

MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA
Lisboa, 31 de Maio – 2 de Junho, 2004
© APMTAC, Portugal 2004

MODELIZAÇÃO DE SEPARAÇÕES POR MEMBRANA ATRAVÉS DE MÉTODOS DE REFINAMENTO DE MALHA

Paulo Brito, Licínio Ferreira, António Portugal*, Maarten Blox e Piet van Kerkhof **

* Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Pólo II - Pinhal de Marrocos
3030-290 COIMBRA
e-mail: brito@eq.uc.pt

** Laboratório de Tecnologia da Separação e Fenómenos de Transporte
Faculdade de Engenharia Química e de Química, Universidade Técnica de Eindhoven
PO Box 513
5600 MB Eindhoven, Holanda

Palavras-chave: Ultrafiltração, Fenómenos de Transporte, Maxwell-Stefan, Rejeição Aparente de Solutos, Métodos Adaptativos, Refinamento de Malha.

Resumo. *Aplicou-se um modelo que conjuga a polarização da concentração e o transporte numa membrana para simular a ultrafiltração de soluções aquosas de PEG-3400. O problema incorpora o modelo de fricção binária desenvolvido a partir de uma modificação da equação de Maxwell-Stefan-Lightfoot. Desenvolveu-se um método numérico adaptativo eficiente para resolver simultaneamente as duas partes do modelo (camada de polarização e membrana). A resolução numérica do sistema algébrico-diferencial permitiu a ilustração adequada do fenómeno de rejeição aparente de soluto (em soluções aquosas de PEG-3400) assim como da queda de pressão em função do fluxo. Por outro lado, possibilitou a previsão adequada da influência de parâmetros físico-químicos e das condições de operação nesses fenómenos de rejeição, para além da correcta formação dos perfis de concentração e de fluxo quer na zona da camada de polarização como da membrana. A comparação com valores experimentais de ultrafiltração possibilita a validação do modelo no caso específico das soluções de PEG-3400. Os resultados de simulação dependem significativamente das características de resistência, R_m , da membrana que manifestam uma grande variabilidade de ensaio para ensaio e que influenciam o valor do coeficiente de equilíbrio, K_{eq} .*

1. INTRODUÇÃO

A modelação de fenómenos de transferência de massa na separação de solutos através de membranas inertes é muito importante para o projecto e optimização destes processos, nomeadamente da ultrafiltração. Esta tornou-se numa operação unitária bastante relevante numa considerável variedade de indústrias onde se destacam as indústrias alimentar e biotecnológica.

Foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos para a simulação destes processos, dos quais se destacam os modelos baseados em casos particulares das equações gerais de *Maxwell-Stefan* [1-2] que são deduzidas quer a partir de conceitos de mecânica estatística como de termodinâmica de processos irreversíveis [3]. Os modelos baseados nesta teoria demonstram possibilitar uma descrição rigorosa do problema tanto no desenvolvimento da camada de polarização quer do transporte no interior da membrana em si. No entanto, este tipo de formulação matemática resulta num sistema de equações diferenciais parciais (EDP's) definidas de forma distinta em duas regiões espaciais que correspondem à camada limite e à membrana. Na maioria dos estudos, o objectivo consiste na definição dos perfis estacionários, através da anulação dos termos correspondentes às derivadas parciais temporais, e consequente resolução numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) resultante e que apenas é definido ao longo da coordenada espacial. Assim, cada conjunto de equações referente a cada região espacial é resolvido separadamente através de um procedimento iterativo, de forma a que se obtenham perfis globais que verifiquem as condições impostas na interface. No caso presente optou-se por manipular o modelo de forma a que todas as equações sejam resolvidas simultaneamente ao longo do tempo, dispensando assim a aplicação de um esquema iterativo para ajustar as condições na interface camada de polarização/membrana.

A simulação do processo permite a análise do fenómeno de rejeição dos solutos pela membrana que, em geral depende das características de cada componente, das propriedades da membrana, dos tamanhos moleculares e das condições operatórias de processo. Através da modelação do transporte intramembrana torna-se possível quantificar a influência dessas condições na rejeição de solutos em processos de ultrafiltração.

2. MODELO MATEMÁTICO

A simulação da transferência de soluto através da membrana envolve a resolução simultânea de dois modelos que descrevem os fenómenos de transporte na camada de polarização que se forma na região adjacente à membrana, e ao transporte intramembrana propriamente dito. Assim, as equações para o transporte não estacionário são deduzidas a partir das equações de continuidade obtidas através de balanços mássicos (no presente estudo assume-se que os fenómenos ocorrem em condições isotérmicas). Então, considerando o caso multicomponente, tem-se para a camada de polarização:

$$\frac{\partial(c)}{\partial t} = - \frac{\partial(N)}{\partial z} \quad (1)$$

O fluxo é definido por,

$$(N) = -([D] + [D_t]) \frac{\partial(c)}{\partial z} + u_v(c) \quad (2)$$

onde as matrizes que representam a difusão molecular de *Fick* e a difusão turbulenta são definidas por:

$$[D] = [B]^{-1}[\Gamma_c] \quad (3)$$

$$[D_t] = D_t[I]. \quad (4)$$

Por outro lado, o balanço correspondente ao transporte intramembrana é dado por:

$$\varepsilon \frac{\partial(c')}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial(N_m)}{\partial z}. \quad (5)$$

Neste caso os fenómenos de transporte no interior da membrana podem ser divididos em duas contribuições: a fricção intermolecular entre os diferentes componentes e a fricção efectiva de cada componente na parede da membrana. A quantificação destas contribuições é realizada através do balanço de momento para cada componente. O cálculo dos valores médios na secção recta dos poros resulta no estabelecimento do modelo de fricção binária, que corresponde a uma extensão do modelo de *Lightfoot* [3-4],

$$\frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i + \frac{c_i \bar{V}_i}{c_i RT} \nabla P = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_i D_{ij}} - \frac{1}{B_o} \kappa_i \phi_i u_i. \quad (6)$$

O último termo do membro da direita da equação (6) quantifica a fricção entre os componentes e a membrana e inclui coeficientes fraccionais de viscosidade κ_i , que são avaliados a partir da viscosidade da mistura nas condições do *bulk*.

