

### 3

## Parâmetros de Desempenho da NF

A propriedade mais importante das membranas de NF é a sua habilidade no controle da taxa de permeação de diferentes espécies. Membranas sintéticas são utilizadas em processos de separação visando o fracionamento dos componentes de uma mistura, restringindo o transporte de uma ou várias espécies químicas de uma maneira específica. Este transporte pode ocorrer por difusão ou convecção, induzido por gradiente de pressão.

O desempenho de uma membrana e do processo de separação é determinado, fundamentalmente, por dois parâmetros: seletividade e permeabilidade, ambos avaliados em função da rejeição da membrana aos componentes de interesse e do fluxo de permeado.

### 3.1.

#### Seletividade

A seletividade da membrana de NF é expressa pelo indicador coeficiente de rejeição (Rej), conforme a fórmula a seguir:

$$\text{Rej} = 100 * \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \quad (3.1)$$

Onde  $C_f$  = concentração do soluto na alimentação;  $C_p$  = concentração do soluto no permeado.

Em membranas de NF, as partículas não-carregadas eletricamente são rejeitadas predominantemente pela exclusão por tamanho (efeito estérico: relação entre os tamanhos das partículas da solução de alimentação e dos poros superficiais da membrana), já as partículas carregadas são rejeitadas também por interações eletrostáticas entre a matriz polimérica superficial da membrana e as espécies carregadas da solução de alimentação. A incorporação ou presença de cargas elétricas nas superfícies das membranas pode favorecer também a predominância do efeito Donnan, que ocorre quando dois compartimentos contendo eletrólitos

estão separados por uma membrana semipermeável e a mobilidade dos eletrólitos que permeiam através da membrana é alterada pelo eletrólito rejeitado, visando o equilíbrio da neutralidade elétrica entre os compartimentos [7, 54, 55]. No caso de membranas com carga fixa, os solutos com carga oposta a da membrana (contra-íons) são atraídos, formando uma blindagem da carga superficial da membrana, enquanto os solutos com mesma carga (co-íons) são repelidos, reduzindo sua concentração na membrana e elevando sua rejeição. Outro mecanismo não-estérico de rejeição que tem sido proposto recentemente é o de exclusão dielétrica, que ocorre devido às interações de íons com interfaces polarizadas entre meios de constantes dielétricas diferentes. A redução na constante dielétrica do solvente quando está confinado nos poros das membranas (efeito Born) é um dos principais mecanismos envolvidos na exclusão dielétrica, já que aumenta a influência das forças eletrostáticas no meio aquoso dentro dos poros sobre os solutos carregados, dificultando a sua permeação [56, 57].

Os íons como o cloreto (1,81 Å) e o sódio (0,95 Å), possuem baixa rejeição, uma vez que são menores que os poros da membrana (aproximadamente 10 Å, ou seja, 1 nm). Entretanto, sabe-se que espécies com maior massa molecular, mais hidratadas – em soluções aquosas o íon sódio hidratado pode alcançar um tamanho de 3,6 Å - e ramificadas podem ser mais rejeitadas [58, 59]. Além disso, para as membranas com carga superficial negativa, a rejeição aumenta com a carga aniônica do soluto. Íons negativos e multivalentes, como o sulfato (2,4 Å), são mais rejeitados que os cátions, como o cálcio (1,23 Å), e os ânions monovalentes, como o cloreto. Para a remoção de sulfato da água do mar, a camada superficial de poliamida carregada negativamente causa a repulsão ao ânion e define a sua rejeição. A rejeição aos íons monovalentes diminui com o aumento da concentração salina do meio. Isto é explicado pelos princípios de exclusão de Donnan e dielétrica, no qual, em misturas salinas com concentrações elevadas de cátions, mais íons estão disponíveis para blindar as cargas negativas da superfície da membrana e causar um excesso de carga positiva no permeado, tornando mais fácil a permeação de ânions monovalentes e, para manter a eletroneutralidade, o transporte acoplado de co-íons (no caso, cátions monovalentes) através da membrana [54, 56].

O aumento da temperatura da solução de alimentação também resulta em menor rejeição, como efeito de menor viscosidade e maior taxa de difusão. Enquanto que, o aumento da pressão causa aumento da rejeição, como efeito do aumento do fluxo permeado do solvente que não é acompanhado por aumento no transporte de sais, pois sua força motriz não é, predominantemente, dependente da pressão, e sim, da concentração. Este efeito causa uma redução na concentração de sal no permeado e, portanto, um aumento na rejeição, limitado a um nível onde ocorre uma estabilização devido a parte do fluxo de sais que se mantém acoplada ao fluxo de solvente [60, 61]. A separação de sais multivalentes e solutos orgânicos de massa molar maior que 500 Dalton caracteriza membranas de NF que possuem seletividades entre OI e UF. Para íons multivalentes, tais membranas mostram uma rejeição comparável com as de OI, acima de 99%, mas diferem principalmente para os íons monovalentes, apresentando, neste caso, rejeições muito inferiores que a OI [43]. A Tabela 3.1 apresenta os valores de rejeição de membranas de OI, NF e UF para diferentes espécies:

Tabela 3.1: valores de rejeição de membranas de OI, NF e UF para diferentes espécies [16].

