

5 MODELOS MATEMÁTICOS

A formulação de modelos matemáticos capazes de descrever os PSM, não é tarefa trivial, pois inúmeros parâmetros precisam ser avaliados e contabilizados (Garba, 1999). É importante que se contemplem aspectos termodinâmicos e cinéticos e que, as peculiaridades de cada tipo de processo, sejam de alguma forma incorporadas aos modelos clássicos.

Resumidamente, um bom modelo deve ser um auxiliar preditivo capaz de quantificar uma operação com um bom embasamento do fenômeno físico que rege o processo e matematicamente baseado em variáveis operacionalmente acessíveis, além é claro de se utilizar o menor número possível de “considerações” (Schafer, 2005).

Estudos relacionados ao desenvolvimento de modelos matemáticos auxiliam, por exemplo:

- na previsão e/ou simulação da eficiência e da hidrodinâmica dos processos;
- na realização de projetos mais eficientes e mais econômicos;
- na transformação de projetos de bancada em escala-piloto ou industrial.

De forma geral, os modelos que descrevem os PSM, particularmente aqueles cuja força motriz é a diferença de pressão, precisam contemplar alguns requisitos básicos (Straatsma, 2002):

- prever o fluxo transmembrana e a concentração de todos os componentes, no permeado e no concentrado, como uma função da pressão aplicada, considerando as propriedades da membrana (distribuição de tamanho de poros, porosidade, espessura, características de carga) e composições de alimentação;

- determinar as propriedades da membrana tendo como ponto de partida um problema real, ou seja, valores de rejeição e fluxo desejados e alimentação com características específicas;
- estimar o comportamento dos processos de forma eficiente relacionando os parâmetros hidrodinâmicos do processo com a eficiência da operação

As membranas de NF assim como as de UF e MF, são morfologicamente porosas e tem como força motriz de operação ΔP . Entre si, tais membranas se diferenciam em função do tipo de material de que são feitas e ainda do tamanho, geometria e distribuição dos poros em sua estrutura.

A nanofiltração, em especial, é um processo muito complexo. Os eventos que conduzem a rejeição nesse tipo de membranas ocorrem em uma escala da ordem de nanômetros. Trata-se de uma escala não muito maior que a atômica e por esta razão as descrições macroscópicas de hidrodinâmica e interações começam a apresentar uma descontinuidade.

Os cálculos dos eventos citados podem ser imensamente complexos e capazes de demandar longos períodos de cálculo computacional para sua solução.

O grande desafio dos pesquisadores é de desenvolver modelos que contenham o entendimento fundamental dos fenômenos que governam a separação, porém com quantificações simples e visando potenciais aplicações industriais.

A descrição matemática da rejeição a solutos sem carga em membranas de nanofiltração geralmente se baseia no modelo hidrodinâmico do *continuum*.

Nesse tipo de modelo os parâmetros estruturais são de fundamental importância uma vez que, a separação se dá, majoritariamente, em função da exclusão por tamanho. A seletividade das membranas porosas está baseada principalmente nas diferenças entre tamanho de partícula e tamanho de poros. (Afonso, 2000).

O fluxo de solvente em membranas porosas, pode ser calculado através de equações do tipo Hagen-Poiseuille ou Konezy-Carman, dependendo das características dos poros da membrana e ainda das características do escoamento.

No modelo de Hagen-Poiseuille, considerado matematicamente como uma aproximação das mais simples, admite-se que a membrana é um conjunto de

cilindros paralelos, perpendiculares ou oblíquos à superfície por onde o solvente passa graças ΔP aplicada ao sistema: (Cremasco, 2002). Estudos recentes (Bowen, 2000) validam a utilização desta relação para membranas de NF com estrutura porosa.

$$J_s = \frac{L_p \cdot \Delta P}{\Delta x}$$

$$\text{Sendo } L_p = (\epsilon \cdot r^2) / (8\eta \cdot \tau) \quad \text{e} \quad \epsilon = (n_p \cdot \pi r^2) / A_m$$

Onde:

J_s : fluxo volumétrico do solvente, L_p : permeabilidade da membrana, ΔP : gradiente de pressão, Δx : espessura da membrana, ϵ : porosidade superficial da membrana, r : raio dos poros, η : viscosidade do solvente, τ : tortuosidade do poro, n_p : número de poros, A_m : área da membrana.

A equação que define o fluxo de soluto não pode ser expressa em função da pressão uma vez que a relação entre fluxo e pressão não é linear, por isso tal relação é dada em função da concentração como pode se observar na equação:

$$J_i = A \frac{\Delta C}{L}$$

Onde:

A : constante que depende das interações entre o soluto e o material da membrana (polímero), ΔC : diferença de concentração do soluto de cada lado da membrana, L : espessura da membrana.

Visando melhorar a eficiência dos modelos, ao longo do tempo, e com base na observação dos fenômenos que influenciam a partição e a transferência de massa nos PSM, diversas contribuições foram sendo agregadas aos modelos existentes e novas formulações foram surgindo.

