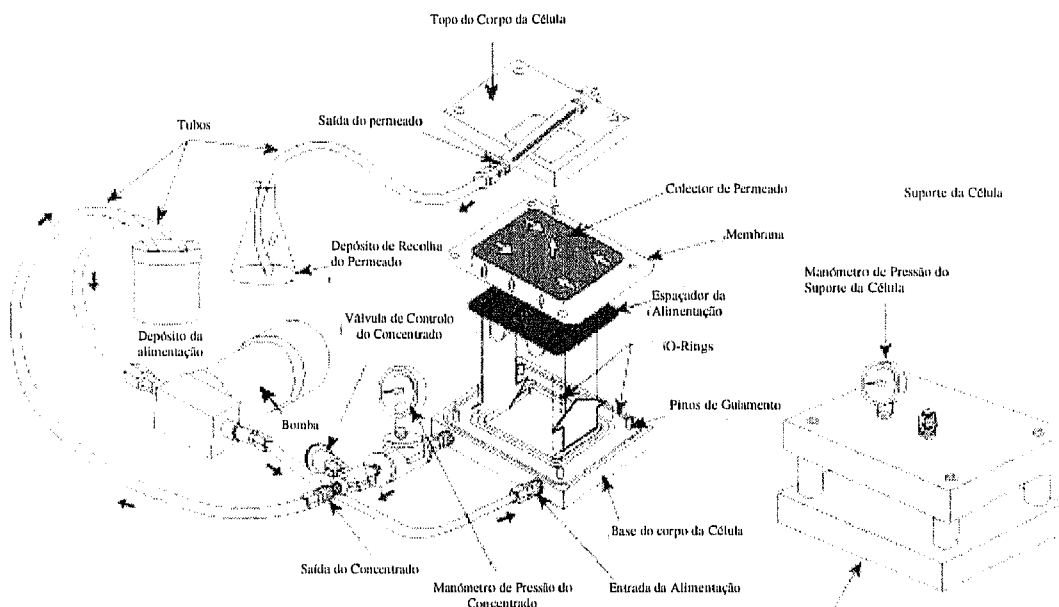


Figura 4.2 - Esquema do sistema de filtração tangencial OSMONICS SEPA® CF Membrane Cell

Tabela 4.1

Especificações Técnicas do sistema de filtração tangencial OSMONICS SEPA® CF Membrane Cell

Parâmetros Operativos	
Área Efectiva da Membrana	155 cm ²
Volume Útil da Célula	70 mL
Pressão Máxima	69 bar
Gama de pH	Dependente das características da membrana
Temperatura Máxima	177 °C
Material de Construção	
Corpo da Célula	Aço inox AISI 316
Suporte da Célula	Alumínio anodizado
Válvula de Controlo de Retido	Aço inox AISI 316
O-Rings	Viton
Dimensões	
Corpo da Célula	5,3 x 21,6 x 16,5 cm
Suporte da Célula	20,3 x 27,9 x 22,9 cm
Membrana	19,1 x 14 cm
Espaçador	14,6 x 9,5cm
Concentrador de Permeado	14,6 x 9,5 cm

4.1.3. - BOMBA PNEUMÁTICA

A descida do pistão, mencionado no ponto 4.1.2, contra o corpo da célula é accionada através de bomba manual ENERPAC, modelo P-141, capaz de atingir pressões até 700bar.

4.1.4. - PERMUTADOR DE CALOR

O permutador de calor integrado na instalação é um permutador de placas modelo FH00-MJ-12, fabricado pela empresa ARSOPI. Tem uma estrutura em aço-carbono pintado, placas em aço inoxidável AISI 316 de 0,5 mm de espessura e juntas em NBR. Este permutador permite uma troca de calor de 1,1 kW e tem uma área de transferência de calor de 0,11m².

A presença de um permutador na instalação é necessária para dissipar o calor gerado pela bomba de compressão. O permutador de calor garante, assim, que se opere a instalação a uma temperatura constante. O sistema de arrefecimento é limitado inferiormente pela temperatura da água que se utiliza como fluido de arrefecimento.

A regulação da temperatura da alimentação (termopar MT1) é realizada ajustando o caudal de água de arrefecimento que atravessa o permutador de calor, realizado através da válvula de agulha VR3.

4.1.5. - BALANÇA E SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Para medir o caudal de permeado utilizou-se uma balança acoplada a um computador. Através de uma aplicação informática registou-se a massa de retido em função do tempo. No final de cada ensaio e utilizando a massa específica da água a 20°C converteram-se os dados mencionados em caudal.

4.1.6. - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

Salienta-se que a regulação do caudal de permeado (medido pelo rotâmetro R1) e da pressão a montante da membrana (medida pelo manómetro MP2) se faz manobrando conjuntamente as válvulas de agulha VR1 e VR2. A válvula VR1 regula o caudal de alimentação ao módulo e a válvula VR2 regula o caudal do retido.

A figura 4.3 apresenta três vistas da instalação experimental em situação de funcionamento.

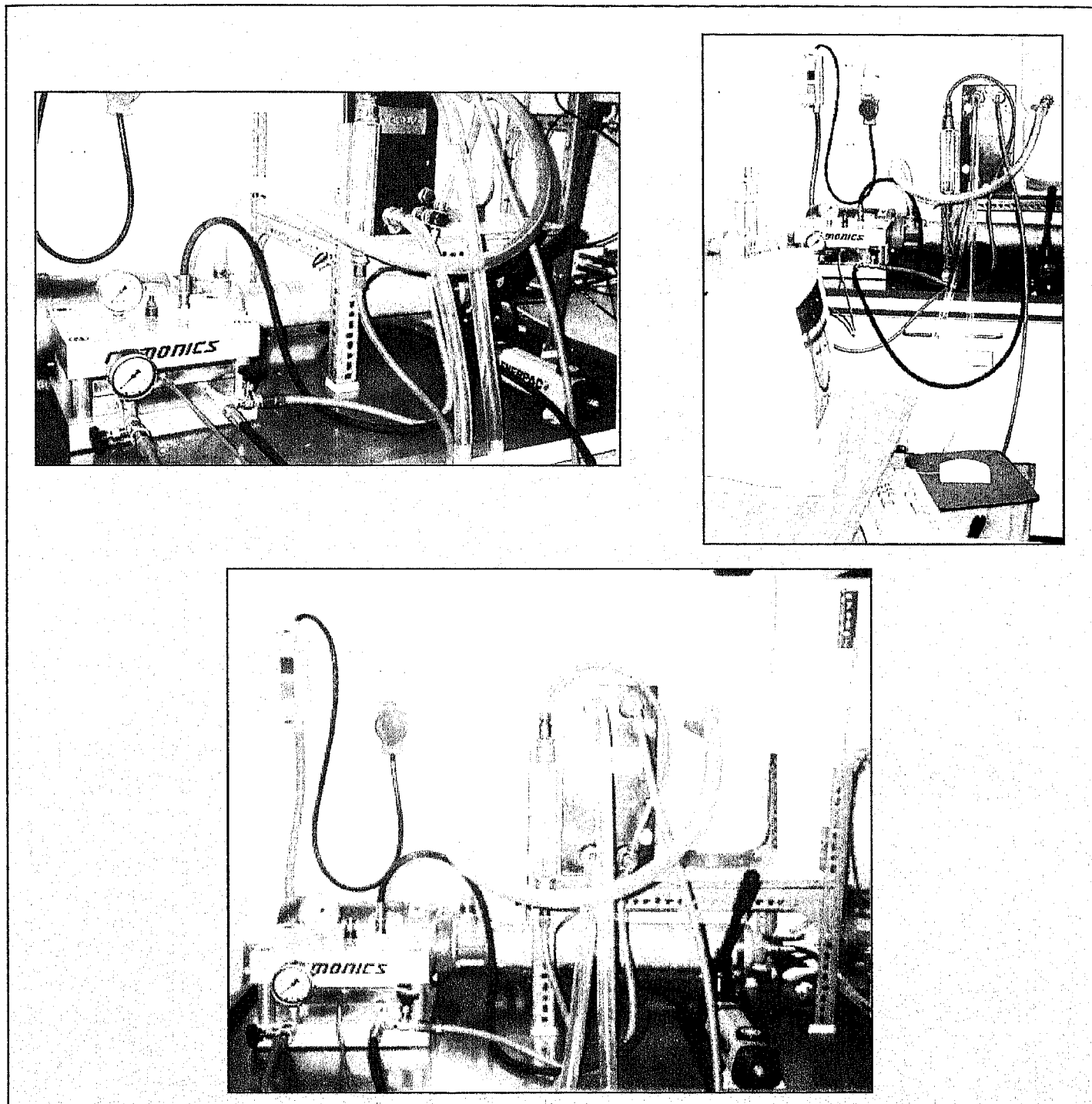


Figura 4.3 - Três vistas da instalação experimental em condições de funcionamento

4.2 - DESCRIÇÃO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS

Para a realização das experiências, utilizaram-se 12 membranas da série SEPA, fabricadas pela OSMONICS, uma membrana gentilmente cedida pelo laboratório alemão GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM e uma membrana fornecida gratuitamente pela empresa britânica PLASTOK ltd.

As várias membranas ensaiadas são fabricadas em diferentes materiais e possuem diferentes Massas moleculares separadas (ultrafiltração) ou diâmetros médios de poros (microfiltração). A tabela 4.2 apresenta as características das membranas utilizadas nos ensaios. A tabela 4.3 mostra o carácter hidrofílico/hidrofóbico das diversas membranas fornecidas pela OSMONICS.