Espécie	OI	NF	UF
NaCl	99%	0-70%	0%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99%	99%	0%
CaCl <sub>2</sub>	99%	90%	0%
MgSO <sub>4</sub>	>99%	>99%	0%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	0-5%	0%
HCl	90%	0-5%	0%
Frutose	>99%	20-99%	0%
Sacarose	>99%	>99%	0%
Ácido Húmico	>99%	>99%	30%
Vírus	99,99%	99,99%	99%
Proteína	99,99%	99,99%	99%
Bactéria	99,99%	99,99%	99%

A seletividade de membranas de NF é influenciada, fundamentalmente, pelos seguintes fatores:

- **Propriedades da Membrana:** porosidade (fração da área de membrana ocupada por poros), diâmetro dos poros e características químicas da superfície da membrana, como a carga elétrica superficial;
- **Propriedades do Soluto:** carga iônica, concentração, massa molecular, polaridade, graus de hidratação e de ramificação molecular; e
- **Propriedades da Solução de Alimentação:** temperatura, pH e pressão.

Na OI, muitos autores admitem que a seletividade das membranas é determinada pela interação partícula/polímero através do mecanismo de sorção e difusão, que ocorre em três etapas: sorção dos componentes no material polimérico da membrana, difusão através da membrana e dessorção para o lado de menor pressão [43, 49]. A rejeição de algumas membranas comerciais de NF comparada com membranas de OI é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Rejeição de diversos solutos por membranas comerciais de NF e OI [62].

Solutos	Rejeição		
	FT-30 (OI)	XP-45 (NF)	XP-20 (NF)
NaCl	99,5	50	20
MgCl <sub>2</sub>	>99,5	83	-
MgSO <sub>4</sub>	>99,5	97,5	85
NaNO <sub>3</sub>	90	<20	0
Etileno glicol	70	24	11
Glicerol	96	44	15
Glicose	99	95	60
Sacarose	100	100	89

Pontalier et al., 1997 [54], demonstraram que a seletividade de membranas de NF é definida por uma combinação mecanismos físico-químicos. Nos estudos conduzidos pelo grupo foi observado que moléculas grandes foram retidas por efeitos estéricos e eletrostáticos, enquanto que moléculas menores e fracamente carregadas foram separadas por forças superficiais e interações interfaciais.

A primeira geração de membranas utilizadas em URS foi a Filmtec<sup>®</sup> NF-40, posteriormente substituída pela segunda geração com a Filmtec<sup>®</sup> SR-90, ambas se caracterizam por apresentar elevada rejeição ao íon sulfato (98-99%) e baixa

rejeição ao íon cloreto (4-9%). Recentemente, a Dow Chemical desenvolveu outro modelo, mais moderno (Filmtec® SR90-400i), considerado 20% mais eficiente que a Filmtec® SR-90, quanto a remoção de sulfato [56].

### 3.2.

#### Permeabilidade

O fluxo permeado é definido como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo, geralmente controlada pelo indicador de rendimento ou recuperação de fluxo [63]:

$$\text{Rec} = 100 * \frac{J_p}{J_f} \quad (3.2)$$

Onde:

Rec = recuperação;

$J_f$  = fluxo de alimentação;

$J_p$  = fluxo permeado.

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a transição entre membranas de OI e UF, evidenciando a região de atuação da NF. Geralmente, a permeabilidade diminui com a maior seletividade da membrana, ou seja, a permeabilidade da água através das membranas de UF é maior que a permeabilidade através das membranas de OI [17].

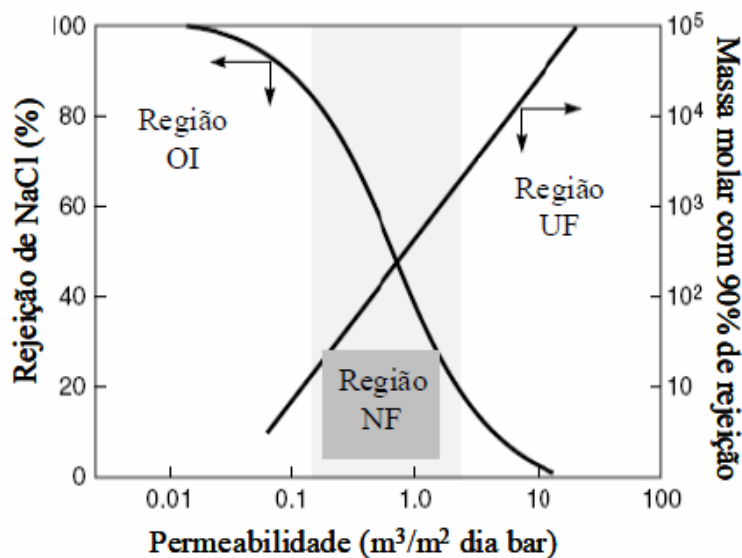


Figura 3.1: Transição esquemática entre membranas de NF, OI e UF, reprodução de [17], adaptado de [55].