Inicialmente as descrições do transporte em membranas eram baseadas em equações fenomenológicas como: modelo do filme, modelo das resistências em série e modelo osmótico.

Tais modelos tornaram-se consagrados pois ainda hoje servem de base para adaptações ou aperfeiçoamentos de acordo com o PSM a ser modelado.

5.1. Modelo do filme

Nos PSM, assim como em todos os processos de filtração, a retenção preferencial das membranas faz com que as características de concentração da alimentação sejam diferentes se compararmos, a interface membrana-solução e o seio do fluido.

No modelo do filme leva-se em conta esse diferencial de concentração e contabiliza-se o efeito da polarização de concentração no cálculo do fluxo.

O modelo do filme pode ser utilizado em filtração tangencial e admite que o escoamento da solução a ser filtrada possa ser dividido em duas regiões: uma constituída por um filme estagnado, de espessura d , que é a região da polarização de concentração, e outra onde a solução escoar livremente (**Figura 5.1**).

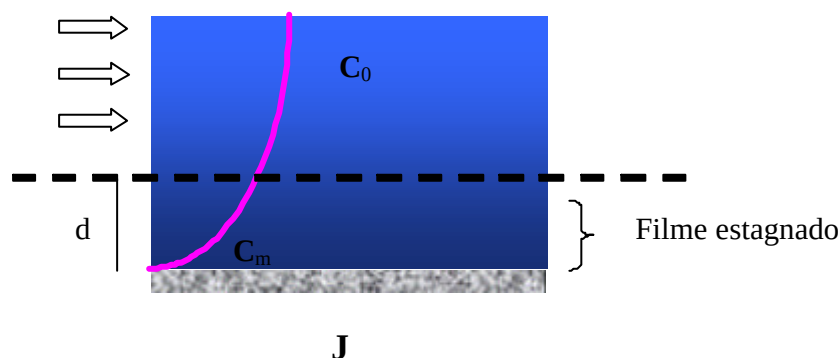


Figura 5.1 - Representação esquemática do modelo do filme

Para se chegar ao modelo, é preciso fazer o balanço de massa, nas condições de regime estabelecido de transferência de massa, ao longo da espessura do filme estagnado. Tal condição é alcançada quando o transporte convectivo do soluto para a membrana é igual à soma do fluxo permeado com o fluxo retro difusivo.

Integrando-se a equação do balanço de massa, chega-se ao modelo:

$$J = K \cdot \ln \left[\frac{(C_m - C_p)}{(C_0 - C_p)} \right], \text{ onde } K = \frac{D}{\delta}, \text{ sendo } R = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

Onde:

J, representa o fluxo permeado; K, o coeficiente de transferência de massa no filme estagnado; R o coeficiente de rejeição da membrana; C_m , concentração de soluto no interior do filme, na interface membrana solução; C_0 , concentração de soluto no seio da solução; C_p , concentração de soluto no permeado e δ , espessura do filme estagnado.

Deve ser salientado que tanto J como C_m , C_p e δ dependem das características da membrana utilizada e das condições de operação do sistema (pressão transmembrana e velocidade tangencial da solução - Número de Reynolds).

5.2. Modelo das resistências em série

O modelo das resistências em série considera que além da polarização de concentração outros fenômenos podem interferir nas características de fluxo através das membranas.

Segundo este modelo para calcular o fluxo, é necessário adicionar ao modelo que calcula o fluxo de água pura as resistências que surgem no decorrer da operação. Tais resistências são devidas a fenômenos como: polarização de concentração, formação de camada gel, adsorção de soluto nas paredes dos poros ou na superfície da membrana e obstrução dos poros.

O fluxo inicial de água pura em membranas, pode ser expresso como:

$$Fluxo = \frac{\text{força motriz}}{\text{viscosidade} * \text{resistência total}}$$

para os processos movidos por gradiente de pressão (MF, UF, NF e OI) a expressão fica:

$$J_w = \frac{\Delta P}{h R_T}$$

onde:

J_w , fluxo de água pura estimado pelo modelo das resistências em série; ΔP , pressão transmembrana; η , viscosidade do permeado; R_t , resistência total.

A **Figura 5.2** esquematiza as principais resistências contabilizadas no modelo e resumidas na expressão matemática acima como resistência total (R_t).

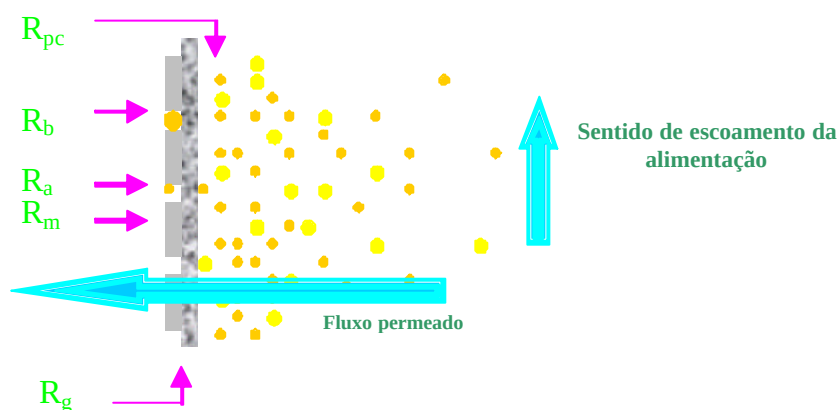


Figura 5.2 - Ilustração do modelo das resistências

$$J_w = \frac{\Delta P}{h (R_m + R_c + R_{pc} + R_a + R_b)}$$

onde: R_c , resistência pela formação de torta; R_{pc} , resistência pela polarização de concentração; R_b , resistência por bloqueio de poro; R_a , resistência por adsorção,