Tabela 4.2

Características das membranas ensaiadas

Designação da membrana	Fornecedor	Material da camada activa	Massa Molecular Separada/Tamanho dos poros	Pressão recomendada (bar)	Gama de pH	Temperatura Máxima (°C)
Membranas de Ultrafiltração						
AG 08	OSMONICS	Fluoropolímero	1-15 000 u.m.a	3,5 - 7	1-11	80
HG 26	OSMONICS	Polisulfona	1 000-5 000 u.m.a	7	1-13	100
HN 30	OSMONICS	Polisulfona	15-25 000 u.m.a	3,5	1-13	100
SN 32	OSMONICS	Celulose	15-30 0000 u.m.a	3,5	2-9	60
RZ 04	OSMONICS	Acrilica	40-60 000 u.m.a	2	1-13	100
HZ 20	OSMONICS	Polisulfona	40-60 000 u.m.a	2	1-13	100
PAN HV4	GKSS	Poliacrilonitrilo	30 000 u.m.a	2	2-12	85
Membranas de Microfiltração						
YL01	OSMONICS	Polipropileno	0,02 µm	2	0,5 - 13	100 °C
YB01	OSMONICS	Polipropileno	0,04 µm	2	0,5 - 13	100 °C
YK 01	OSMONICS	Polipropileno	0,1 µm	2	0,5 - 13	100 °C
RH 02	OSMONICS	Acrílico	0,80 µm	2	0,5 - 13	100 °C
WC 02	OSMONICS	Designação protegida pela OSMONICS	0,2 µm	1,7	1,0-10	100 °C
MC 04	OSMONICS	Poliamida	0,2 µm	1,7	2-12	80 °C
Nylon	PLASTOK	Nylon	0,22 µm	2	1-13	100 °C

4.3.2 - MÉTODO DE ANÁLISE

A determinação da concentração do *Soluble 1612* na solução aquosa foi realizada através da medição da absorvância a 734 nm. Utilizou-se um espectrofotómetro com uma exactidão de $\pm 0,5$ nm para o comprimento de onda e de $\pm 0,005$ para a absorvância.

A utilização da espectrofotometria como método de análise só foi possível devido à cor branca, característica das emulsões de óleo mineral em água, quando se adiciona o óleo à água. O comprimento de onda seleccionado foi aquele no qual se verificou o maior valor de absorvância para uma emulsão de óleo 0,05% em água.

Analizou-se uma amostra (correspondente a 20% v/v de óleo em água) através do método descrito na secção 5520 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e aconselhado pela legislação Portuguesa através do DL 236/98- Anexo X. Trata-se de um método gravimétrico que consiste na extracção do óleo com um solvente orgânico. Com o resultado obtido e utilizando seis concentrações diferentes, foi possível construir uma curva de calibração absorvância em função da concentração.

A recta de calibração, conforme mostra a figura 4.4, apresentou um excelente ajuste aos resultados analíticos.

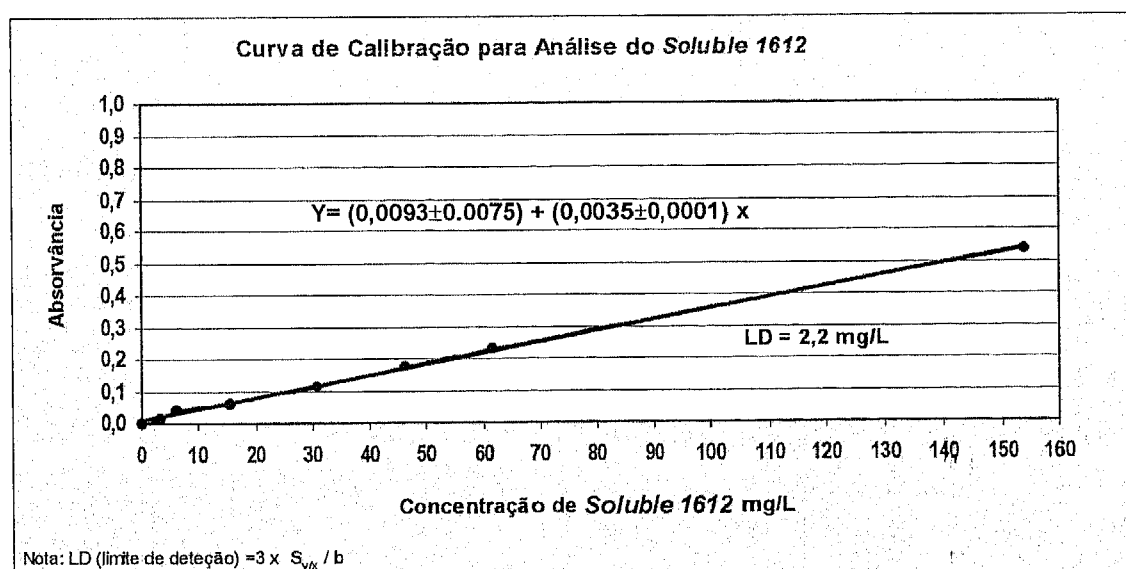


Figura 4.4 - Curva de calibração para análise do *Soluble 1612* pelo método espectrofotométrico

Para verificar o método de análise foram, ainda, comparados os resultados obtidos para duas amostras (123 mg/L e 9,1 mg/L) com os encontrados analisando o teor de carbono total. A tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.5

Comparação entre resultados obtidos pelos métodos espectrofotométrico e carbono total

Determinação do teor em Soluble 1612 por espectrofotometria (nm)	Determinação do teor em carbono total
123 mg/L	152 mg/L C
9,1 mg/L	10,6 mg/L C

A comparação entre os resultados permite verificar que a razão entre o teor das duas amostras é similar: 13,6 para 14,3, apresentando, um desvio de 4,9 %, que entendemos como aceitável entre resultados experimentais (< 5%).

Como informação adicional salienta-se que a determinação do carbono orgânico total é realizada convertendo as moléculas orgânicas e inorgânicas, através de elevadas temperaturas e de um catalizador, a dióxido de carbono e água; o dióxido de carbono é então transportado por um gás inerte até ao analisador.

4.4 ENSAIOS REALIZADOS

Realizaram-se ensaios utilizando as 14 membranas, descritas na secção 4.2, utilizando como solução de alimentação uma emulsão com 5% de *Soluble 1612* em água, a 22 °C. Operou-se o módulo, para cada membrana, à pressão recomendada. Com os resultados obtidos seleccionou-se a membrana mais promissora para a separação a realizar. Com esta última membrana realizaram-se diversos ensaios nos quais se variou a temperatura (22, 28 e 43 °C) e a concentração de óleo na alimentação (0, 0,5, 2,0, 5,0, 10 e 20% v/v). Para se estudar o efeito da pressão (2 e 1,6 bar) e da velocidade tangencial (0,33 e 0,16 m/s) utilizou-se uma emulsão a 5% v/v, a 22 °C.

Com a membrana de microfiltração que proporcionou o maior caudal de permeado e a menor rejeição foram realizados ensaios a fim de avaliar a remoção de microorganismos da emulsão.

Antes e depois de cada ensaio mediu-se o fluxo de passagem de água através da membrana em causa, com intuito de avaliar o bom estado da membrana.

Em todas as experiências acompanhou-se o fluxo de permeado durante o período de duração do ensaio e analisou-se a eficiência de rejeição.

4.5 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

Como referido na secção anterior efectuaram-se ensaios nos quais se pretendeu avaliar a remoção de microrganismos da emulsão, através de membranas de microfiltração.

Adicionou-se a 15 L de uma emulsão a 5% v/v (óleo em água) 10 ml de uma emulsão idêntica mas contaminada. A emulsão permaneceu a 37 °C durante 24h.

A análise quantitativa da carga microbiológica na alimentação e no permeado foi realizada utilizando "kit's" da marca Merck (merck 778 - Cult-Dip combi). A quantificação dos microrganismos fez-se por comparação entre a placa de análise e várias placas padrão, como ilustrada a figura 4.6 e 4.7. Um dos lados da placa de análise permite a quantificação de bactérias e outro lado permite a quantificação de fungos. A figura 4.5 ilustra o procedimento a utilizar com os referidos "kits" .

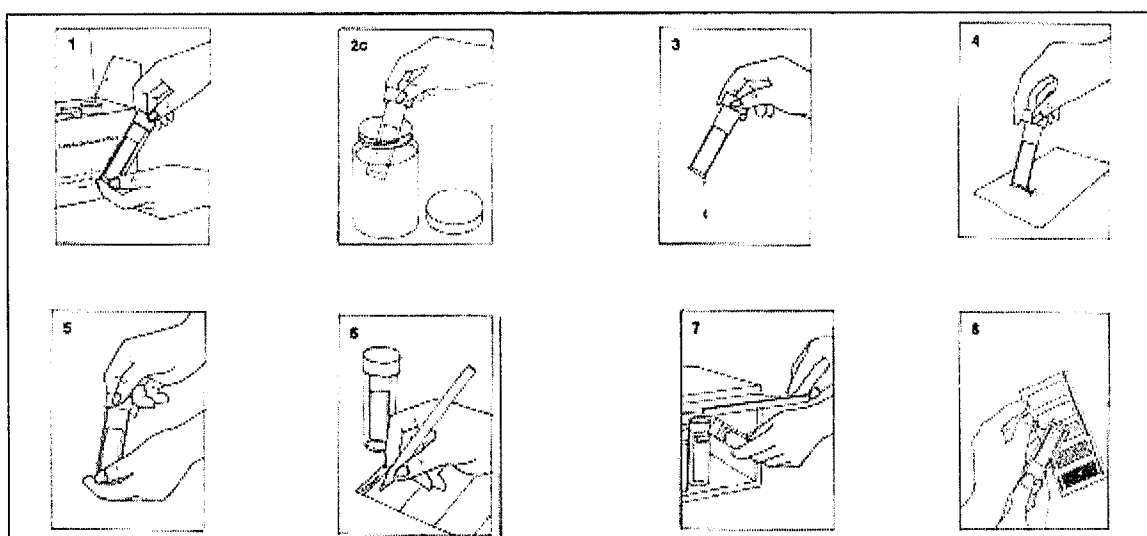


Figura 4.5 - Esquema representativo do procedimento de análise microbiológica

A figura 4.6 apresenta os padrões de comparação para a quantificação de bactérias.

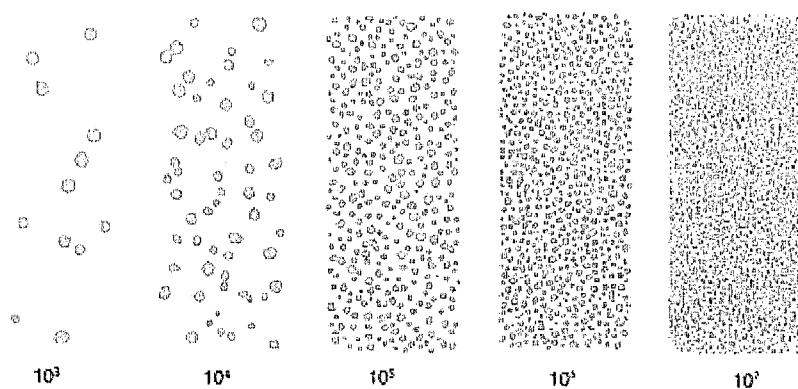


Figura 4.6 - Padrões para quantificação de bactérias

A figura 4.7 apresenta os padrões de comparação para a quantificação de fungos.