Considerando o caso mais simples, ou seja, a mistura binária em que os componentes correspondem a um soluto e ao solvente, obtém-se para a camada de polarização:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial N}{\partial z} \quad (7)$$

com

$$N = -(D + D_t) \frac{\partial c}{\partial z} + u_v c \quad (8)$$

e

$$D = D_{12} \Gamma_c. \quad (9)$$

Para o transporte intramembrana tem-se,

$$\varepsilon \frac{\partial c'}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \frac{\partial N_m}{\partial z}. \quad (10)$$

A partir da equação (6) convertem-se os gradientes de potencial químico em gradientes de concentração e desenvolve-se a equação em termos de fluxos molares obtendo-se:

$$N_m = -\frac{\Gamma_c}{G} \frac{\partial c'}{\partial z} + u_v \frac{F}{G} c' \quad (11)$$

com

$$F = \left(\frac{1}{D_{12}} + \frac{c_t^2 \overline{V_1 V_2}}{B_o} \kappa_2 \right) \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (12)$$

$$G = \left(\frac{1}{D_{12}} + \frac{c_t}{B_o} (\phi_2 \kappa_1 \overline{V_1} + \phi_1 \kappa_2 \overline{V_2}) \right) \frac{\tau}{\varepsilon}. \quad (13)$$

O modelo é completado pela fixação das condições fronteira,

$$\begin{aligned} z = -\delta &\Rightarrow c = c_b \\ z = 0 &\Rightarrow c' = K_{eq} c; N = N_m \\ z = L_m &\Rightarrow c' = K_{eq} c_p; N = u_v c_p \end{aligned} \quad (14)$$

e das condições iniciais,

$$t = 0 \Rightarrow c = c_b (z = -\delta) \wedge c = c' = 0 (z > -\delta). \quad (15)$$

A estimativa de D_t é realizada através do cálculo da viscosidade cinemática, ν_t , definindo o número de *Schmidt* turbulento como $Sc_t = \nu_t / D_t$. Considera-se que nestas condições é válido assumir que o valor de Sc_t é aproximadamente unitário, o que implica $D_t = \nu_t$. A viscosidade turbulenta é calculada recorrendo à correlação de *Vieth*:

$$\frac{\nu_t}{\nu} = \left(\frac{2}{9} \pi \sqrt{3} \right)^3 \left(\frac{f}{2} \right)^{3/2} (y^+)^3. \quad (16)$$

A distância normalizada da parede da membrana é definida por,

$$y^+ = \frac{y \langle u_t \rangle \sqrt{f/2}}{\nu} \quad (17)$$

onde o factor de fricção de *Fanning* é avaliado através da equação de *Blasius*, $f = (0,3164/4) Re^{-0,25}$.

O modelo apresentado permite o desenvolvimento dos perfis estacionários de concentração e de fluxo na camada de polarização e na membrana. Com estes perfis, calcula-se a retenção aparente de soluto através de:

$$R_{ap} = 1 - \frac{c_p}{c_b}. \quad (18)$$

Por outro lado, torna-se possível estimar a queda de pressão devida ao fluxo por:

$$\Delta P_{fluxo} = \frac{\tau R T}{\varepsilon B_o} \int_0^{L_m} c_t \sum_{i=1}^2 \kappa_i N_i \overline{V_i} dz \quad (19)$$

e, deste modo, calcular a queda de pressão total:

$$\Delta P = \Delta P_{fluxo} + \sigma \Delta \Pi \quad (20)$$

em que $\Delta \Pi$ é diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana e σ corresponde ao coeficiente osmótico de reflexão.

A relação entre a queda de pressão e o fluxo, u_v , para experiências com água pura permite calcular a resistência da membrana[4],

$$R_m = \frac{\Delta P}{\eta_w u_{vw}} \quad (21)$$

e como

$$R_m = \frac{L_m}{B_o} \frac{\tau}{\varepsilon} = \frac{8L_m}{r_p^2} \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (22)$$

torna-se possível calcular a razão ε/τ , e deste modo, estimar a relação entre as propriedades geométricas da membrana, que constitui um parâmetro essencial na definição dos perfis estacionários.

No que diz respeito às propriedades físicas da solução, o coeficiente de difusão de *Fick* para soluções de PEG-3400 é calculado por[4]:

$$D = (5\omega_p + 1,37) \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}. \quad (23)$$

enquanto que a viscosidade é dada por[4]:

$$\eta_{esp} = \frac{\eta - \eta_w}{\eta_w} = 0,1\eta_{int}\rho + 0,0033(\eta_{int}\rho)^2 \quad (24)$$

com

$$\eta_{int} = 6,04 \times 10^{-5} M_n^{0,90}. \quad (25)$$

Os coeficientes fraccionais de viscosidade são definidos como:

$$\kappa_1 = \kappa_2 \left(1 + \frac{\eta_{esp}}{\phi_1} \right) \text{ para o soluto;} \quad (26)$$

$$\kappa_2 = \frac{\eta_w}{c_i RT} \text{ para o solvente.} \quad (27)$$

3. MÉTODO NUMÉRICO ADAPTATIVO

O modelo matemático apresentado é resolvido através de um método numérico adaptativo baseado no refinamento sucessivo de uma malha inicial unidimensional não uniforme. O algoritmo geral é descrito de forma mais pormenorizada em [5-6].