R_m resistência oferecida pela membrana e R_g resistência oferecida pela camada gel.

5.3. Modelo osmótico

O modelo osmótico admite que a queda de fluxo em relação ao fluxo do solvente puro, observada quando se trabalha com uma solução, é devido, fundamentalmente, a pressão osmótica do soluto na solução nas condições de operação do sistema.

O fluxo permeado da solução seria, então, equivalente ao fluxo permeado do solvente puro, caso o sistema fosse operado a uma pressão transmembrana ou uma diferença de pressão efetiva equivalente a $(\Delta P - \Delta \pi)$, $\Delta \pi$ é a diferença entre a pressão osmótica da uma solução em contato com a membrana (que se encontra numa concentração C_m de soluto) e a pressão osmótica da solução permeada (a uma concentração C_p do soluto), ou seja:

$$\Delta p = (p(C_m) - p(C_p))$$

Assim, pelo modelo osmótico, o fluxo permeado pode ser expresso por:

$$J = \frac{1}{m \cdot R_m} (\Delta P - \Delta p)$$

A pressão osmótica, por ser uma propriedade coligativa é dependente do número de moléculas ou íons presentes na solução. Assim, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de moléculas pequenas e sais é bem maior do que a pressão osmótica de macromoléculas.

5.4. Adequações dos modelos para a nanofiltração

Inicialmente a descrição do transporte em membranas de NF era feita utilizando-se equações fenomenológicas com base na termodinâmica do não equilíbrio.

Levando-se em conta que o processo de nanofiltração possui peculiaridades que o diferenciam dos demais PSM, como por exemplo, a capacidade de separar íons, alguns grupos vêm se dedicando ao desenvolvimento de aproximações da teoria do *Continuum* capazes de descrever de forma eficiente e aplicada (tendo em vista utilizações industriais potenciais) o processo de NF.

De forma geral, o que se faz é utilizar parâmetros experimentais nos cálculos, e o que se observa são modelos com muitas limitações, mas eficientes no que se propõe (Mohammad, 2003).

Contabilizar o *fouling* e a separação devido a presença de compostos carregados na solução e na superfície das membranas bem como adaptar os modelos da escala macroscópica para nanométrica são os primeiros passos para o desenvolvimento de modelos eficientes.

Alguns anos atrás pesquisadores como, Kedem e Katchalsky (1963) e Spiegler e Kedem (1966) citados no trabalho de Garba (1999), propuseram caracterizar os mecanismos de transporte da OI usando equações baseadas na termodinâmica do não-equilíbrio. Eles consideraram formalmente que a membrana é uma “caixa preta”, e suas características podem ser estimadas pelo estudo das fases homogêneas vizinhas (Garba, 1999).

Nesse tipo de modelo não havia descrição do transporte de íons através da membrana e não era possível caracterizar a estrutura e as propriedades elétricas da membrana

O modelo por eles desenvolvido foi usado por muitos autores para prever o desempenho de separação das membranas. Perry e Linder (1989) em sua descrição sobre rejeição a íons negativos e Schiring e Widmer (1992) em seu estudo sobre a separação de sais e corantes provaram a eficiência de tais aproximações.

Outra descrição de sistemas de NF proposta por Grosse e Osterle (1968) e Jaczio et.al (1972) pode ser feita através do modelo “eletrocinético espaço-carga”. Esse modelo descreve o escoamento de solutos carregados em capilares também carregados. Íons são tratados como cargas pontuais e a distribuição radial destes nos poros é definida pela equação de Poisson-Boltzmann. Anos mais tarde Tsuru et.al (1991) e Wang et. Al (1995) complementaram a proposta modelando o transporte dos íons através dos poros pela equação de Nerst-Planck estendida.

Os modelos mais difundidos para NF são derivados do modelo “espaço-carga” com algumas considerações como por exemplo, que a concentração de íons e o potencial sejam homogêneos transversalmente ao poro. Esta consideração é válida quando a densidade de carga superficial é pequena, os poros são suficientemente próximos e a separação se dá em condições normais de NF (Tsuru et al, 1991).

No modelo DSPM (Donann-Steric-Pore-Model) o transporte de íons é descrito com base na equação de Nerst-Planck estendida. Este modelo é adequado de forma que contabilize os dois diferentes tipos de mecanismos de separação presentes na NF, elétrico (efeito Donann) e por tamanho (efeito estérico).