Diversos fatores podem causar a degradação do desempenho da membrana:

- Modificações nas propriedades da membrana: pode ocorrer como resultado da deterioração física ou química da membrana. Em pressões elevadas de operação de NF, além do fenômeno de compactação, a membrana pode apresentar deformação que modifica a sua permeabilidade, aumentando sua resistência hidráulica. A deterioração química ocorre quando o pH, temperatura e outros fatores ambientais são incompatíveis com a membrana, principalmente em função de regimes de limpeza frequentes e intensos;
- Modificações nas propriedades da corrente de alimentação: quando ocorre um aumento na viscosidade ou na densidade da corrente de alimentação, ou uma mudança na difusividade devido a um aumento na concentração de solutos, o fluxo deverá ser menor, considerando-se a hidrodinâmica do processo;
- Polarização da Concentração (PC): fenômeno no qual a seletividade da membrana ao soluto e o fluxo convectivo dos solutos em direção à superfície da membrana causam o aumento de concentração dos solutos na interface membrana/solução. Assim, há um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, diminuição da força motriz ( $\Delta P - \Delta \Pi$ ) para a separação e, conseqüentemente, redução do fluxo permeado através da membrana; e
- Colmatação (*Fouling*): fenômeno que provoca a queda no fluxo de permeado, após a estabilização da PC, devido à obstrução parcial ou total da permeação através da matriz polimérica da membrana.

Considera-se, em grande parte dos casos, que a queda do fluxo permeado se deve aos fenômenos de PC e colmatação [43, 64]. O estudo do fluxo permeado em processos de separação com membranas envolve, necessariamente, o entendimento dos parâmetros que influenciam o transporte de massa através das membranas.

### 3.3.

#### Transporte de Massa em PSM

Dois modelos são usados para descrever os mecanismos de permeação. O primeiro modelo, de escoamento pelos poros, no qual o permeado é transportado por convecção através dos finos poros e a separação ocorre, fundamentalmente, por exclusão por tamanho. O outro modelo é o da solução-difusão – também conhecido como modelo de sorção-difusão -, no qual o permeado interage com o material da membrana e se difunde através dela, reduzindo o gradiente de concentração. Neste caso, a separação ocorre devido às diferenças de solubilidade entre os compostos a serem separados e o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão dos mesmos através do filme polimérico (etapa de natureza cinética) [45, 65].

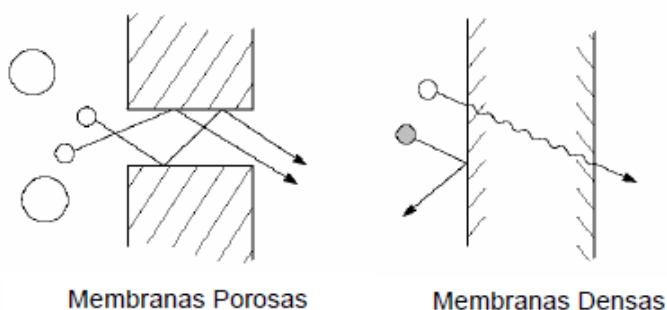


Figura 3.2.: Representação esquemática do transporte de massa através de membranas porosas e densas [45].

Em processos movidos por gradiente de pressão com membranas porosas, como a UF, a forma de representação mais simples do primeiro modelo considera os poros cilíndricos paralelos e perpendiculares ou oblíquos à superfície da membrana (Figura 3.2). Neste caso, um dos modelos mais utilizados para descrever o fluxo do solvente é o de Hagen-Poiseuille:

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{L}_p * \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\Delta x} \quad (3.3)$$

A permeabilidade,  $L_p$ , depende das características morfológicas e do material que constitui a membrana, assim como da solução a ser processada e da temperatura de operação, e é determinada pelas expressões:

$$L_p = (\varepsilon * r) / (8\eta * \tau) \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = (n_p * \pi r^2) / A_m \quad (3.6)$$

onde:

$J_s$  = fluxo volumétrico do solvente ( $L/m^2.s$ );

$L_p$  = permeabilidade da membrana ( $L/m^2.s.Pa$ );

$\Delta P$  = gradiente de pressão (Pa);

$\Delta \Pi$  = diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa);

$\Delta x$  = espessura da membrana (m);

$\varepsilon$  = porosidade superficial da membrana;

$r$  = raio dos poros (m);

$\eta$  = viscosidade do solvente (Pa.s);

$\tau$  = tortuosidade dos poros;

$n_p$  = número de poros;

$A_m$  = área da membrana ( $m^2$ ).

O fluxo do soluto em processos com membranas porosas, que possuem capacidade de reter partículas maiores que  $10 \text{ \AA}$ , pode ser expresso pela Lei de Fick:

$$J_i = (J_s * C_{i,M}) - D_{i,M} * (\partial C_{i,M} / \partial x) \quad (3.7)$$

onde:

$J_i$  = fluxo molar do soluto ( $mol/m^2.s$ );

$C_{i,M}$  = concentração do soluto na interface solução-membrana ( $kg/m^3$ );

$D_{i,M}$  = coeficiente de difusão do soluto no interior dos poros ( $m^2/s$ ).