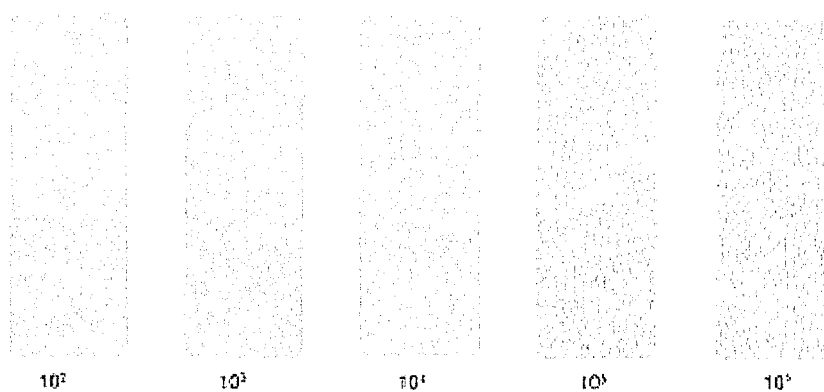
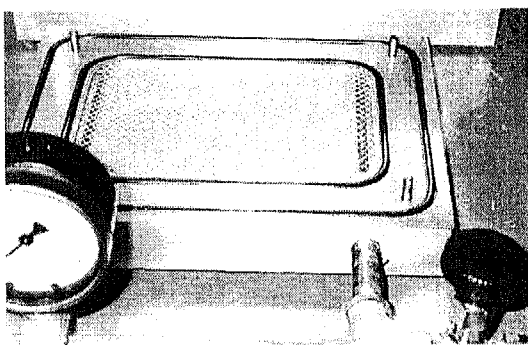


Figura 4.7 - Padrões para quantificação de fungos

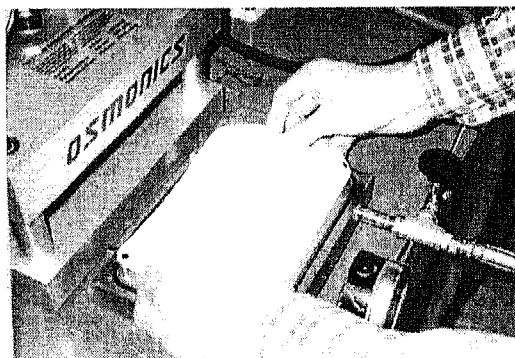
4.6 RESUMO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste ponto será descrito resumidamente o procedimento experimental. Os tópicos do procedimento serão acompanhados, em alguns casos, de imagens.

- i. Preparação de 10 L de solução de óleo emulsionado em água destilada com a concentração de óleo desejada.
- ii. Homogeneização da solução e sua colocação no depósito de alimentação.
- iii. Remoção de uma amostra para determinação da concentração de óleo na emulsão e análise, quando necessário, da contaminação microbiológica do permeado.
- iv. Colocação da membrana e do espaçador no corpo da célula de filtração. A figura 4.8 ilustra estas duas operações.



a)



b)

Figura 4.8 - Colocação do espaçador (a) e da membrana (b)

- v. Fecho da célula e sua colocação no suporte. A figura 4.9 ilustra a célula já fechada.

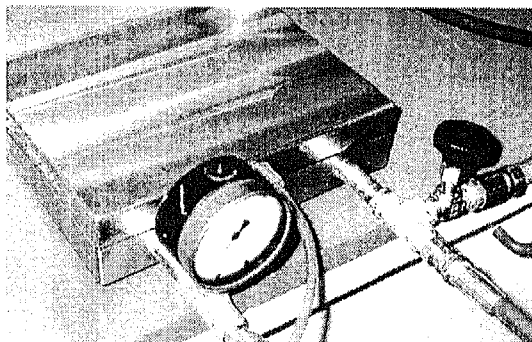


Figura 4.9 - Célula fechada

- vi. Pressurização do dispositivo de fecho da célula por accionando da bomba ENERPAC, até se atingir uma pressão superior a 40 bar.
- vii. Purga da alimentação.
- viii. Abertura da água de arrefecimento do permutador de calor.
- ix. Colocação do tubo de saída do retido a debitar sobre um recipiente colocado sobre a balança.
- x. Taragem da balança e arranque da aplicação informática acoplada.
- xi. Accionamento da bomba da alimentação.
- xii. Regulação das condições de operação pretendidas:
1. Pressão e caudal de alimentação - estes dois parâmetros de funcionamento podem ser regulados através das seguintes válvulas: válvula que regula o caudal do curto-circuito à alimentação e a válvula que regula o caudal de retido.

2. Temperatura: este parâmetro está limitado inferiormente pela temperatura da água de arrefecimento do permutador. No entanto, regulando o seu caudal é possível obter diferentes temperaturas de operação.
-
- xiii. Após se atingir o estado estacionário, correspondente à estabilização do caudal de permeado, recolhe-se uma amostra de permeado.

V - APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 - DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DE ÓLEO NA EMULSÃO

Conforme referido na secção 4.3.1 determinou-se o diâmetro médio das partículas de óleo na emulsão. A tabela 5.1 apresenta o resultado obtido.

Tabela 5.1

Diâmetro médio das partículas de óleo na emulsão aquosa (5 % v/v)

Emulsão	Diâmetro médio das partículas de óleo
emulsão a 5% v/v	163,7 nm

O resultado obtido permitiu colocar a hipótese de que a separação através de ultrafiltração do óleo da água poderia ser bem sucedida. Esta premissa baseou-se no facto da Massa Molecular Separada das membranas de ultrafiltração (secção 3.1.3) quando traduzida em tamanho de partículas/poros ser inferior ao diâmetro médio das partículas de óleo.

5.2 - RESULTADOS DOS ENSAIOS COM DIFERENTES MEMBRANAS

Realizaram-se ensaios com 14 membranas diferentes, descritas no capítulo anterior, de forma a seleccionar a melhor para a separação do óleo da água (emulsionados).

Os ensaios preliminares foram realizados utilizando uma solução de óleo em água, a 5% v/v, a 22°C (valores usuais na indústria) e operou-se o piloto à pressão recomendada para cada membrana.

A tabela 5.2 apresenta os resultados por ordem decrescente da Massa Molecular Separada/diâmetro médio dos poros.

Tabela 5.2

Resultados dos ensaios efectuados com diferentes membranas

(Concentração de óleo na alimentação = 38,5 g/L, caudal de alimentação = 3 L/min, velocidade tangencial = 0,33 m/s, $T = 22^{\circ}\text{C}$) C_p - concentração do permeado; Q - caudal

Membrana	Pressão bar	C_p mg/L	Rejeição %	Q_{permeado} ml/min	Fluxo _{permeado} L/m ² /h	Tempo até atingir o estado estacionário (min)
ULTRAFILTRAÇÃO						
AG08	5,0	2,3	99,99	12	45	4
HG26	7,0	< 2,2 (LD)	99,99	2,7	11	4
HN30	3,5	2,4	99,99	14	55	4
SN32	3,5	3,9	99,99	1,7	6,7	4
RZ04	2,0	6,1	99,99	20	77	4
HZ20	2,0	< 2,2 (LD)	99,99	2,5	9,7	6
PAN HV3	2,0	6,2	99,98	1,1	4,3	6
MICROFILTRAÇÃO						
YL01 - Não permeou a solução						
YB01 - Não permeou a solução						
YK01	2,0	350	99,09	5,2	20,1	3
RH02	2,0	25 100	34,81	76	294	4
WC02	1,7	35 500	7,79	8,5	32,9	8
MC04	1,7	2 230	94,21	20	77,4	4
Nylon 0,22 μm	2,0	36 700	4,68	485	1877	2

Os resultados mostram que tanto o fluxo de permeado como o grau de rejeição não dependem unicamente da Massa Molecular Separada no caso da ultrafiltração ou do tamanho dos poros no caso da microfiltração. As membranas de microfiltração YK01 e WC02 apresentaram até menores fluxos de permeado do que algumas membranas de ultrafiltração. Assim, pode dizer-se que a natureza química da membrana exerce uma influência significativa no fluxo de permeado e no processo de rejeição.

As membranas de ultrafiltração ensaiadas apresentaram um decaimento de fluxo rápido, estabelecendo-se o estado estacionário ao fim de 4 a 6 minutos, conforme é apresentado, a título de

exemplo, na figura 5.1. O decaimento do fluxo através das membranas de microfiltração variou entre 2 e 8 minutos.

Em apêndice apresentam-se os resultados para algumas experiências representativas.

