

1 . Processos de separação por membranas

As membranas agem como uma barreira semipermeável e a separação ocorre por controle da taxa de movimento das várias moléculas entre dois líquidos, duas fases gasosa ou um líquido e um gás. Os dois fluidos são normalmente miscíveis e a membrana promove escoamento hidrodinâmico comum.

Diferentemente do processo de filtração comum, o processo de separação por membranas acontece com o escoamento de alimentação tangencial à membrana.

Os processos de separação por membranas podem ser classificados conforme mostrad a seguir:

a) Difusão gasosa em sólido poroso:

- duas fases gasosas em ambos os lados;
- membrana = sólido micro poroso;
- difusão molecular depende de: diâmetro do poro e massa molecular;
- difusão do tipo molecular, transição e Knudsen.

b) Permeação gasosa em membranas:

- neste processo, a membrana é um polímero tal como borracha, poliamida e assim por diante, não é um sólido poroso;
- mecanismo: soluto gasoso dissolve-se na membrana, difunde-se pelo sólido para a outra fase gasosa (segue a lei de Fick);
- exemplos: difusão de hidrogênio em borracha, separação de hélio do gás natural por permeação em membrana de polímero fluorcarbonado.
- separação ocorre devido à difusão diferenciada de diferentes moléculas através da membrana.

c) Permeação líquida ou diálise:

- solutos pequenos em um líquido difundem-se rapidamente em virtude da diferença de concentração através de uma membrana porosa para uma segunda fase líquida ou fase de vapor;
- passagem de moléculas grandes é mais difícil;
- exemplos de processos: separação de ácido sulfúrico de sulfetos de níquel e de cobre em solução aquosa, processamento de alimentos, rim artificial;
- na eletrodialise: separação de íons por imposição de uma força eletromotriz através da membrana.

d) Osmose reversa:

- membrana colocada entre uma solução solvente/soluto e solvente puro;
- membrana impede a passagem de solutos com baixa massa molecular;
- solvente difunde-se na solução por osmose;
- osmose reversa: diferença de pressão inversa aplicada promove o fluxo inverso do solvente (exemplo é a dessalinização da água do mar);
- emprego: separação de solutos de baixa massa molecular (sais açúcares, ácidos simples) de um solvente (normalmente água).

e) Processo de ultrafiltração por membrana:

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

- emprego de pressão para separar moléculas por meio de uma membrana polimérica semipermeável;
- separação pela membrana ocorre por diferenciação em tamanho molecular, forma ou estrutura química;
- separa moléculas com alta massa molecular como proteínas, polímeros, material coloidal como, por exemplo, minerais.

f) Cromatografia por permeação de gel:

- gel poroso retarda a difusão de solutos com alta massa molecular;
- força motriz é a concentração.

Para dimensionar o processo de separação por membranas, é importante conhecer o coeficiente de difusividade do componente pela membrana que é calculado pela Equação 1, para as membranas ditas fickianas.

$$D_{A_{Me}} = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

Em que:

Me = membrana

A = componente

D_0 = mobilidade de Δ na membrana

R = constante universal (1,987 cal/mol K)

Q = energia de ativação difusional

T = temperatura absoluta (K)

2 . Processos de permeação líquida em membranas

Neste caso, as resistências ao transporte são consideradas em série:

- transporte da molécula do soluto ou difusão desta pelo filme de líquido do primeiro líquido até um dos lados da membrana sólida;
- difusão do soluto pela membrana sólida;
- transporte ou difusão da molécula do soluto pelo filme de líquido do segundo líquido.

A Figura 1 mostra o perfil de concentração desenvolvido durante o processo de permeação líquida em membranas em que:

c_1 = Concentração do soluto A em kgmol A/m³

c_{1i} = Concentração de A na superfície do sólido em que está em equilíbrio com C_{1is}