O segundo termo da equação de Fick representa a contribuição difusiva ao fluxo do soluto, a qual pode ser considerada desprezível para membranas porosas em processos onde o diferencial de pressão é a força motriz.

Nos processos que empregam membranas densas ou não-porosas, como a OI, onde os solutos com dimensões de cerca de  $10 \text{ \AA}$  ou menos ficam retidos. O mecanismo de rejeição é fortemente influenciado pelas interações entre as espécies da alimentação e da membrana. Nestes casos, o modelo da sorção-difusão é o mais utilizado para representar o fluxo, no qual as espécies da



alimentação se dissolvem e se difundem no polímero da membrana. As pressões elevadas são necessárias para vencer o atrito molecular entre o permeado e o polímero durante a difusão. O transporte de um componente  $i$  numa membrana densa é fundamentalmente difusivo e pode ser expresso da seguinte forma:

$$J_i = \frac{-(D_{i,m} * C_{i,m} * \Delta\mu)}{(R * T)} \quad (3.8)$$

onde:

$D_{i,m}$  = coeficiente de difusão de  $i$  na membrana ( $m^2/s$ );

$C_{i,m}$  = concentração média de  $i$  no interior da membrana ( $kg/m^3$ );

$\Delta\mu$  = gradiente do potencial químico ( $J/mol$ ).

Na OI, como a concentração do solvente é praticamente a mesma ao longo da espessura da membrana, o gradiente de potencial químico se deve quase que exclusivamente ao gradiente de pressão, a qual é alta neste tipo de processo. Assim, o fluxo do solvente em processos com membranas densas ou não-porosas pode ser expresso como:

$$J_1 = \frac{-(D_{i,m} * C_{i,m} * \Delta V_i)}{(\Delta x * R * T) * (\Delta P - \Delta \Pi)} \quad (3.9)$$

onde:  $D_{i,M}$  = coeficiente de difusão do solvente na membrana;

$C_{i,M}$  = concentração média de solvente no interior da membrana;

$V_i$  = volume molar do solvente;

$\Delta\Pi$  = gradiente de pressão osmótica.

A NF pode ser considerada um processo que utiliza membranas porosas e/ou densas, o que ainda é matéria de debates. Alguns autores classificam as membranas de NF como densas não-porosas, enquanto outros consideram estas membranas como sendo porosas. A transição entre volumes livres transientes (sorção-difusão) e poros permanentes (convecção) está na faixa de  $5-10\text{\AA}$  [55, 65]. Pontalier et al., 1997 e 1999 [54, 66], validaram um modelo de fluxo específico para a NF, considerando que os mecanismos de transporte de massa que governam o fluxo através das nanomembranas devem conter ambas as contribuições: convectiva e difusiva. Tal modelo descreve a transferência de massa em uma combinação de fluxo convectivo-difusivo nos poros e fluxo difusivo no polímero

da membrana. Outros estudos validaram a utilização do fluxo exclusivamente convectivo para nanomembranas porosas [16, 45].

Ao longo do tempo, a partir da observação dos fenômenos envolvidos na transferência de massa nos PSM, outras contribuições foram sendo agregadas aos modelos existentes. Muitos modelos quantitativos de transporte de massa têm sido desenvolvidos para descrever a PC em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz [65]. Em processos com membranas porosas, o fluxo permeado de água pura através da membrana pode ser expresso pela lei de Darcy:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\Delta P}{(\eta * R_m)} \quad (3.10)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade do solvente e  $R_m$  é a resistência hidrodinâmica da membrana, a qual é uma constante da membrana e independe da composição de alimentação e da pressão aplicada. Entretanto, quando solutos estão presentes na água, as moléculas de solvente e outros solutos de menor tamanho permeiam através da membrana, enquanto outras moléculas ou partículas de maior tamanho são retidas, o que implica em um aumento da resistência da membrana à transferência de massa, acarretando a queda do fluxo permeado com o tempo de operação. A retenção preferencial da membrana faz com que a concentração do soluto no permeado seja menor do que no seio da alimentação,  $C_b$ . Os solutos retidos podem acumular na superfície da membrana, onde sua concentração  $C_m$  irá aumentar gradualmente gerando um contrafluxo difusivo de retorno ao seio da alimentação ( $D * dC/dx$ ). Desconsiderando outros fenômenos, o fluxo convectivo do soluto para a superfície da membrana ( $J * C$ ) será balanceado pelo fluxo difusivo através da membrana ( $J * C_p$ ) mais o contrafluxo difusivo da superfície da membrana para o seio da alimentação. Com base neste fenômeno de PC, após um certo tempo de operação, um perfil de concentração é estabelecido na camada limite, conforme esquema da Figura 3.3.