Em cada malha, as derivadas espaciais são aproximadas por diferenças finitas não uniformes e a integração temporal é efectuada com recurso ao integrador numérico DDASSL. A escolha das regiões de refinamento para cada malha é definida pela estimativa do erro em cada ponto de discretização. Este é calculado pelo valor absoluto da diferença entre os valores de solução obtidos pela integração temporal (para um passo temporal constante) em duas malhas de nível consecutivo. Assim, todos os pontos em que o erro não satisfaça uma tolerância pré-definida são agrupados em subregiões e as submalhas são completadas pela introdução de pontos adicionais nas posições intermédias dos subintervalos. Os perfis totais das variáveis nas submalhas são completados por interpolação dos valores conhecidos. Deste modo geram-se subproblemas diferenciais cuja integração temporal é repetida. O algoritmo apenas ultrapassa um determinado nível temporal quando todos os pontos em todas as malhas verificam o critério de convergência.

A aplicação do algoritmo a este problema específico implica algumas manipulações do modelo apresentado. Assim, as concentrações são normalizadas em relação à concentração do *bulk*. Os fluxos são calculados posteriormente a partir dos perfis

esaciais de concentração molar. A coordenada espacial ($-\delta \leq z \leq L_m$) é normalizada em relação à extensão total:

$$z^* = \frac{z + \delta}{L_m + \delta} \quad (26)$$

Portanto, na posição do *bulk*: $z = -\delta$; $z^* = 0$; e na posição de filtrado: $z = L_m$; $z^* = 1$. As equações diferenciais são discretizadas espacialmente por aproximações de diferenças finitas (quer na região da camada de polarização como na região da membrana) e são resolvidas simultaneamente. Inicialmente assume-se um perfil nulo de concentração em todo o domínio (com excepção da fronteira correspondente ao *bulk*). A posição correspondente à interface ($z_i = 0$; $z_i^* = \delta/(L_m + \delta)$) é tratada através do seu desdobramento em dois pontos muito próximos entre si. A solução nestes pontos é avaliada pela introdução de duas equações algébricas no sistema global que representam: a igualdade de fluxos na interface camada de polarização/membrana; e a condição de equilíbrio na interface. Finalmente, a fronteira correspondente à posição de filtrado é tratada de forma semelhante à interface, mas, neste caso, as duas condições algébricas introduzidas representam: a igualdade de fluxos que tem de satisfazer a condição fronteira (equação 14); e a condição de equilíbrio.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. Condições experimentais

De forma a validar o modelo, os resultados da simulação são comparados com dois conjuntos de dados experimentais de ultrafiltração: um conjunto apresentado por *Kerkhof* [4] e outro por *Blox* [7]. Estes usaram módulos de ultrafiltração que incluem membranas tubulares de polisulfona de 1,8 e 1 m de comprimento, respectivamente. As características gerais das membranas são: $L_m = 5 \times 10^{-7}$ m; $d_p = 9 \times 10^{-9}$ m, MWCO = 50 kDa e $\varepsilon = 0,5$. Os ensaios realizados com água pura permitiram a estimativa da resistência das membranas. No caso de [4], $R_m = 3,558 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ e para [7], $R_m = 1,62 \times 10^{16} u_v + 5,39 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$. No entanto, verifica-se uma grande variabilidade nas condições de resistência na membrana após a execução de cada ensaio experimental, o que pode afectar consideravelmente os resultados da simulação, já que o valor de R_m é bastante importante na definição destes. De qualquer modo, esta influência não é muito importante no caso de soluções de PEG-3400 que apresentam massas moleculares médias: $M_n = 3158$ e $M_w = 3600$ muito inferiores ao *cutoff* das membranas (50 kDa). Deste modo, na gama de fluxos analisada, a relação com as quedas de pressão é praticamente linear. Os valores para os restantes parâmetros são resumidos na tabela seguinte:

Propriedades da solução	Condições de fluxo
$\rho_b = 10 \text{ kg/m}^3$	$u_t = 1,08; 1,57 \text{ m/s}$ [7]
$\bar{V}_1 = 2,83 \text{ m}^3/\text{kmol}$	$u_t = 1,04; 1,95 \text{ m/s}$ [4]
$\bar{V}_2 = 0,018 \text{ m}^3/\text{kmol}$	$\delta = 86 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\eta_w = 8,0 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$	

Tabela 1. Parâmetros para a simulação.

Todos os ensaios foram realizados em condições isotérmicas com $T = 298 \text{ K}$. Considera-se que a camada limite tem uma espessura máxima constante δ .

4.2. Perfis de rejeição aparente de soluto

Os resultados da rejeição aparente de PEG-3400 nas condições de simulação de [4] são apresentados nas figuras 1 e 2. *Kerkhof* [4] resolveu o modelo através de um procedimento que usa um esquema de *Crank-Nicholson* modificado com passos espaciais e temporais variáveis. No entanto, trata-se de um processo iterativo que resolve separadamente cada região do modelo de forma a verificar as condições fronteira na interface. Os resultados de retenção aparente (figura 2) e de queda de pressão (figura 2) em função de fluxo são muito semelhantes aos obtidos por *Kerkhof* e ajustam bem aos resultados experimentais apresentados em [4] para $K_{eq} = 0,69$. De facto, da forma como o modelo é construído, o único parâmetro a ajustar é o coeficiente de equilíbrio, verificando-se que o valor de 0,69 possibilita uma boa simulação dos dados experimentais[4].