k_{c1} e k_{c2} = coeficientes de transferência de massa em m/s

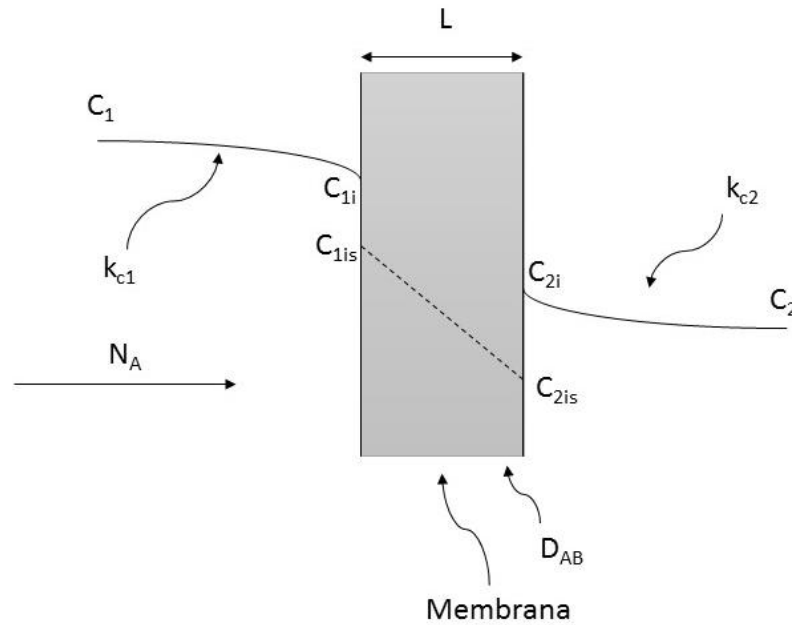


Figura 1. Perfil de concentração no processo de permeação líquida em membranas

O coeficiente de distribuição de equilíbrio, K' , é definido pela Equação 2, em que C_s é a concentração no sólido e C_l é a concentração no líquido:

$$K' = \frac{C_s}{C_l} = \frac{C_{1is}}{C_{1i}} = \frac{C_{2is}}{C_{2i}} \quad (2)$$

Equações de fluxo em cada fase para regime permanente:

$$N_A = k_{c1}(C_1 - C_{1i}) = \frac{D_{AB}}{L}(C_{1is} - C_{2is}) = k_{c2}(C_{2i} - C_2) \quad (3)$$

Como $c_{1is}=K'c_{1i}$ e $c_{2is}=K'c_{2i}$, então:

$$N_A = k_{c1}(C_1 - C_{1i}) = \frac{D_{AB}K'}{L}(C_{1i} - C_{2i}) = P_M(C_{1i} - C_{2i}) = k_{c2}(C_{2i} - C_2) \quad (4)$$

Permeabilidade: $P_M = \frac{D_{AB}K'}{L}$ (em m/s)

Sendo assim, pode-se afirmar que a permeabilidade é inversamente proporcional à espessura L da membrana e determina-se experimentalmente P_M ao invés de determinar D_{AB} e K' .

Das equações de fluxo, tem-se que:

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

$$C_1 - C_{1i} = \frac{N_A}{k_{c1}} \quad (5)$$

$$C_{1i} - C_{2i} = \frac{N_A}{P_M} \quad (6)$$

$$C_{2i} - C_2 = \frac{N_A}{k_{c2}} \quad (7)$$

Somando-se as Equações 5, 6 e 7, tem-se as Equações 8 e 9.

$$C_1 - C_2 = N_A \left[\frac{1}{k_{c1}} + \frac{1}{P_M} + \frac{1}{k_{c2}} \right] \quad (8)$$

$$N_A = \frac{C_1 - C_2}{\frac{1}{k_{c1}} + \frac{1}{P_M} + \frac{1}{k_{c2}}} \quad (9)$$

Para algumas situações, $1/k_{c1}$ e $1/k_{c2}$ são pequenos comparados com $1/P_M$, ou seja, a membrana controla o processo.

Dentre os diversos processos de separação por membranas, os processos de Diálise apresentam grande aplicação:

- utiliza membranas semipermeáveis para separar espécies com diferentes taxas de difusão na membrana;
- a alimentação ou dialisado (contém o soluto a ser separado) flui de um dos lados da membrana, o solvente ou o difundido flui do outro lado da membrana,
- alguns solventes podem se difundir pela membrana na direção oposta, fato que reduz a performance por diluição do dialisado;
- aplicação: separar espécies que diferem apreciavelmente em tamanho e que têm grande diferença de taxas de difusão;
- o fluxo do soluto depende do gradiente de concentração na membrana;
- características da diálise: baixos fluxos comparados a outros processos com membranas que dependem da aplicação de pressão;
- normalmente: uso com soluções aquosas em ambos os lados da membrana;
- resistências dos filmes podem ser apreciáveis frente à resistência ao fluxo da membrana;
- exemplos: recuperação de hidróxido de sódio no processamento de celulose, recuperação de ácidos de licores metalúrgicos, remoção de produtos de processos fermentativos, dessalga de queijos, redução de álcool de cervejas. Aplicações farmacêuticas também são comuns.

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

A hemodiálise é um exemplo de aplicação importante deste processo com membranas. É empregada na operação de um rim artificial. Os principais solutos retirados são ureia, ácido úrico, creatinina, fosfatos e quantidades excessivas de cloreto. As membranas típicas utilizadas são as de celofane com 0,025mm de espessura (permite difusão de solutos pequenos e detém proteínas grandes do sangue). O procedimento é: o sangue passa por um lado e líquido dialisador passa pelo outro lado (líquido dialisador contém sais de potássio para garantir que o sangue não tenha sua concentração em alguns sais caindo abaixo de níveis específicos).