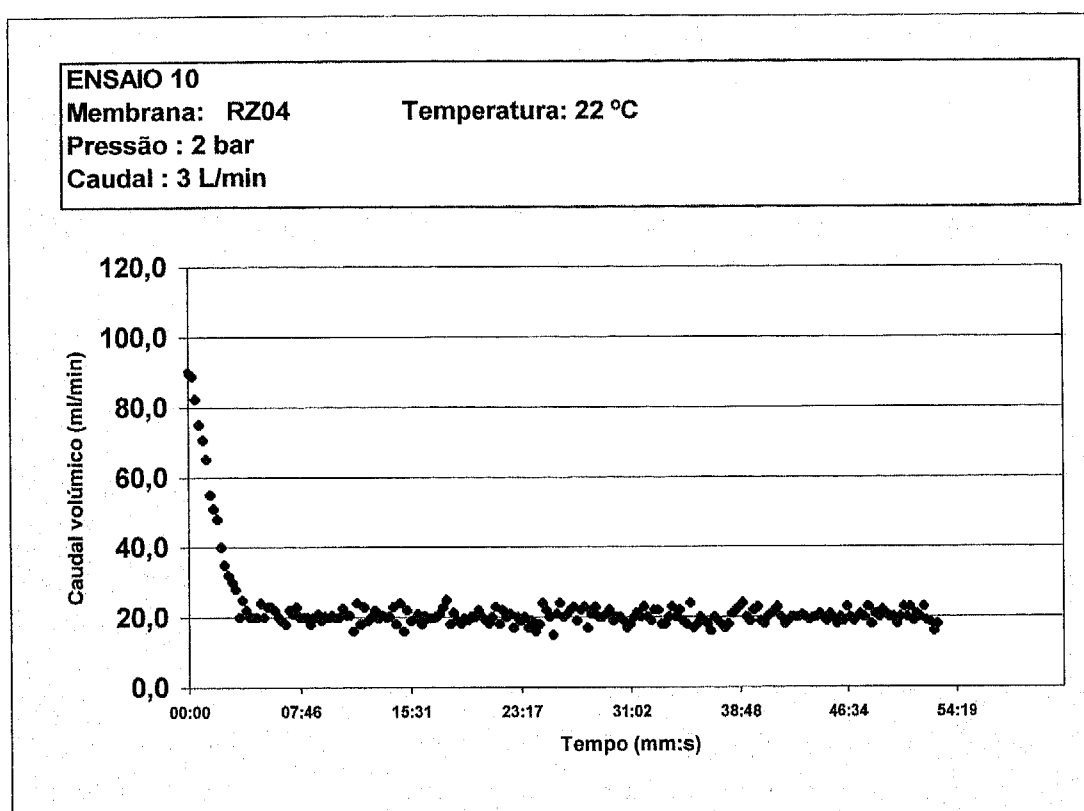


Figura 5.1 - Variação do caudal de permeado em função do tempo, para a membrana RZ04

5.3 - SELECÇÃO DE UMA MEMBRANA PARA SEPARAÇÃO DO SOLUBLE 1612 DA ÁGUA

Em função dos resultados dos ensaios descritos na secção anterior seleccionou-se a membrana mais eficiente para proceder à separação do óleo da água. O critério de avaliação da eficiência das membranas baseou-se no fluxo de permeado e na rejeição, em estado estacionário. Considerou-se obrigatório que a concentração de óleo no permeado fosse inferior ao limite permitido, pela legislação Portuguesa, para descarga de águas residuais em meio hídrico (15 mg/L).

5.3.1 RESULTADOS OBTIDOS COM AS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

5.3.1.1 COMPORTAMENTO DA REJEIÇÃO

As membranas de ultrafiltração ensaiadas, perante os resultados obtidos, permitem obter um permeado com a qualidade desejada ($< 15 \text{ mg/L}$). A taxa de rejeição calculada é superior a 99,99%. A elevada rejeição verificada deve-se ao facto do "diâmetro dos poros" ser inferior ao diâmetro médio das partículas de óleo em emulsão.

A concentração de *Soluble 1612* no permeado dependeu da membrana utilizada. Este comportamento deveu-se em primeiro lugar à diferente Massa Molecular Separada de cada membrana (efeito de peneiro) mas também a composição química da membrana influenciou a rejeição. Observou-se que a rejeição aumenta com o afastamento do carácter hidrofílico/hidrofóbico da neutralidade. Este comportamento pode dever-se à formação de um filme hidrofóbico de óleo, como referido por Mueller, 1991. A camada de óleo aumenta com o carácter hidrofóbico da membrana, dificultando a passagem das partículas de óleo. Na presença de uma membrana hidrofílica, a afinidade do óleo com a membrana seria menor e consequentemente a rejeição seria mais elevada. No entanto, é possível que se forme uma película de óleo ligada à membrana através de tensioactivos e neste caso teríamos um fenómeno idêntico ao verificado com as membranas hidrofóbicas. A extremidade hidrofílica dos tensioactivos deverá ficar orientada para a membrana enquanto que a extremidade hidrofóbica deverá ficar orientada para o óleo. A figura 5.2 apresenta esquematicamente a hipótese colocada pelo autor.

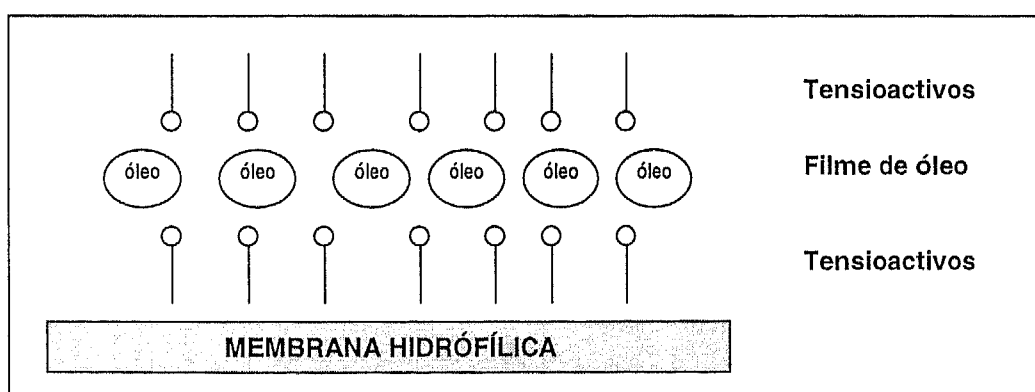


Figura 5.2 - Filme de tensioactivos que, presumivelmente, se forma na presença de óleo e de uma membrana fortemente hidrofílica

No conjunto de membranas de ultrafiltração que permitem obter um permeado com a qualidade desejada a membrana RZ04 é aquela que fornece um maior fluxo de permeado, pelo que foi considerada a mais eficiente. Trata-se de uma membrana desenvolvida pela OSMONICS (polímero tipo R) cuja camada activa consiste num polímero do tipo acrílico. A membrana RZ04 apresenta uma Massa Molecular Separada entre 40 e 60 000 u.m.a, é estável em contacto com soluções com pH entre 1-13 e temperaturas até 100 °C. Nenhuma destas características limita a sua utilização com um efluente real.

5.3.1.2 COMPORTAMENTO DO FLUXO DE PERMEADO

A partir dos resultados obtidos com as membranas de ultrafiltração conclui-se que, para idênticas Massas Moleculares Separadas, as membranas hidrofóbicas proporcionam menores fluxos de permeado do que as membranas neutras ou ligeiramente hidrofílicas.

Comparando os resultados das membranas HZ20 e HZ26, produzidas a partir do mesmo polímero, é possível concluir que ao aumento da dimensão dos poros corresponde um aumento do fluxo de permeado. Este comportamento poderá resultar do efeito de peneiro, confirmando os modelos propostos por vários membros da comunidade científica (eg. Reed et al, 1997; Mueller, 1991; Kim et al, 1997) para a separação dos componentes em causa.

Os resultados obtidos com as membranas HN30 e HZ20 permitem verificar que o aumento da pressão pode diminuir, para o caso em estudo e relativamente ao fluxo de permeado, o efeito de peneiração. A membrana HN30 tem uma menor Massa Molecular Separada do que a membrana HZ20 e, no entanto, aumentando a pressão de alimentação à membrana HN30 obtém-se um fluxo de permeado superior ao da membrana HZ20, com uma pressão de alimentação menor. O aumento da pressão reduzirá, provavelmente, a camada hidrofóbica de óleo adsorvida na membrana. A diminuição desta camada facilitará a passagem das moléculas de água através da membrana.

5.3.2 RESULTADOS OBTIDOS COM AS MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO

No que diz respeito às membranas de microfiltração, YK01, RH02, WC02, MC04 e NYLON 0,22µm, verifica-se que nenhuma delas permite obter um permeado com uma concentração de óleo inferior a 15 mg/L. As membranas YL01 e YB01 revelaram-se impermeáveis a todos os componentes

da emulsão. Estas membranas são aquelas que possuem menor tamanho de poros mas são constituídas por um polímero fortemente hidrofóbico que não permite a passagem do solvente (água).

Como consequência da fraca rejeição das membranas de microfiltração, relativamente aos objectivos propostos, considerou-se inviável a sua utilização para a separação em causa.

5.3.3 - CONFIRMAÇÃO DE RESULTADOS UTILIZANDO UM EFLUENTE REAL

Realizaram-se ainda ensaios com três membranas utilizando um efluente real para confirmar a opção descrita na secção anterior. Tendo em conta os critérios já descritos, seleccionaram-se as membranas RZ04, HN30 e AG08 para efectuar as experiências. O efluente utilizado foi fornecido por uma metalomecânica que utiliza no seu processo o óleo em estudo. Os ensaios realizaram-se a 22°C, à pressão recomendada para cada membrana e com um caudal de alimentação igual a 3L/h.

Os resultados e a sua comparação com os obtidos com uma emulsão a 5% v/v, de óleo em água, preparada no laboratório, estão compilados na tabela 5.3.

Tabela 5.3

Resultados dos ensaios realizados com um efluente real e comparação com os obtidos com uma emulsão (5% v/v) preparada em laboratório

T = 22°C ; Q₀ = 3L/h

Membrana	Pressão bar	E. Real C _o g/L	Emulsão C _o g/L	E. Real C _p mg/L	Emulsão C _p mg/L	E. Real Rejeição %	Emulsão Rejeição %	E. Real Fluxo permeado mL/min	Emulsão Fluxo permeado mL/min
AG08	5,0	30,2	38,5	2,5	2,3	99,99	99,99	41,8	44,5
HN30	3,5	30,2	38,5	2,7	2,4	99,99	99,99	52,6	59,2
RZ04	2,0	30,2	38,5	6,3	4,6	99,98	99,99	75,9	77,4

Os resultados obtidos com o efluente real confirmam que a membrana RZ04 é aquela que permite obter uma maior rejeição e um maior fluxo de permeado. O afastamento entre os resultados obtidos com o efluente real e a solução preparada em laboratório não foi além dos 5%.

5.4 - RESULTADOS OBTIDOS NO ESTADO ESTACIONÁRIO

Utilizando sempre a membrana seleccionada (RZ04), realizaram-se diversos ensaios para determinação do fluxo de permeado e da rejeição em estado estacionário, variando os parâmetros de operação. As variáveis estudadas foram as seguintes: temperatura, concentração de óleo na alimentação, pressão, caudal de alimentação, velocidade tangencial e concentração de cloreto de sódio na emulsão. A tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos, com excepção dos ensaios em que se variou a concentração de cloreto de sódio.