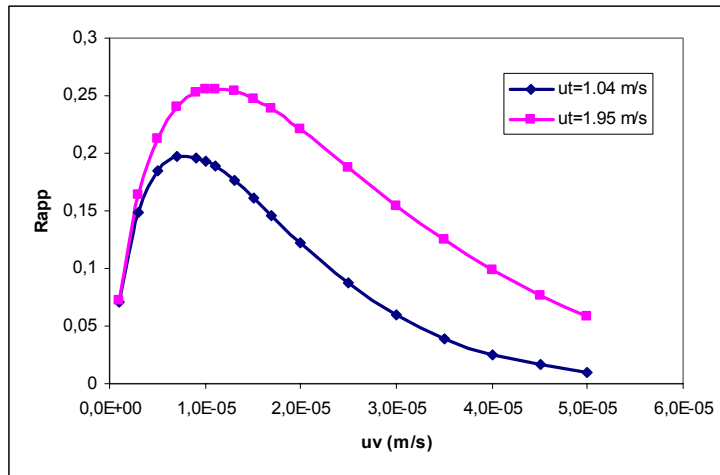


Figura 1. Rejeição aparente de PEG-3400 em função do fluxo para duas velocidades de circulação (simulação realizada nas condições de [4] com $K_{eq} = 0,69$).

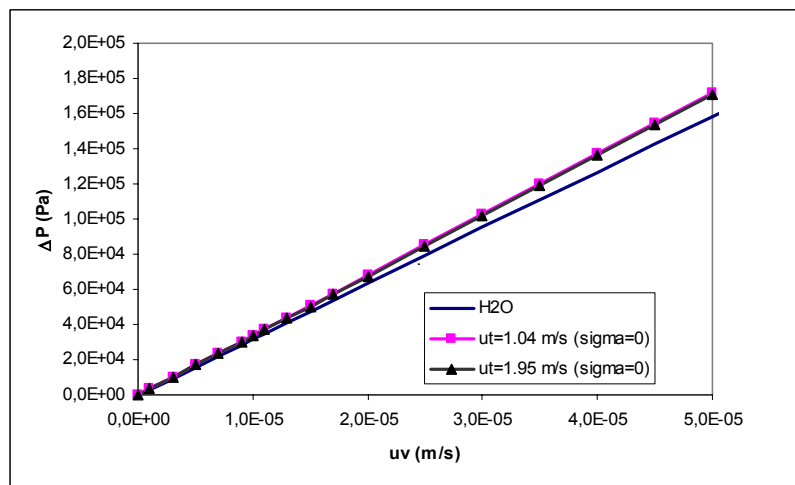


Figura 2. Queda de pressão em função do fluxo (simulação realizada nas condições de [4] com $K_{eq} = 0,69$).

Da mesma forma procedeu-se à simulação da filtração de soluções de PEG-3400 nas condições experimentais de [7]. A comparação dos resultados é apresentada nas figuras 3 e 4. Observa-se igualmente que o modelo possibilita uma boa descrição dos valores experimentais mas agora com um K_{eq} substancialmente diferente. Tal indica que as

condições de resistência desta membrana são muito distintas das da membrana anterior, o que se vai repercutir no valor das propriedades geométricas da membrana e posteriormente no valor do coeficiente de equilíbrio. Os resultados simulados da queda de pressão são obtidos com um coeficiente osmótico de reflexão nulo. No entanto, verifica-se que no caso da ultrafiltração de soluções de PEG-3400, o valor de σ não afecta significativamente os resultados, constatando-se mesmo que os dados experimentais de filtração não se afastam muito dos referentes aos ensaios com água pura.

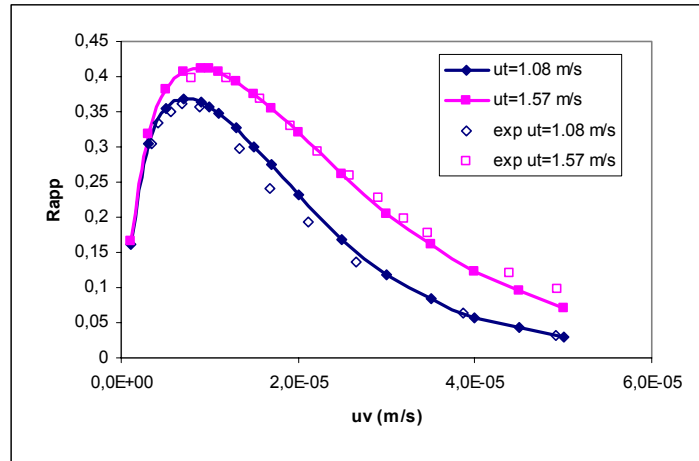


Figura 3. Rejeição aparente de PEG-3400 em função do fluxo para duas velocidades de circulação (simulação realizada nas condições de [7] com $K_{eq} = 0,49$).

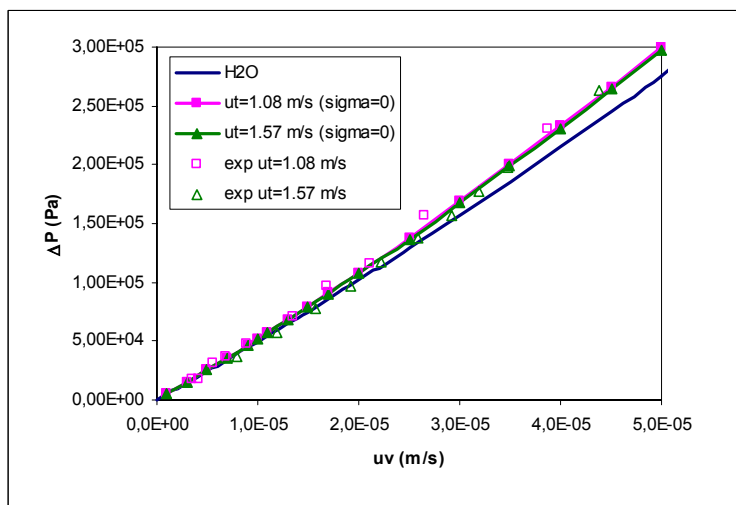


Figura 4. Queda de pressão em função do fluxo (simulação realizada nas condições de [7] com $K_{eq} = 0,49$).