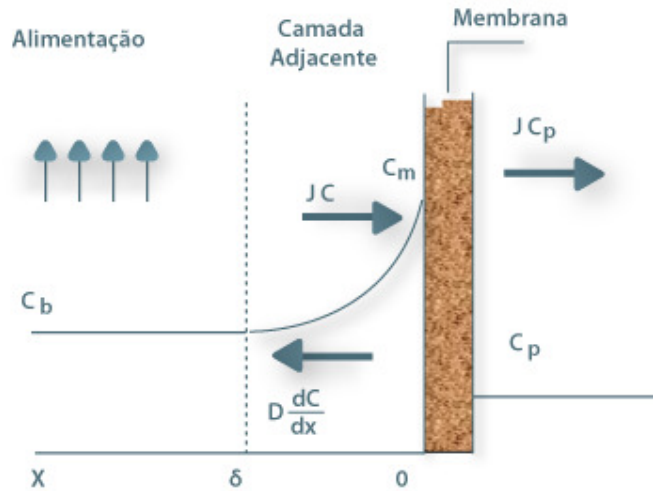


Figura 3.3: Representação esquemática do fenômeno da polarização de concentração [45].

No modelo do filme admite-se que o escoamento da solução de alimentação ocorra em paralelo à superfície da membrana, em fluxo tangencial ou filtração tangencial. Assim, pode-se distinguir uma região constituída por um filme estagnado, de espessura  $\delta$  e outra onde a solução escoo livremente, de acordo com a Figura 3.3 [16, 45]. A condição de estado estacionário é alcançada quando o transporte convectivo do soluto para a membrana é igual à soma do fluxo permeado mais o contrafluxo difusivo:

$$J \cdot C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J \cdot C_p \quad (3.11)$$

Após a integração:

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp(J \cdot \delta / D) \quad (3.12)$$

sendo que, a razão do coeficiente de difusão  $D$  e a espessura da camada limite  $\delta$  é chamada de coeficiente de transferência de massa  $k$  ( $k = D / \delta$ ). Introduzindo a retenção intrínseca  $R_{int}$  ( $R_{int} = 1 - C_p / C_m$ ) na equação do balanço de massa anterior, temos que:

$$C_m / C_b = [\exp(J/k)] / [R_{int} + (1 - R_{int}) \cdot \exp(J/k)] \quad (3.13)$$

onde, a razão  $C_m / C_b$  é chamada de módulo da PC, o qual aumenta com os aumentos do fluxo  $J$  e da retenção intrínseca  $R_{int}$ , e com o decréscimo do

coeficiente de transferência de massa  $k$ . Se o soluto for completamente retido pela membrana, ou seja  $R_{int} = 1$ , a relação fica:

$$C_m / C_b = [\exp (J/k)] \quad (3.14)$$

Esta é a equação básica da PC ou modelo do filme, a qual ilustra os dois fatores que a regem ( $J$ ,  $k$ ) e suas origens na hidrodinâmica e na própria natureza da membrana. Ao se processar uma solução, mesmo que não ocorra a colmatção por adsorção ou entupimento dos poros, haverá a PC sempre que a membrana rejeitar o soluto, conseqüentemente observa-se uma queda no fluxo permeado e uma não-linearidade entre o fluxo permeado e a pressão aplicada. Neste caso, o fluxo aumenta com a pressão até um limite máximo de fluxo chamado fluxo limite  $J_\infty$ , o qual depende da composição da alimentação ou, mais especificamente, da concentração no seio da alimentação  $C_b$  e do coeficiente de transferência de massa  $k$ , como a seguir:

$$J_\infty = k * \ln (C_m / C_b) \quad (3.15)$$

Field et al.,1995 [128], introduziram o conceito de fluxo crítico, ou seja, o fluxo abaixo do qual a colmatção é negligenciável e não há declínio de fluxo com o tempo e acima do qual a colmatção é observada. O fluxo crítico não pode ser confundido com o fluxo limite, que ocorre independentemente da colmatção e devido à PC, que induz efeitos osmóticos e de transferência de massa, com o aumento na viscosidade nas proximidades da superfície da membrana. Howell, 1995 [149], suportou o conceito do fluxo crítico com base em experimentos que confirmaram a inexistência de colmatção em membranas operadas na região de fluxo sub-crítico. O valor do fluxo crítico, segundo o autor, é função do tamanho das partículas, das interações membrana-colóide e da fluidodinâmica do sistema.

A Figura 3.4 apresenta o comportamento do fluxo em função da pressão e o conceito de fluxo crítico - maior fluxo que é linearmente dependente da pressão e a partir do qual a colmatção é observada, e mostra que o fluxo limite diminui com o aumento na concentração de alimentação e com a diminuição do coeficiente de transferência de massa.

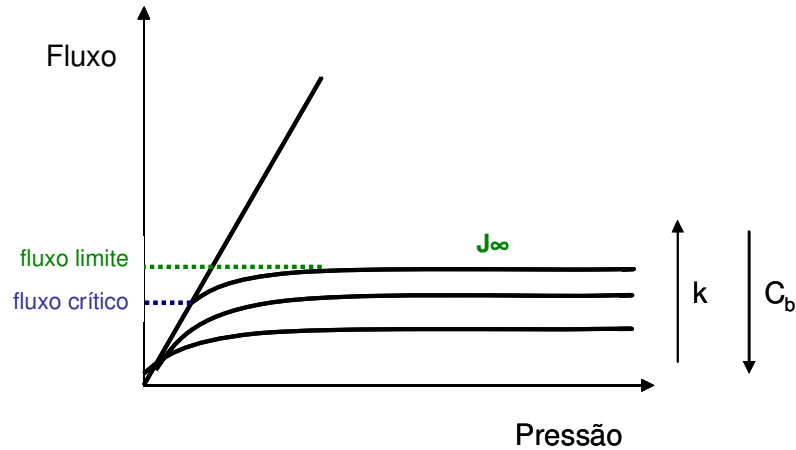


Figura 3.4: Representação gráfica dos fluxos crítico, limite e em função da pressão para diferentes concentrações do seio da alimentação e coeficientes de transferência de massa [43].