Tabela 5.4

Resultados obtidos na determinação do fluxo de permeado e da rejeição utilizando a membrana RZ04

Concentração de óleo na alimentação g/L	Temperatura °C	Pressão bar	Velocidade tangencial m/s ⁽¹⁾	Fluxo do permeado L/m ² /min	Desvio padrão do fluxo de permeado %	Concentração de óleo no permeado mg/L ⁽¹⁾	Rejeição %
0,0	22	2,0	0,33	141,7	1,3	-	-
3,85	22	2,0	0,33	116,9	2,1	< 2,2 (LD)	99,99
15,4	22	2,0	0,33	80,2	3,8	1,6	99,99
37,5	22	2,0	0,33	73,0	4,6	6,1	99,98
79,0	22	2,0	0,33	43,1	4,8	8,3	99,98
154	22	2,0	0,33	27,6	3,9	9,5	99,98
0,0	28	2,0	0,33	340,7	1,6	-	-
3,85	28	2,0	0,33	149,7	3,1	< 2,2 (LD)	99,99
15,4	28	2,0	0,33	99,5	4,7	2,3	99,99
37,5	28	2,0	0,33	83,9	4,1	6,5	99,98
79,0	28	2,0	0,33	50,2	3,9	9,1	99,98
154	28	2,0	0,33	29,0	5,1	10	99,97

Continuação da tabela 5.4 - Resultados obtidos na determinação do fluxo de permeado e da rejeição utilizando a membrana **RZ04**

Concentração de óleo na alimentação g/L	Temperatura °C	Pressão bar	Velocidade tangencial m/s ⁽¹⁾	Fluxo do permeado L/m ² /min	Desvio padrão do fluxo de permeado %	Concentração de óleo no permeado mg/L ⁽¹⁾	Rejeição %
0,0	43	2,0	0,33	429,2	1,4	-	-
3,85	43	2,0	0,33	179,6	2,9	< 2,2 (LD)	99,99
15,4	43	2,0	0,33	126,2	3,4	3,2	99,99
37,5	43	2,0	0,33	103,9	4,6	6,7	99,98
79,0	43	2,0	0,33	59,9	4,3	9,7	99,97
154	43	2,0	0,33	30,2	4,0	12	99,97
38,5	22	1,6	0,22	70	4,5	6,0	99,99
38,5	22	1,0	0,22	69	3,9	5,8	99,99
38,5	22	1,6	0,15	68	3,9	5,9	99,99

(1) - média de dois ensaios

LD - limite de detecção

5.4.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A REJEIÇÃO

Nesta secção será avaliada a influência da temperatura, da concentração de óleo na emulsão, do caudal de alimentação, da pressão de operação e da adição de NaCl na eficiência de rejeição da membrana RZ04

5.4.1.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

Para estudar a influência da temperatura na eficiência de rejeição efectuaram-se, como referido no ponto 5.4.1, ensaios a três temperaturas diferentes, 22, 28 e 43 °C. O efeito da temperatura foi determinado para cinco concentrações de óleo na emulsão, 0,0, 0,5, 2,0, 5,0, 10 e 20% v/v. A figura 5.3 apresenta os resultados obtidos para os ensaios referidos.

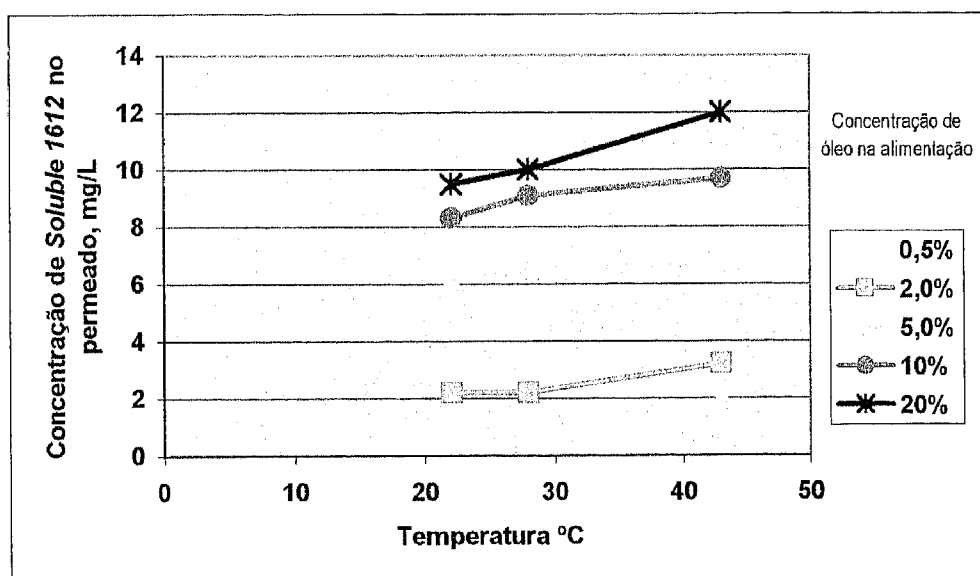


Figura 5.3 - Variação da concentração de óleo no permeado em função da temperatura

$$\Delta P = 2,0 \text{ bar}; Q_0 = 3 \text{ L/min}$$

Conforme ilustra a figura 5.3 a rejeição diminui à medida que se aumenta a concentração da alimentação. Para uma concentração de 5,0% v/v de óleo na alimentação, aumentando a temperatura de, 22°C para 43 °C, a concentração de Soluble 1612 no permeado aumenta 9,8%. Para uma concentração de 20 % o aumento verificado é de 26%. A diminuição da viscosidade do fluido deverá ser responsável por esta ocorrência. A diminuição da viscosidade deverá estar associada à diminuição da espessura do filme de óleo sobre a membrana.

5.4.1.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO

Para estudar a influência da variação da concentração de óleo na alimentação na eficiência de rejeição efectuaram-se, como referido no ponto 5.4.2, ensaios nos quais se variou a percentagem de óleo emulsionado na alimentação, mantendo constantes as outras condições de operação. As concentrações de óleo na alimentação foram as seguintes: 0,0, 0,5, 2,0, 5,0, 10 e 20% v/v. O ensaio para cada caso foi realizado para três temperaturas diferentes. A figura 5.4 apresenta graficamente os

resultados dos ensaios referidos.

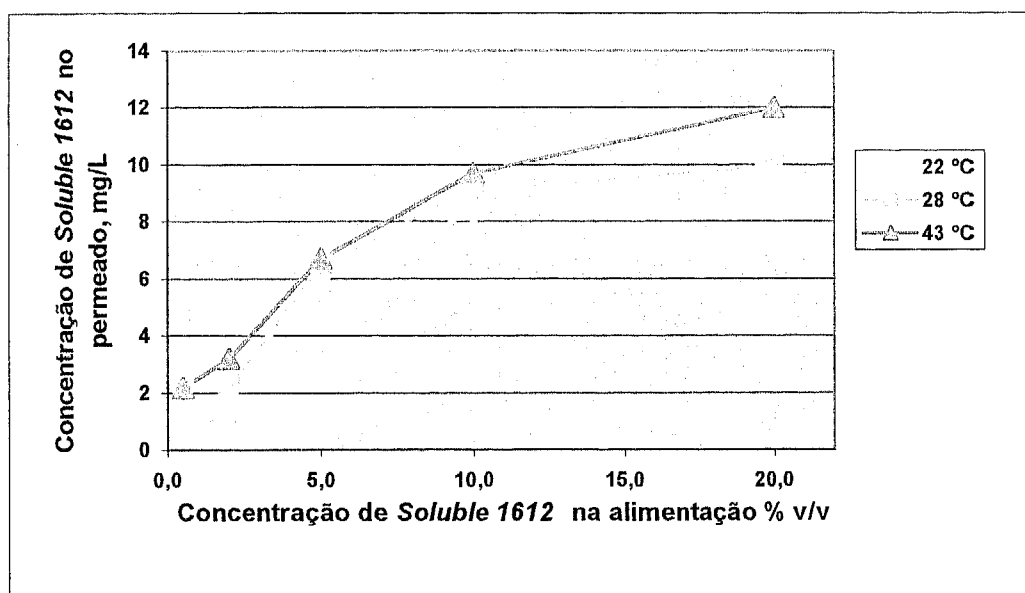


Figura 5.4 - Variação da concentração de óleo no permeado em função da concentração de óleo na alimentação. $\Delta P = 2,0 \text{ bar}$; $Q_0 = 3 \text{ L/min}$

De acordo com a figura 5.4 verifica-se que o aumento de óleo na alimentação é acompanhado por um aumento da concentração de óleo no permeado. A diminuição de 20 para 2,0 % de óleo na alimentação diminui 77% a concentração de *Soluble 1612* no permeado. A partir dos resultados obtidos verifica-se o aumento da rejeição com o aumento da concentração de óleo na alimentação. O aumento da viscosidade do fluido e do filme de óleo deverão ser os responsáveis por esta ocorrência.

5.4.1.3 - EFEITO DA PRESSÃO

Para determinar a influência da pressão de operação efectuaram ensaios nos quais se variou apenas este parâmetro.

Conforme mostra a tabela 5.3, a diminuição de 38% da pressão corresponde a uma diminuição de 3,3 % na concentração de *Soluble 1612* no permeado. Estes resultados poderão ser justificados pelo facto do aumento da força hidrodinâmica poder deformar as gotas de óleo, permitindo uma geometria e uma orientação que favoreça a sua passagem através da membrana.

5.4.1.4 - EFEITO DA VELOCIDADE TANGENCIAL

Para determinar a influência da velocidade tangencial efectuaram ensaios nos quais se variou apenas este parâmetro.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 5.3 a diminuição da velocidade tangencial de 0,22 para 0,15 m/s não alterou significativamente a concentração de *Soluble 1612* no permeado (1,7%). O aumento da velocidade tangencial diminui, ligeiramente, a rejeição do *Soluble 1612*. Este comportamento pode dever-se ao facto de se aumentar a força de atrito e a turbulência tendo como consequência a diminuição do filme de óleo. Diminuindo o filme de óleo, as forças electrostáticas de repulsão das partículas de óleo diminuem facilitando a sua passagem através da membrana.

5.4.1.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO

Realizaram-se ensaios utilizando-se uma solução aquosa com 5,0% de óleo e variou-se a concentração de NaCl, 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2, 3 e 5%. A tabela 5.5 apresenta a concentração de *Soluble 1612* no permeado obtida para cada experiência.