Pode-se verificar que a rejeição aparente é grandemente afectada pelo valor da velocidade de circulação ao longo da membrana tubular, u_t . De facto, como a componente turbulenta do transporte de massa na camada de polarização aumenta com o aumento de u_t , a quantidade de soluto acumulado na superfície da membrana deverá diminuir. Assim, obter-se-á uma concentração de soluto menor à nessa superfície o que induzirá um menor transporte no interior da membrana e conseqüente aumento na rejeição de soluto.

4.3. Efeito da variação de condições de operação

As concentrações de soluto no interior dos poros da membrana relacionam-se com as concentrações exteriores interfaciais através de coeficiente de partição ou de equilíbrio. Como a região interfacial é muito pequena e, desse modo, as diferenças de potencial químico são desprezáveis, torna-se válido assumir condições de equilíbrio interfaciais ($K_{eqi} = c_i'/c_i$). Este coeficiente é determinado por factores geométricos e pelas interações específicas do soluto com a parede dos poros: $K_{eqi} = (1-\lambda_i)^2$. Foi sugerido que para poros esféricos ou cilíndricos K_{eq} apenas depende da razão entre o raio molecular e o raio dos poros. Assim, para um dado soluto, um aumento no K_{eq} indicia uma membrana com volume de poros superior, conduzindo a valores de rejeição mais reduzidos (figura 5).

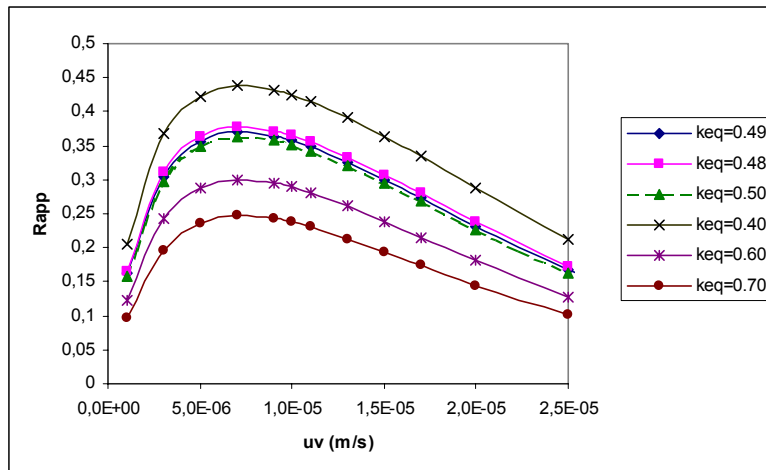


Figura 5. Influência do valor do coeficiente de equilíbrio (simulação realizada nas condições de [7]).

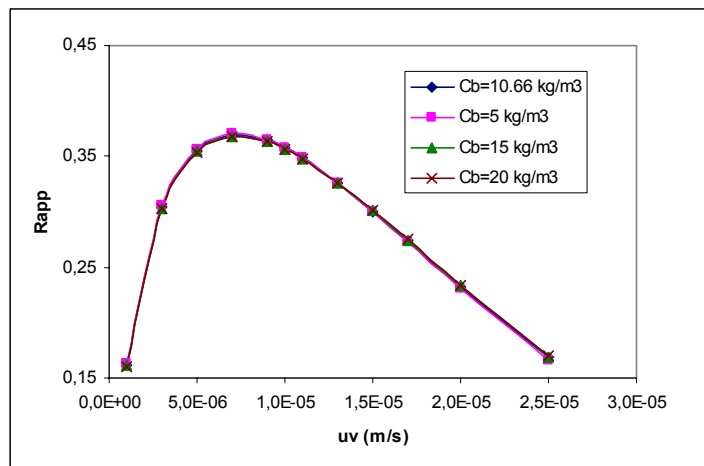


Figura 6. Influência do valor da concentração do *bulk* (simulação realizada nas condições de [7]).

Por outro lado, verifica-se uma influência praticamente nula da concentração da solução nos perfis de rejeição (figura 6). Tal pode indicar que as condições do *bulk* não influenciam os fenómenos de conduzem à efectiva rejeição do soluto no processo de filtração.

4.4. Perfis de concentração

Pretende-se igualmente analisar a evolução temporal dos perfis de concentração e a forma como os perfis estacionários são estabelecidos. Deste modo, cada simulação é inicializada a partir de um perfil nulo sem significado físico. Posteriormente introduz-se uma perturbação de concentração na fronteira que simboliza a interface entre a camada de polarização e o *bulk*. Desta forma é possível visualizar a propagação da onda de concentração ao longo da camada, devida às contribuições de fluxo convectivo e difusivo, e à formação de acumulação de soluto na superfície da membrana após o choque da onda com esta (figura 7). Deste modo, ocorre uma subida de concentração nessa superfície originada por rejeição do soluto e consequente difusão inversa deste, o que influencia significativamente a evolução da concentração dentro da membrana (figura 8).