Tanto o  $J$  como  $C_m$ ,  $C_p$  e  $\delta$  dependem das características da membrana utilizada, da solução de alimentação e das condições de operação do sistema (pressão transmembrana e velocidade tangencial da solução - Número de Reynolds) [65].

Gilron & Hasson vêm desenvolvendo desde 1986 um modelo integral de camada limite usando equações de transferência de massa e de cinética de precipitação para fluxo laminar entre placas. O modelo, entretanto, assume que a camada de sal precipitado é fina o suficiente para permitir um fluxo permeado constante, o que não se aplica para a maioria das situações [21, 67, 68].

Schippers et al [69], desenvolveram um modelo para colmatação coloidal que pode ser aplicado tanto para membranas porosas como também para densas. Tendo sido, inicialmente desenvolvido para UF e depois aplicado pelos mesmos autores com sucesso também na OI, o modelo da resistência ao transporte pode ser resumido como:

$$J = \Delta P / \eta(R_m + R_{pc} + R_f) \quad (3.16)$$

onde:  $R_m$  = resistência devido à membrana;  
 $R_{pc}$  = resistência devido à PC;  
 $R_f$  = resistência devido à colmatação.

O depósito de material em suspensão, com formação de torta, gel ou incrustação, exercerá uma resistência adicional  $R_g$ . A adsorção de soluto nas paredes dos poros ou na superfície da membrana resulta em outra parcela da resistência total  $R_a$ . E, por fim, a obstrução dos poros causa uma resistência por bloqueio ou obstrução dos poros  $R_p$  (Figura 3.5). Este modelo pode ser aplicado para membranas porosas e densas e, embora tenha sido inicialmente desenvolvido para UF, foi aplicado com sucesso na OI por Schippers et al [69] para colmatação coloidal, e por Okazaki e Kimura [70] para sais pouco solúveis. Estes últimos envolveram a análise da filtração tradicional em meio poroso (lei de Kozeny-Carman) para descrever a resistência devido à colmatação, em termos do crescimento da camada de torta e aplicaram a idéia para analisar a colmatação causada por  $\text{CaSO}_4$ , descrevendo  $R_f$  em termos de um fator de resistência por unidade de massa da torta ( $\alpha$ ), e da massa de incrustação por unidade de área exposta da membrana ( $w$ ):  $R_f = \alpha * w$ . Este tipo de análise presume que sejam conhecidas informações sobre as espécies presentes no fluxo de alimentação, suas solubilidades, geometria cristalina e cinética de crescimento. Muitas destas informações são conhecidas para sais comuns em sistemas isolados, no entanto, em casos de soluções mais complexas como águas naturais e efluentes industriais e domésticos, onde alguns componentes presentes influenciam nas propriedades dos outros, não há informações disponíveis [21, 65, 70, 71, 72].

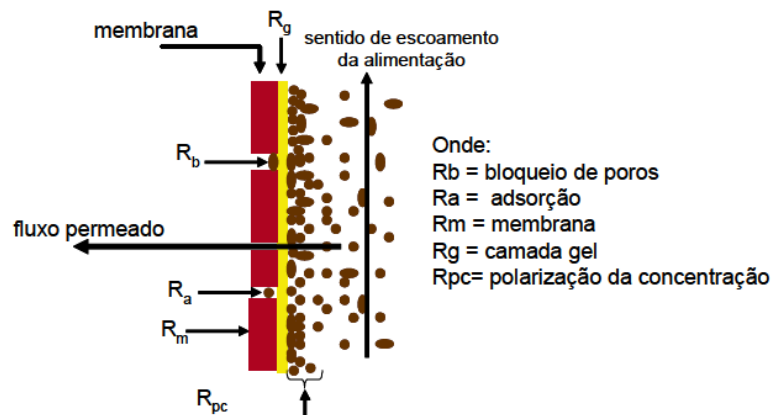


Figura 3.5: Representação esquemática das resistências à transferência de massa [45].