Tabela 5.5

Variação da concentração de *Soluble 1612* com a variação de NaCl na alimentação

Concentração de NaCl na alimentação %	Concentração de <i>Soluble 1612</i> no permeado mg/L
0	6,1
0,5	6,0
1,0	6,1
1,5	6,1
2,0	6,0
3,0	6,0
5,0	6,0

Comparando a concentração de *Soluble 1612* no permeado com as diferentes concentrações de NaCl na alimentação, pode concluir-se que a adição deste sal não influencia a rejeição do óleo. Recorde-se que as micelas aumentam normalmente o seu tamanho com a adição de sal, devido ao aumento da repulsão entre os grupos polares dos tensioactivos. Provavelmente o incremento do diâmetro das micelas, no caso em estudo, não é significativo quando comparado com a massa molecular separada da membrana estudada.

5.4.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O FLUXO DE PERMEADO

Nesta secção será avaliada a influência da temperatura, da concentração de óleo na emulsão, do caudal de alimentação, da pressão de operação e da adição de NaCl no fluxo de permeado da membrana RZ04

5.4.2.1 - EFEITO DA TEMPERATURA

Para determinar a influência da temperatura no fluxo de permeado efectuaram-se ensaios a três temperaturas diferentes, 22, 28 e 43 °C. O efeito da temperatura foi determinado para cinco concentrações de óleo na emulsão, 0,0, 0,5, 2,0, 5,0, 10 e 20% v/v.

O figura 5.5 representa graficamente a influência da temperatura no fluxo de permeado.

A análise da figura 5.5 permite verificar, para as três temperaturas estudadas, que com o aumento da temperatura aumenta o fluxo de permeado para uma mesma concentração. Este efeito é diminuí à medida que se aumenta a concentração de óleo na emulsão. Elevando a temperatura de 22 para 43 °C, para uma concentração igual a 0,5%, o fluxo de permeado aumenta 54%, enquanto que para uma concentração igual a 20% o fluxo de permeado aumenta 12%. O aumento do fluxo de permeado com o aumento de temperatura pode ser justificado pelo facto de o aumento da temperatura ser acompanhado pela diminuição da viscosidade do fluido (Reed,1997).

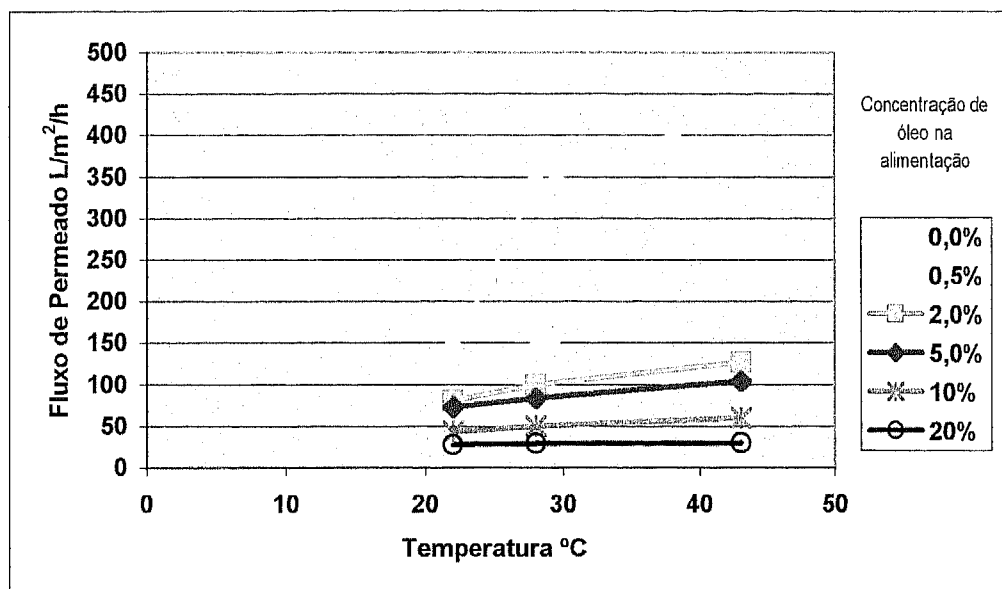


Figura 5.5 - Variação do fluxo de permeado em função da temperatura. $\Delta P = 2,0 \text{ bar}$; $Q_0 = 3 \text{ L/min}$

5.4.2.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA ALIMENTAÇÃO

Para determinar a influência da concentração de óleo na corrente de permeado efectuaram-se ensaios em que se variou a percentagem de óleo emulsionado na alimentação, mantendo constantes as outras condições de operação. As concentrações utilizadas foram as seguintes: 0,0, 0,5, 2,0, 5,0, 10 e 20%. Para cada concentração realizaram-se ensaios a três temperaturas diferentes, conforme referido na secção anterior. A figura 5.6 apresenta graficamente os ensaios realizados.

Os resultados obtidos mostram que o aumento da concentração de óleo na emulsão é acompanhado pela diminuição do fluxo de permeado. A 22°C, quando se aumenta a concentração de óleo na emulsão de 0,5 para 20%, o fluxo diminui 77 %. O aumento da viscosidade do fluido pode ser o factor responsável pela diminuição do fluxo de permeado com o aumento da concentração de óleo na alimentação.

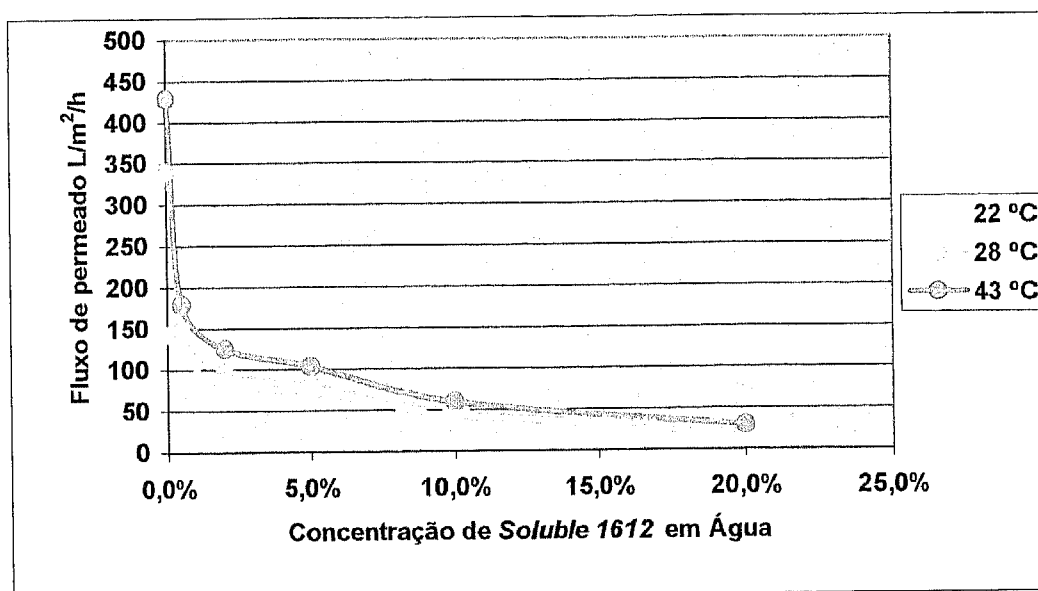


Figura 5.6 - Variação do fluxo de permeado em função da concentração de óleo na alimentação.

$\Delta P = 2,0 \text{ bar}$; $Q_0 = 3 \text{ L/min}$

5.4.2.3 - EFEITO DA PRESSÃO

Para determinar a influência da pressão de operação sobre o fluxo de permeado, efectuaram ensaios nos quais se variou apenas este parâmetro.

A tabela 5.3 mostra que existe uma tendência para a diminuição do fluxo de permeado (1,4%) quando se diminui a pressão de operação (38%). Este comportamento pode estar associado à diminuição da camada hidrofóbica de óleo adjacente à membrana, fruto do aumento da turbulência e do atrito.

Verificando-se apenas um aumento pouco significativo do fluxo de permeado com a pressão pode supôr-se que, em muitas situações, o valor de pressão a utilizar dependerá fundamentalmente do fluxo de permeado pretendido.

5.4.2.4 - EFEITO DA VELOCIDADE TANGENCIAL

Para determinar a influência da variação da velocidade tangencial sobre o fluxo de permeado, efectuaram-se ensaios nos quais se variou apenas este parâmetro.

Conforme mostra a tabela 5.3, quando se diminui a velocidade tangencial de 0,22 para 0,15 m/s o fluxo de permeado diminui 2,9%. Verificou-se que o fluxo de permeado é pouco sensível à variação da velocidade tangencial.

5.4.2.5 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl NA ALIMENTAÇÃO

Para estudar o efeito do NaCl no processo de separação em estudo adicionou-se este sal na preparação da emulsão com 5,0% de óleo. As quantidades de NaCl adicionadas foram as seguintes: 0,5, 1,5, 2,5, 3,0 e 5,0 % v/v. A figura 5.7 apresenta o fluxo de permeado obtido para os ensaios referidos. Tal como se verificou com a rejeição, o aumento de tamanho das micelas com a concentração de NaCl não foi suficiente para alterar o fluxo de permeado.