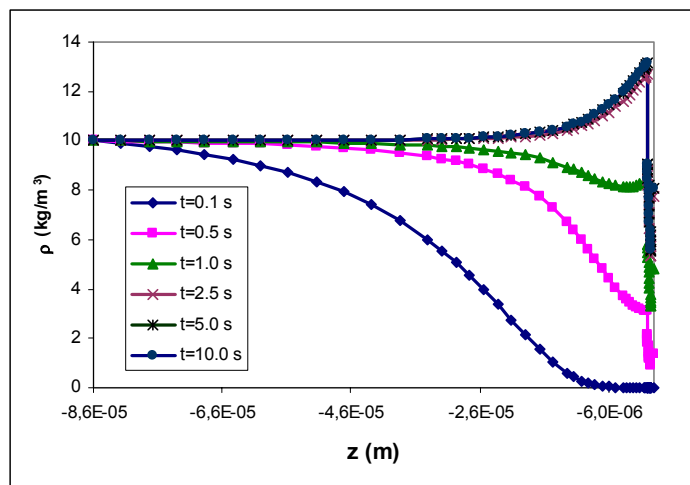


Figura 7. Evolução dos perfis de concentração em função do tempo na camada de polarização (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

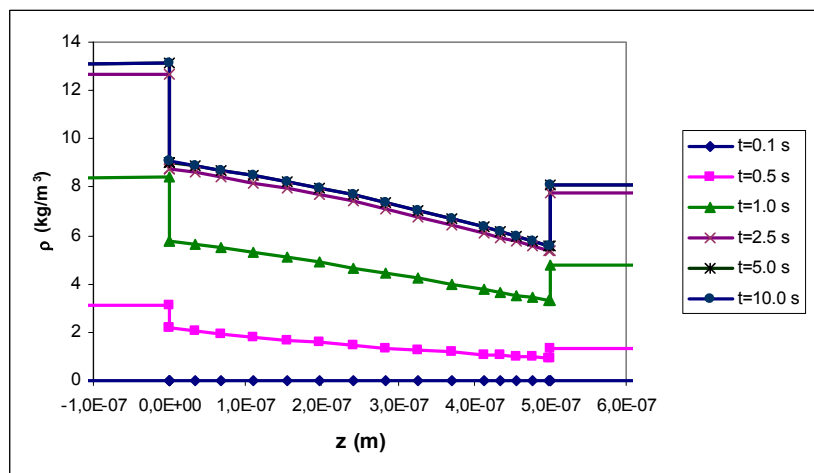


Figura 8. Evolução dos perfis de concentração em função do tempo na membrana (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

Os resultados apresentados são obtidos por simulação nas condições descritas por Kerkhof[4] sendo praticamente coincidentes com os reportados por este. A utilização de

uma espessura de polarização constante não parece afectar a simulação, verificando-se que o valor escolhido é suficientemente alto para a formação correcta da camada de polarização dado que se constata uma evolução suave do perfil de concentração.

4.5. Perfis de fluxo

Os resultados referentes aos fluxos (figuras 9-14) são consistentes com os verificados anteriormente para as concentrações. Constata-se igualmente a propagação da onda de concentração e a evolução dos perfis para um valor constante ao longo de todo o domínio que é consistente com a formação de um regime estacionário (figuras 9-11).

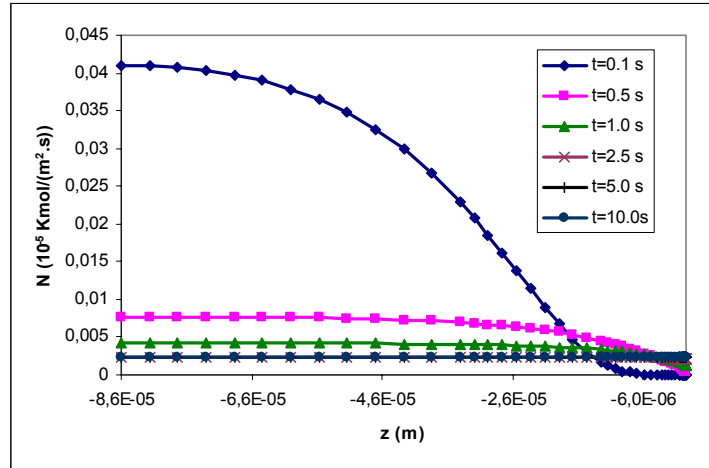


Figura 9. Evolução dos perfis de fluxo em função do tempo na camada de polarização (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

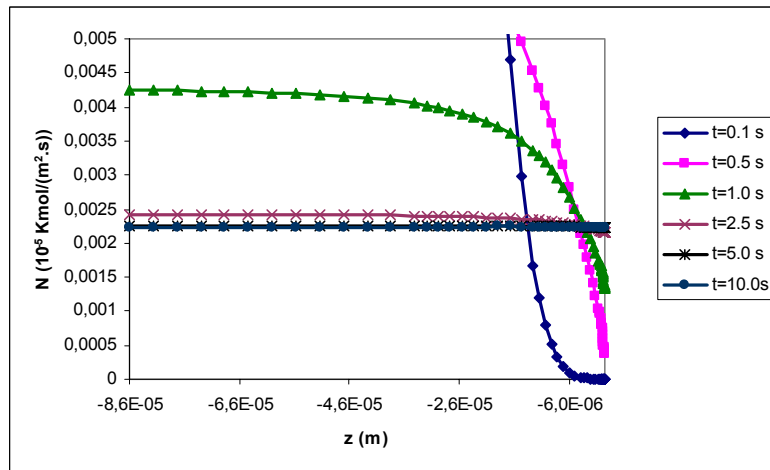


Figura 10. Evolução mais pormenorizada dos perfis de fluxo em função do tempo na camada de polarização (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