O modelo da camada de gel considera que a PC pode chegar a ser muito severa, devido ao elevado fluxo, à baixa difusividade das macromoléculas e à alta retenção, implicando num aumento da concentração de soluto na superfície da membrana, podendo alcançar a concentração de gelificação  $C_g$  e formando uma camada de gel, considerada ainda como parte da PC. Acima da camada de gel pode-se considerar válida a teoria do filme. Assim, através de um balanço de massa do soluto no filme, temos que:

$$J = k \cdot \ln [(C_g - C_p) / (C_b - C_p)] \quad (3.17)$$

Supondo a rejeição total do soluto, o fluxo permeado do solvente aumenta com a pressão até alcançar uma concentração crítica correspondente à  $C_g$ . A partir daí, aumentando-se a pressão, a concentração do soluto na superfície da membrana não aumenta mais, já que  $C_g$  é a sua concentração máxima. Assim, a camada de gel pode crescer e se compactar, aumentando a resistência ao transporte de solvente  $R_g$ . Na região do fluxo limite  $J_\infty$  o aumento da pressão causa aumento na resistência da camada de gel. O fluxo na camada de gel pode ser representado por:

$$J_\infty = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_g)} = k \cdot \ln (C_g / C_b) \quad (3.18)$$

Embora este modelo seja uma contribuição significativa à teoria da PC e ao comportamento do fluxo limite, a literatura vem demonstrando que a concentração de gel não é constante, mas é dependente da concentração da solução e da velocidade de fluxo tangencial. A pressão osmótica da solução de macromoléculas é negligenciada neste modelo e assume-se que  $k$  seja constante, ou seja, que o coeficiente de difusão do soluto no solvente não varie com a concentração do soluto. O modelo foi inicialmente desenvolvido para UF e depois aplicado para OI e outras separações com membranas. Algumas modificações em parâmetros de hidrodinâmica vêm sendo desenvolvidas para aperfeiçoar o modelo [21, 73, 74].

Os solutos de baixo peso molecular contribuem majoritariamente à pressão osmótica. Entretanto, nos casos de valores de fluxo elevados, altos níveis de rejeição e valores baixos de coeficiente de transferência de massa, a concentração do soluto macromolecular na superfície da membrana pode ser tão elevada que a sua contribuição à pressão osmótica não pode ser desprezada. Os sistemas de NF e

OI sofrem mais intensamente esses efeitos, principalmente devido aos solutos de baixo peso molecular. Isto explicaria um fluxo permeado inferior ao estimado pela lei de Darcy. Assim, a equação de fluxo pelo modelo osmótico fica sendo:

$$\mathbf{J} = (\Delta\mathbf{P} - \Delta\mathbf{\Pi}) / (\eta * \mathbf{R}_m) \quad (3.19)$$

sendo  $\Delta\Pi$  a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana, ou seja:  $\Delta\Pi = \Pi.(C_m - C_p)$ . O valor de  $\Delta\Pi$  é determinado pela concentração na superfície da membrana. Pela equação de van't Hoff, para soluções diluídas de soluto de baixo peso molecular há uma relação linear entre a pressão osmótica e a concentração. Considerando a PC, o modelo das resistências e a teoria do filme, ou seja, a resistência da camada limite, a equação do fluxo pelo modelo osmótico fica:

$$\mathbf{J} = (\Delta\mathbf{P} - \Delta\mathbf{\Pi}) / \eta * (\mathbf{R}_m + \mathbf{R}_{pc} + \mathbf{R}_f) \quad (3.20)$$

sendo,  $\Delta\Pi = \Pi.(C_b - C_p)$ . Este modelo não pode ser aplicado para membranas porosas onde a pressão osmótica é insignificante [75].

Spiegler & Kedem, em 1966 [65], desenvolveram um modelo que trata as membranas de NF como uma caixa-preta, sem descrição de transporte iônico, e caracteriza a PC em termos da permeabilidade do soluto e de um coeficiente que expressa a seletividade considerando a contribuição relativa do transporte convectivo – coeficiente de reflexão -, obtidos a partir de dados experimentais de rejeição e fluxo permeado, e pode ser definido conforme a equação abaixo:

$$\mathbf{R} = \sigma (1 - \exp(\sigma - 1 \mathbf{J}/\mathbf{P}_s)) / 1 - \sigma \exp(\sigma - 1 \mathbf{J}/\mathbf{P}_s) \quad (3.21)$$

sendo,  $R$  = rejeição;  $\sigma$  = coeficiente de reflexão; e  $P_s$  = coeficiente de permeabilidade. Quando não há transporte convectivo do soluto, no caso de membranas de OI ideais onde não há poros disponíveis para o transporte convectivo, o coeficiente de reflexão é igual a 1 e o modelo de Spiegler-Kedem fica em conformidade com a Teoria do Filme. Para membranas que não apresentam seletividade alguma, o coeficiente de reflexão é igual a zero e o transporte é completamente convectivo.



Song & Elimelech, em 1995 [76], desenvolveram uma teoria baseada na hidrodinâmica e termodinâmica de partículas em suspensão, onde mostram que, além do balanço de massa utilizado pelo modelo de gel, a relação do balanço de energia é uma relação fundamental para descrever completamente a PC em filtração por fluxo tangencial. Pela Teoria de Partículas Não-Interativas, a extensão da PC e o comportamento do fluxo permeado podem ser caracterizados por número adimensional – número de filtração -, relacionado ao raio da partícula, à queda de pressão através da camada de torta acumulada, à constante de Boltzman e à temperatura. Os autores demonstraram que há a formação de camada de torta entre a camada de PC e a superfície da membrana quando o número de filtração se torna maior que o valor crítico. Embora o modelo possa determinar o fluxo permeado de partículas uniformes esféricas e não-interativas, ele não pode ser usado para sistemas com múltiplos componentes, onde partículas orgânicas e inorgânicas interagem entre si [65].