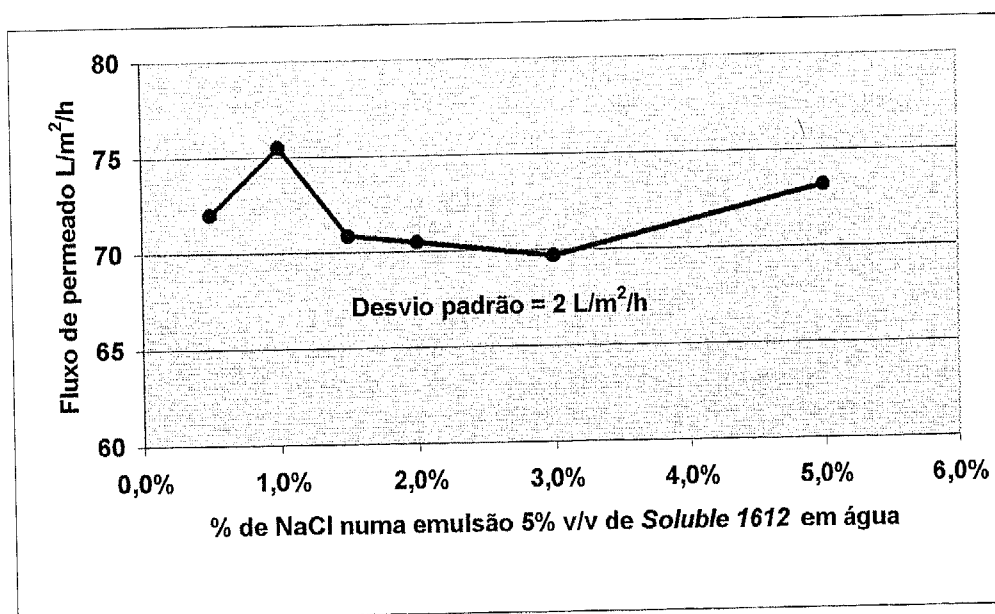


Figura 5.7 - Variação do fluxo de permeado em função da concentração de NaCl na alimentação (óleo 5,0% em água); $\Delta P = 2,0$ bar; $Q_0 = 3$ L/min

As pequenas variações obtidas, conforme ilustra a figura 5.7, com um desvio padrão igual a 2 L/m²/h, devem-se, provavelmente, a erros experimentais, uma vez que a variabilidade é aleatória.

5.5 - SEPARAÇÃO DE MICRORGANISMOS DA EMULSÃO

Para estudar a eficiência da separação de microrganismos promoveu-se, como referido na secção 4.5, o crescimento de microrganismos numa emulsão com óleo a 5,0% v/v. O estudo da remoção de microrganismos do óleo emulsionado foi realizado utilizando uma membrana que permitisse a maior passagem de óleo e cujo tamanho dos poros fosse inferior ao tamanho das bactérias (normalmente considerado superior a 0,45 µm). A membrana seleccionada, de acordo com a tabela 5.2, foi a membrana Nylon 0,22 µm.

A tabela 5.6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.6

Número de bactérias na alimentação e respectivo número de bactérias no permeado

Número de bactérias/ml Alimentação	Número de bactérias/ml Permeado
10 ⁶	10 ⁴

Verificou-se, em três ensaios, que o número de microrganismos e mais especificamente de bactérias diminuía de 10⁶ para 10⁴/ml. A eficiência de rejeição dos microrganismos deve-se ao efeito de peneiração. A passagem de alguns microrganismos através da membrana pode dever-se ao facto de alguns se deformarem (Porter, 1988), adquirindo uma geometria que lhes permita a sua passagem através da membrana. Salienta-se ainda, que durante a reprodução, os microrganismos possuem menores dimensões que em alguns casos lhes permitem atravessar membranas com porosidade muito inferior ao seu tamanho na última fase de crescimento.

5.6- ESTUDO ECONÓMICO

A aplicação de membranas cerâmicas para a remoção de óleo de água é usual. No entanto, um dos grandes inconvenientes das membranas cerâmicas é o seu elevado custo. As membranas cerâmicas de alumina apresentam ainda o inconveniente de não suportarem soluções alcalinas. Os resultados obtidos permitiram verificar que as membranas poliméricas são também capazes de separar óleo emulsionado em água.

Nesta secção tentar-se-á fazer uma avaliação técnica do processo de separação estudado com membranas poliméricas e posterior comparação com os custos utilizando membranas cerâmicas.

Considerando duas situações hipotéticas e utilizando os resultados experimentais podemos estabelecer as condições de operação. A tabela 5.6 apresenta os cenários hipotéticos.

Tabela 5.7

Descrição de duas situações hipotéticas para avaliar a aplicação do sistema estudado

	Objectivo	Caudal L/h	Concentração de óleo na alimentação	Concentração máxima de óleo no permeado para descarga em meio hídrico
Situação I	Remoção de Soluble 1612 de águas de desengorduramento	1 3000	0,5 % $\approx$ 3,9 g/L	15 mg/L
Situação II	Remoção de Soluble 1612 de emulsões de corte	30	5 % $\approx$ 38,5 g/L	15mg/L

A tabela 5.8 apresenta as condições operatórias para as duas situações descritas na tabela 5.7, tendo em consideração a utilização da membrana seleccionada (RZ04) como a mais adequada para a separação em estudo.

Tabela 5.8

Condições operatórias baseadas nos ensaios realizados neste trabalho para as duas situações hipotéticas

	Caudal L/h	Concentração de óleo na alimentação	Pressão	Temperatura	Fluxo L/m ² /h	Velocidade tangencial	Área da membrana*	Concentração de óleo no permeado
Situação I	1 300	0,5 % $\approx$ 3,9 g/L	2 bar	22°C	117	0,33	11 m ²	15 mg/L
Situação II	30	5 % $\approx$ 38,5 g/L	2 bar	22°C	77	0,33	0,4 m ²	15mg/L

* área da membrana = caudal (L/h)/fluxo(L/m²/h)

Segundo Beaton,1984 referido por Cheryan, os custos de investimento e de operação de uma unidade de ultrafiltração repartem-se conforme apresenta a tabela 5.9.

Tabela 5.9

Custo de investimento e operação de uma unidade de ultrafiltração (Beaton, 1984); relacionamento com as duas situações simuladas

	Custo, 1984 dólares/m ² /ano	Custo, 1999 escudos/m ² /ano ⁽¹⁾	Situação I ⁽²⁾ escudos/ano	Situação II ⁽²⁾ escudos/ano
Investimento Total	160	31 312	344 432	12 212
Energia	58	11 351	124 861	4 427
Limpeza	18	3 523	38 753	1 374
Custos de operação	72	14 090	154 990	5 495
Manutenção	16	3 131	34 441	1 221
Total	324	63 407	697 477	24 729

CUSTO DAS MEMBRANAS

Membrana Polimérica ⁽³⁾	-	5 250	57 750	2 100
Total	-	-	1 452 704	51 558
Membrana Cerâmica ⁽³⁾	-	127 500	1 402 500	51 000
Total	-	-	2 797 454	100 458

(1)- taxa de actualização : 3%; Taxa de câmbio: 190 escudos/dólar; (2) - custo,1999 (escudos/m²/ano) x área da membrana (tabela 6.2); (3) - valores fornecidos pela USPerrier

O custo das membranas, segundo a tabela 5.9, influencia significativamente o custo de um tratamento por ultrafiltração. A partir da tabela 5.9 é possível verificar que a utilização de membranas poliméricas é economicamente vantajosa relativamente às membranas cerâmicas.

VI - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão enumeradas as principais conclusões obtidas no trabalho de investigação realizado.

Relembra-se que o presente estudo teve como objectivo avaliar a eficiência de membranas de ultrafiltração poliméricas na separação de óleo emulsionado em água. O interesse deste trabalho consiste na comparação dos resultados obtidos com os verificados, por vários investigadores, com membranas cerâmicas.

Durante a realização dos ensaios, e perante os resultados observados com as membranas de microfiltração, colocou-se a hipótese de remoção de microrganismos aplicando este tipo de membranas. Assim, efectuaram-se, ainda, diversos ensaios com o fim de estudar a separação de microrganismos da emulsão com membranas de microfiltração.

Recordemos que os objectivos do trabalho incluíam a selecção da membrana mais eficiente, do conjunto em estudo, para a separação de óleo da água (emulsionados). A avaliação da eficiência baseou-se no grau de remoção do óleo e no fluxo de permeado. Analisou-se, também, o comportamento da rejeição e do fluxo do permeado em função dos parâmetros operatórios do processo (pressão, temperatura e velocidade tangencial) e com a concentração de óleo na alimentação.

As principais conclusões obtidas a partir do trabalho de investigação realizado foram as seguintes:

1. Quando a concentração de óleo na alimentação é inferior a 20% v/v, todas as membranas de ultrafiltração estudadas permitem obter um permeado com uma concentração de óleo inferior

a 15 mg/L (limite máximo permitido por lei para descarga de efluentes líquidos em meio hídrico)

2. Nenhuma das membranas de microfiltração estudadas permitiu obter um permeado com uma concentração de óleo inferior a 15 mg/L (limite máximo permitido por lei para descarga de efluentes líquidos em meio hídrico).
3. As membranas neutras ou ligeiramente hidrofílicas são aquelas que permitem um maior fluxo de permeado.
4. As membranas que se afastam da neutralidade (hidrofílicas/hidrofóbicas) são aquelas com as quais se obtêm maiores rejeições de óleo. Este comportamento deve-se, provavelmente, à formação de uma película de óleo, que por repulsão iónica dificulta a passagem dos hidrocarbonetos através da membrana. Este filme forma-se à superfície das membranas hidrofóbicas, conforme o modelo proposto por Mueller, 1991. No caso das membranas hidrofílicas estas ficam, provavelmente, ligadas a tensioactivos aniónicos que por sua vez estabelecem ligações com os hidrocarbonetos formando-se, também neste caso, uma película de óleo.
5. A membrana mais adequada, de entre as estudadas, para a separação do *Soluble 1612* da água foi a membrana de ultrafiltração RZ04. Esta membrana foi aquela que permitiu obter um maior fluxo de permeado, tendo-se obtido uma rejeição de 99,99% e um fluxo de permeado de 77,4 L/m²/h.
A membrana RZ04 tem um carácter hidrofóbico pouco acentuado e apresenta uma massa molecular separada entre 40 e 60 000 u.m.a. . Pode operar com soluções com pH entre 1-13 e temperaturas até 100°C.
6. O decaimento do fluxo de permeado com o tempo, nos ensaios realizados, com as membranas de ultrafiltração e de microfiltração, permite concluir que nos processos estudados as condições de estado estacionário estabelecem-se rapidamente.