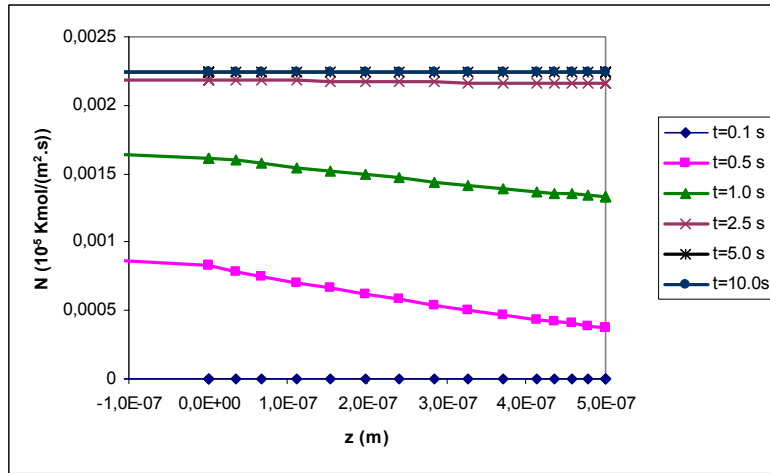


Figura 11. Evolução dos perfis de fluxo em função do tempo na membrana (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

Se se analisar separadamente a contribuição difusional e convectiva (figuras 12-14), verifica-se que o fluxo inicial na camada de polarização é essencialmente difusional positivo (admitindo um sentido positivo do *bulk* para o filtrado). Posteriormente para tempos mais elevados, a componente difusional baixa e assume valores negativos que indicia a inversão do sentido da difusão que é consistente com a elevação de concentração de soluto na superfície da membrana originado por acumulação de soluto rejeitado.

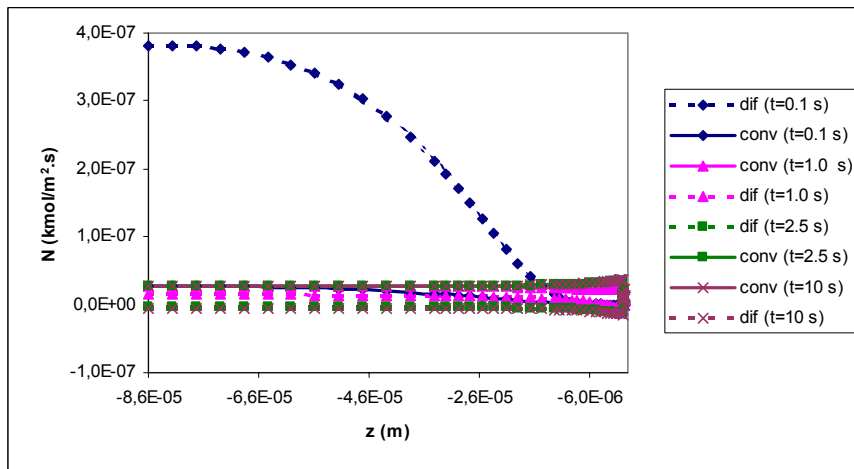


Figura 12. Comparação dos perfis de fluxo difusional e convectivo na camada de polarização (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

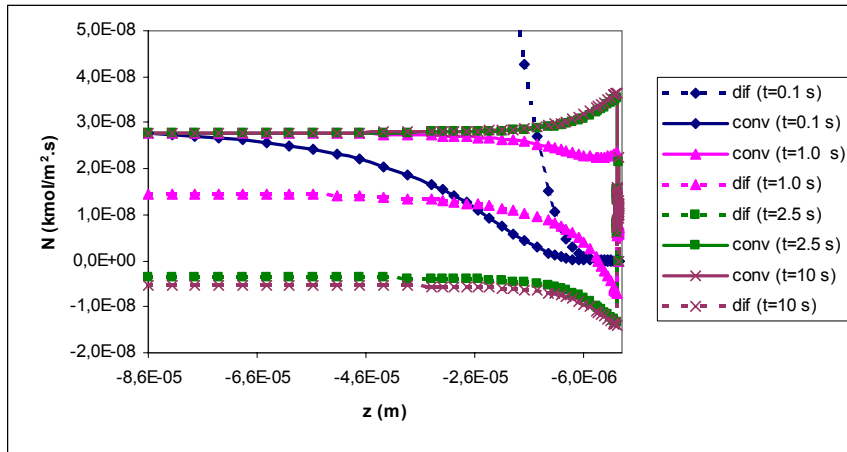


Figura 13. Comparação mais pormenorizada dos perfis de fluxo difusional e convectivo na camada de polarização (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

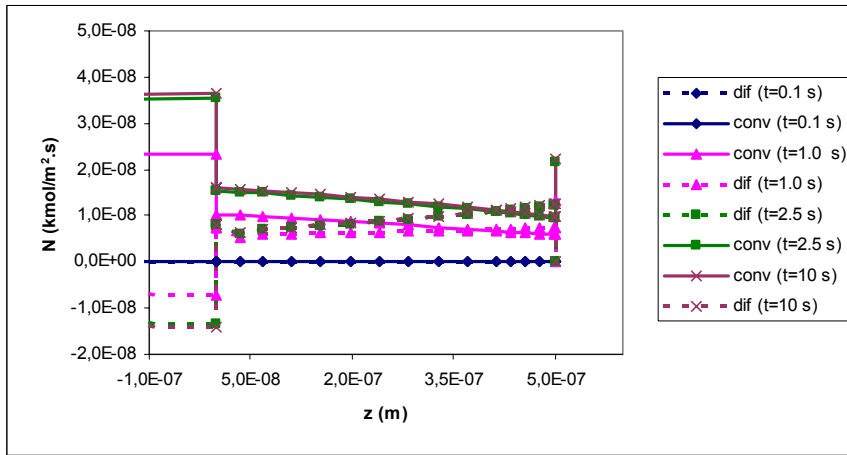


Figura 14. Comparação dos perfis de fluxo difusional e convectivo na membrana (simulação realizada nas condições de [4]: $u_t = 1,04$ m/s; $u_v = 1,0 \times 10^{-5}$ m/s; $K_{eq} = 0,69$).