Hoek & Elimelech desenvolveram um modelo conceitual do transporte de soluto e do fenômeno da PC para PSM em fluxo tangencial. Eles demonstraram que, se a espessura da camada de PC é grande em relação à altura do canal do fluxo tangencial, a transferência de massa deve ser prejudicada já que a difusividade dos íons de sais e da taxa de cisalhamento tangencial são afetados, aumentando a concentração de sais na superfície da membrana e a pressão osmótica. Os autores concluíram que o coeficiente de transferência de massa do sal diminui com o aumento da espessura ou massa da torta e com a redução da porosidade da torta. O modelo se aplica na descrição de queda do fluxo e rejeição do sal nos casos de colmatção coloidal na superfície de membranas de NF e OI [65].

Os modelos que têm sido mais utilizados ultimamente para NF se baseiam no transporte de solutos carregados em capilares carregados, descrito pela equação de Nerst-Planck estendida, e são conhecidos como modelos de espaço-carga eletrocinéticos. Bowen et al., 1997 [77], apresentaram o modelo de Poro-Estérico-Donnan, baseado na equação de Nerst-Planck estendida, onde o transporte iônico através da membrana de NF contempla parcelas de convecção, difusão e migração elétrica (eletromigração), combinando efeitos estéricos e elétricos (Donnan), conforme segue abaixo:

$$J_j = J_w c_{j(m)} + z_j c_{j(m)} \frac{FE}{RT} - D_{j(m)} \frac{dc_{j(m)}}{dx} - c_{j(m)} D_{j(m)} \frac{d(\ln \gamma_{j(m)})}{dx} \quad (3.22)$$

sendo,  $J_j$  = fluxo do íon  $j$ ;  $c_{j(m)}$  = concentração na membrana;  $D_{j(m)}$  = difusividade;  $E$  = potencial de Donnan;  $F$  = constante de Faraday;  $\gamma_{j(m)}$  = coeficiente de atividade na membrana;  $z_j$  = valência do íon  $j$ .

Alguns dos grandes desafios destes modelos estão na contabilização das interações entre solutos carregados e a superfície das membranas, principalmente na matriz polimérica dos poros, na inclusão da influência de outros fenômenos relacionados à PC, como a colmatção, e na busca pela simplificação e aplicabilidade operacional [51, 78].

Sabe-se que as principais consequências da PC no desempenho do processo são:

- Devido ao aumento da concentração de soluto na superfície da membrana, a rejeição observada ( $Rej_{obs}$ ) poderá ser menor do que a rejeição real ( $Rej_{real}$ ), conforme as fórmulas a seguir:

$$Rej_{obs} = 100 * [1 - (C_p/C_a)] \quad (3.23)$$

$$Rej_{real} = 100 * [1 - (C_p/C_m)] \quad (3.24)$$

Onde,  $C_p$ ,  $C_a$  e  $C_m$  são as concentrações de soluto no permeado, na alimentação e na superfície da membrana, respectivamente. A concentração da alimentação também pode ser aproximada pela média das concentrações do concentrado e da alimentação. A concentração na membrana pode ser estimada a partir do coeficiente de transferência de massa ( $k$ ). Este efeito, geralmente, ocorre com solutos de baixo peso molecular, como os sais. Koyuncu & Topacik, em 2004 [79], publicaram uma relação entre as rejeições observada e real, conforme segue:

$$\ln[(1 - Rej_{obs})/ Rej_{obs}] = \ln[(1 - Rej_{real})/ Rej_{real}] + J/k \quad (3.25)$$

- A resistência adicional criada pela PC acarreta uma redução no fluxo permeado; e

- Ao se empregar uma mistura de solutos de elevada massa molar, a retenção destes pode ocasionar uma segunda barreira ou torta, o que resultará em uma maior retenção das moléculas de soluto de menor massa molar;

Em 1970, em artigo clássico de Michaels, enfatizou-se a diferença entre o fenômeno de PC em OI e UF de colóides, micro e macro-solutos, e introduzindo o termo polarização de gel para descrever a região de fluxo limite, que independe da pressão [80]. A aplicação de pressões elevadas ou a filtração de partículas grandes tendem a proporcionar a formação de uma camada entre a superfície da membrana e a camada de PC, chamada de camada de gel ou de torta [81]. Alguns autores não consideram que essa camada seja já uma camada de colmatação, a qual ocorreria devido às interações membrana-soluto. O fato é que a PC pode se tornar pronunciada a ponto de provocar a colmatação [80, 82].

Song e Elimelech, têm mostrado desde 1995 que a PC sozinha não é suficiente para resultar em fluxo limite, já que, com a concentração do soluto nas proximidades da superfície da membrana abaixo da concentração de gelificação, o fluxo permeado continua crescente com a pressão aplicada. Segundo os autores, a formação de uma camada de torta proporciona o mecanismo necessário para o fluxo limite, ou fluxo independente da pressão. A espessura da torta irá mudar com a pressão, sendo que a queda de pressão na camada de PC se mantém constante [83].