7. Ao aumento da temperatura corresponde um aumento do fluxo de permeado e uma diminuição da rejeição. Este comportamento está associado à diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura.
8. O efeito do aumento da velocidade tangencial no fluxo de permeado e na rejeição, é pouco significativo. O ligeiro aumento do fluxo de permeado observado e a diminuição da rejeição pode ser justificado pela diminuição da camada estagnante, devido ao maior atrito.
9. Verificou-se que o aumento da pressão de alimentação tinha um pequeno efeito sobre o fluxo de permeado e a rejeição. O ligeiro aumento do fluxo de permeado e diminuição da rejeição podem dever-se ao aumento da força hidrodinâmica com o aumento da pressão.
10. O aumento da concentração de óleo na alimentação origina menores fluxos de permeado e menor rejeição. Este comportamento deve-se, provavelmente, ao aumento do filme de óleo adjacente à membrana.
11. As conclusões relativas à influência da temperatura, pressão, aumento da concentração de óleo na alimentação e velocidade tangencial são idênticas às referidas por Reed, 1997 após ensaios com membranas cerâmicas.
12. A adição de sal NaCl não interfere nem no fluxo de permeado nem na rejeição do *Soluble 1612*.
13. A partir de uma prospecção do mercado verifica-se que as membranas de ultrafiltração poliméricas apresentam menores custos quando comparadas com as membranas de ultrafiltração cerâmicas. De acordo com os resultados obtidos a separação do *Soluble 1612* seria economicamente vantajosa se se utilizasse membranas poliméricas em vez das usuais membranas cerâmicas.
14. A membrana *Nylon 0,22 μm* de microfiltração permite reduzir a concentração de bactérias/ml de 10^6 para 10^4 bactérias/ml, sem prejuízo significativo da concentração de óleo na emulsão.

6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do trabalho realizado julga-se que seria pertinente realizar trabalhos de investigação para aprofundar algumas das teorias desenvolvidas nesta dissertação. Neste capítulo serão enunciados tópicos que poderão servir de ponto de partida para novos estudos.

- Após uma prospeção do mercado verificou-se que existe pouca diversidade de membranas de ultrafiltração do tipo acrílico para aplicação em sistemas industriais. As membranas referidas têm como desvantagem apresentarem uma gama de distribuição de diâmetro de poros alargada quando comparadas com membranas de outros materiais. Esta desvantagem pode estar na origem da diminuta disponibilidade, para aplicação industrial. A partir desta observação julga-se pertinente, após os resultados obtidos neste trabalho, estudar os vários tipos de membranas acrílicas na separação de hidrocarbonetos da água a fim de avaliar qual o mais indicado para levar a cabo este tipo de separação.
- A eliminação de microrganismos das emulsões é realizada vulgarmente utilizando biocidas. Os biocidas constituem um poluente importante e podem provocar doenças dermatológicas ao Homem. A utilização de membranas na separação de microrganismos de emulsões é uma situação inovadora que evita o emprego de biocidas. Assim, o estudo de membranas que levem a cabo esta separação é extremamente interessante.

Após algumas consultas ao mercado conclui-se que existem poucas membranas de microfiltração com porosidade compreendida entre o diâmetro médio das partículas de óleo e o diâmetro médio dos microrganismos. Por este motivo seria interessante estudar o tipo de microrganismos que usualmente contaminam emulsões oleosas assim como membranas especialmente concebidas para a sua separação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamson, Arthur W., (1990) *Physical Chemistry Of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc

Archer, António Barreto (1998) *Estudo da Separação de um Tensioactivo Aniónico por Nanofiltração*, Dissertação, Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia

Atlas, Ronald M., (1997) *Principles of Microbiology*, Mc Graw Hill, New York

Carreño, Cesar E. Labarta e Ipiñazar, Enrique, (1997) *Tratamiento de Fluidos de Corte Estudio Comparativo de los Diferentes Processos de Reciclaje; Residuos, Nº 37*

Caetano, A.; Pinho, M. N. ; Drioli, E. e Muntau, H. (eds.), (1995) *Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

Cheryan, Munir, (1986) *Ultrafiltration Handbook*, Technology Publishing Company, Inc, Pennsylvania, EG. W.

Hartinger, Ludwig, (1994) *Handbook of effluent Treatment and Recycling for the Metal finishing Industry*, redwood Books, Trowbridge, Wiltshire, USA and ASM International

Hierenz, Paul C. e Rajagopalan, Raj, (1997) *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc, New York

Hvid, K.B. ; Nielsen, P.S. e Steengard, F.F. , (1990) *Preparation and Characterization of a New Ultrafiltration Membranae*, *Journal of Membrana Sciense*, 53, 189-202

- Jonsson, Ann-Sofi e Jonsson, Benet**, (1991) The Influence of Nonionic and Ionic Surfactants on Hydrophobic and Hidrophilic Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 56,49-76, Elsevier Science Publishers B.V.
- Kim, Jae-Jin; Chinen, A. e Ohya, H.**, (1997) Membrane Microfiltration of Oily Water, *Macromol. Symp.*, 118, 413-418, Huthig & Wepf Verlag, Zug
- Laforest, Valérie; Grange, Didier e Bourgois, Jacques**, (1998) Gestion de L'eau dans Les Ateliers de Tratamiento de Surface; L'eau, L'industrie, Les Nuisances, N° 211
- Markers,Jonh H. ; Lynn, Scott e Radke, Clayton J.**, (1995) Cross-Flow Ultrafiltration of Micellar Surfactant Solution, *Aiche Journal*, 9, Vol. 41, 2058-2066
- Martinez, Maria Isabel; Arzálluz, Miguel Sanches e Azqueta, Jesus Terradillos**, (1994) Estudio Sobre La Tecnologia de Ultrafiltracion Aplicable al Tratamineto de Residuos de Fluidos de Corte Acuosos, *Mapfre Seguridad*, N° 55
- Maurel, Alain**, (1996) Opérations Unitaires; Techniques de L'ingénier, *Traité Genie et Procédés Chimiques*
- Metcalf & Eddy**, (1991) *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*; McGraw Hill, New York
- Michael J.; Chan, E. C. S. e Kriee, Noel R**, (1993) *Microbiology: Concepts and Applications*, Mcgraw-Hill, Inc, New York
- Miller, C. E Neoggi**, (1985) *Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker, Inc, New York
- Mizier, Marie-Odile**, (1998) Les Membranes: Une Solution À Bien Des Problèmes: Léau, L'Industrie, Les Nuisances, N° 211



Mueller, Jeffrey; Cen, Yanwei e Davis, Robert H. (1997) Crossflow Microfiltration of Oily Water, Journal of Membrane Science, 129, 221-235

Mulder, Marcel, (1991) Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers

Nys, Jacques e Vidal, Leopoldo, (1997) La Gestion del Ciclo de Vida de Los Productos Sobre la Linea de Tratamiento de Superficies, Residuos, N° 40

Odendaal, P.; Wiesner, M. e Mallevialle, J. ,(1996) Water Treatment Membrane Processes, McGraw Hill, New York

Reed, Brian E.; Lin, Wei; Dunn, Chris; Carriere, Patrick e Roark, Gary, (1997) Treatment of an Oil/Grease Wastewater Using Ultrafiltration: Pilot-Scale Results, Separation Science and Tecnology, 32, 1493-1511, Marcel Dekker, Inc, New York

Scott, Keith, (1995) Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology

Visitin, Dionisio, (1998) Vacuum Evaporation of Exausted Oil-Emulsions and the Reuse of the Distillate, Filtration and Separation

APÊNDICE

EXEMPLO DE UM ENSAIO

Ensaio: 29**MEMBRANA: WC02**

Concentração de óleo na alimentação: 38,5 g/L

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:

Concentração de óleo no permeado: 35 500 mg/L

Velocidade Tangencial: 0,33 m/s

Rejeição: 7,79 %

Pressão de operação: 1,7 bar**Temperatura: 22 °C**

Tempo (s)	Massa de permeado (g)	Caudal mássico de permeado (g/min)	Fluxo de permeado (ml/min)
5,054	0,01	—	—
5,254	0,08	21,00	81,290
5,454	0,17	27,00	104,516
5,654	0,17	0,00	0,000
5,854	0,17	0,00	0,000
6,054	0,34	51,00	197,419
6,254	0,51	51,00	197,419
6,454	0,68	51,00	197,419
6,654	0,89	63,00	243,871
6,854	1,14	75,00	290,323
7,054	1,31	51,00	197,419
7,254	1,51	60,00	232,258
7,454	1,51	0,00	0,000
7,654	1,89	114,00	441,290
7,854	1,89	0,00	0,000
8,054	2,08	57,00	220,645
8,254	2,28	60,00	232,258
8,454	2,39	33,00	127,742
8,654	2,53	42,00	162,581
8,854	2,98	135,00	522,581
9,054	3,21	69,00	267,097
9,254	3,35	42,00	162,581
9,454	3,35	0,00	0,000
9,654	3,35	0,00	0,000
9,854	3,63	84,00	325,161
10,054	3,9	81,00	313,548
10,254	4,2	90,00	348,387
10,454	4,54	102,00	394,839
10,654	4,98	132,00	510,968
10,854	5,23	75,00	290,323
11,054	5,42	57,00	220,645
11,254	5,42	0,00	0,000
11,454	5,42	0,00	0,000
11,654	5,68	78,00	301,935
11,854	5,68	0,00	0,000
12,054	5,68	0,00	0,000
12,254	6,08	120,00	464,516
12,454	6,08	0,00	0,000
12,654	6,47	117,00	452,903
12,854	6,88	123,00	476,129

(...)

1190,1	396,57	6,00	23,226
1190,3	396,74	51,00	197,419
1190,5	396,75	3,00	11,613
1190,7	396,78	9,00	34,839
1190,9	396,81	9,00	34,839
1191,1	396,85	12,00	46,452
1191,3	396,88	9,00	34,839
1191,5	396,91	9,00	34,839
1191,7	396,94	9,00	34,839
1191,9	396,98	12,00	46,452
1192,1	397,01	9,00	34,839
1192,3	397,04	9,00	34,839
1192,5	397,08	12,00	46,452
1192,7	397,11	9,00	34,839
1192,9	397,14	9,00	34,839
1193,1	397,17	9,00	34,839
1193,3	397,2	9,00	34,839
1193,5	397,21	3,00	11,613
1193,7	397,23	6,00	23,226
1193,9	397,26	9,00	34,839
1194,1	397,3	12,00	46,452
1194,3	397,33	9,00	34,839
1194,5	397,37	12,00	46,452
1194,7	397,41	12,00	46,452
1194,9	397,44	9,00	34,839
1195,1	397,47	9,00	34,839
1195,3	397,49	6,00	23,226
1195,5	397,51	6,00	23,226
	Média	8,49	32,86
	Nº de pontos	2353,00	2353,00
	Desvio padrão	7,73	29,91
	Intervalo de confiança	0,41	1,588
	99,9%		
	Erro máximo	4,8%	4,8%