5. CONCLUSÕES

A aplicação de um modelo que conjuga transporte de massa numa camada de polarização e na membrana através do modelo de fricção binária foi bem sucedida através de um algoritmo numérico adaptativo baseado em discretizações espaciais de diferenças finitas e refinamento de malhas não uniformes. Deste modo, a resolução numérica do sistema algébrico-diferencial permitiu uma ilustração adequada do fenómeno de rejeição aparente de soluto (em soluções aquosas de PEG-3400) assim como da queda de pressão em função do fluxo. Por outro lado possibilitou a previsão adequada da influência de parâmetros físico-químicos e das condições de operação nesses fenómenos de rejeição, para além da correcta formação dos perfis de concentração e de fluxo quer na zona da camada de polarização como da membrana. A comparação com valores experimentais de ultrafiltração possibilita a validação do modelo no caso específico das soluções de PEG-3400. No entanto, este soluto apresenta valores médios de peso molecular bastante mais baixos que os valores de *cutoff* das membranas, para além de distribuições de pesos moleculares relativamente próximas de se poderem considerar monodispersas. Portanto, demonstra-se neste trabalho que o procedimento numérico é versátil na aplicação a estes casos menos problemáticos e

permite a extensão futura deste trabalho à ultrafiltração de solutos polidispersos e com pesos moleculares médios superiores e a transporte multicomponente.

6. NOMENCLATURA

B_o – parâmetro de permeabilidade [m^2];
 c – concentração molar [$kmol.m^{-3}$];
 d_p – diâmetro do poro [m];
 D – coeficiente de difusão de *Fick* [$m^2.s^{-1}$];
 D_t – coeficiente de difusão turbulento [$m^2.s^{-1}$];
 D_{12} – coeficiente de difusão de *Maxwell-Stefan* [$m^2.s^{-1}$];
 f – coeficiente de fricção de *Fanning* [$kg.kmol^{-1}$];
 K_{eq} – coeficiente de equilíbrio ou de partição [-];
 L_m – espessura da membrana [m];
 M – massa molecular média [$kg.kmol^{-1}$];
 N – fluxo molar [$kmol.m^{-2}.s^{-1}$];
 P – pressão [Pa];
 r_p – raio do poro [m];
 R – constante dos gases ideais [$J.kmol^{-1}.K^{-1}$];
 Re – número adimensional de *Reynolds* [-];
 Sc – número adimensional de *Schmidt* [-];
 t – tempo [s];
 T – temperatura [K];
 u_t – velocidade de circulação [$m.s^{-1}$];
 u_v – fluxo médio de filtrado [$m.s^{-1}$];
 V – volume molar [$m^3.kmol^{-1}$];
 x – fracção molar [-];
 y – coordenada espacial [m];
 z – coordenada espacial [m];
 $()$ – vector;
 $[]$ – matriz quadrada;

Caracteres gregos

δ – espessura da camada de polarização [m];
 Δ – variação;
 ε – porosidade na membrana [-];
 κ – coeficiente fraccional de viscosidade [-];
 λ – razão entre o volume molecular do soluto e o volume do poro [-];
 ϕ – fracção volumétrica [-];
 Γ_c – factor termodinâmico [-];
 Π – pressão osmótica [Pa];
 σ – coeficiente osmótico de reflexão [-];
 τ – tortuosidade na membrana [-];
 η – viscosidade [$Pa.s$];
 ν – viscosidade cinemática [$Pa.s$];
 μ – potencial químico [$J.kmol^{-1}$];
 ρ – concentração mássica [$kg.m^{-3}$];
 ω_p – fracção mássica [-];

Índices

ap – aparente;
b – bulk;
esp – específico;
i – interface;
i – componente genérico;
int – intrínseco;
m – membrana;
n – em número;
p – permeado ou filtrado;
p – poro;
t – total;
t – turbulento;
1 – soluto (PEG);
2 – solvente (água);
w – água;
* – normalizado;
+ – adimensional;
' – membrana.

REFERÊNCIAS

- [1] T.R. Noordman e J.A. Wesselingh, Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores, *J. Membrane Sci.*, **210**, 227-243 (2002).
- [2] W.M. Deen, Transport of large molecules through membranes with narrow pores, The Maxwell-Stefan description combined with hydrodynamic theory, *AIChE J.*, 1409-1425 (1987).
- [3] E.N. Lightfoot, *Transport in living systems*, John Wiley & Sons, Nova Iorque (1974).
- [4] P.J.A.M. Kerkhof, A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model, *Chem. Eng. J.*, **83**, 107-121 (1996).
- [5] L. Ferreira, P. Brito, A. Portugal, M. Blox e P. Kerkhof, A simulation study on the transport phenomena in ultrafiltration, in *Modelling and Simulation in Chemical Engineering*, Coimbra, Portugal (2003).
- [6] P.M.P. Brito e A.A.T.G. Portugal, Application of adaptive methods based on finite difference discretizations in the simulation of a tubular reactor system, in *ACOMEN'98 – Advanced Computational Methods in Engineering*, Ghent, Bélgica, 697-704 (1998).
- [7] M. Blox, Ultrafiltration of multicomponent systems, *Interim Report*, Separation Processes and Transport Phenomena Group, Eindhoven University of Technology (2003).