3 . Processos de permeação gasosa em membranas

Aqui, as resistências também são consideradas em série. Duas fases gasosas e uma membrana sólida são consideradas.

O processo de permeação gasosa em membranas pode ser representado em termos das pressões parciais dos componentes presentes, conforme mostra a Figura 2.

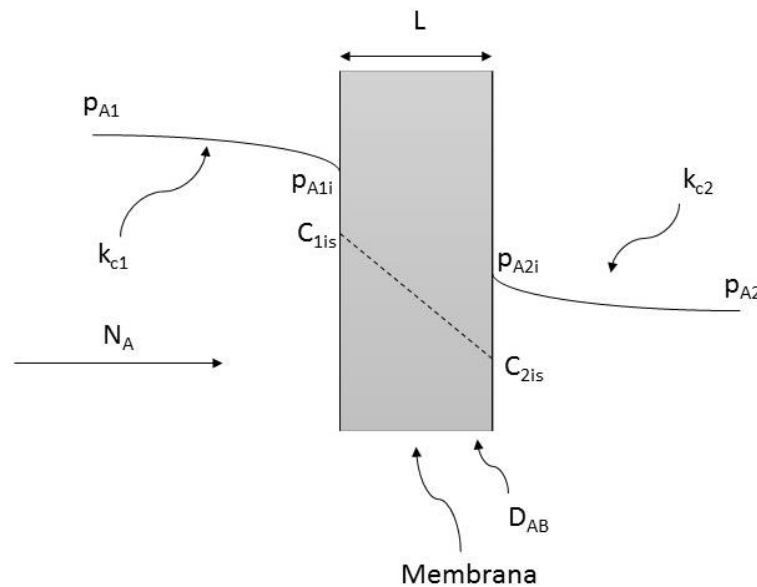


Figura 2. Representação do processo de permeação gasosa em membrana

Para duas fases gasosas e uma membrana sólida, as relações de equilíbrio podem ser representadas pela Equação 10 em que H é a relação de equilíbrio em $\text{kgmol/m}^3 \cdot \text{atm}$ (semelhante à lei de Henry) e S e S' representam a solubilidade do componente A em $\text{m}^3(\text{CNTP})/[\text{atm} \cdot (\text{m}^3 \text{ de sólido})]$, para S , e $\text{kgmol/m}^3 \cdot \text{atm}$, para S' .

$$H = \frac{S}{22,414} = S' = \frac{C_s}{p_A} = \frac{C_{1is}}{p_{A1i}} = \frac{C_{2is}}{p_{A2i}} \quad (10)$$

Sendo assim, as equações de fluxo para cada fase são representadas pela Equação 11.

$$N_A = \frac{k_{c1}}{RT} (p_{A1} - p_{A1i}) = \frac{D_{AB}}{L} (C_{1is} - C_{2is}) = \frac{D_{AB}H}{L} (p_{A1i} - p_{A2i}) = \frac{k_{c2}}{RT} (p_{A2i} - p_{A2})$$

(11)

A permeabilidade P_M em kgmol/s.m.atm é dada pela Equação 12.

$$P_M = D_{AB}H = D_{AB}S/22,414 \quad (12)$$

Das equações de fluxo (Equação 11), tem-se que:

$$N_A \frac{RT}{k_{c1}} = p_{A1} - p_{A1i} \quad (13)$$

$$N_A \frac{L}{P_M} = p_{A1i} - p_{A2i} \quad (14)$$

$$N_A \frac{RT}{k_{c2}} = p_{A2i} - p_{A2} \quad (15)$$

Somando-se as Equações 13, 14 e 15, tem-se a Equação 16.

$$N_A = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{\frac{1}{(k_{c1}/RT)} + \frac{1}{(P_M/L)} + \frac{1}{(k_{c2}/RT)}} \quad (16)$$

Caso haja componente A puro de um dos dois lados da membrana (lado esquerdo), não haverá resistência difusional na fase gasosa e $k_{c1} \rightarrow \infty$.

Como exemplo de permeação gasosa em membranas, citam-se membranas poliméricas empregadas como oxigenadores para uma máquina pulmão/coração para oxigenar o sangue. O oxigênio puro fica de um dos lados da membrana e o sangue fica do outro lado. O oxigênio difunde-se pela membrana até o sangue e o dióxido de carbono difunde-se de modo reverso.

As membranas iniciais para permeação gasosa eram muito finas para evitar a presença de poros que reduzissem a separação por permitir fluxo viscoso ou de Knudsen da alimentação. Polímeros de silicone aumentaram a permeabilidade por um fator de 10 a 20, chegando, às vezes, a valores superiores. As membranas atuais são assimétricas, com cobertura de película muito fina em um dos lados da membrana, suportada por um substrato poroso. A película tem espessura de 1000Å e o substrato poroso tem espessura de 25 a $100\mu\text{m}$. Materiais típicos para essas membranas são compósitos de polissulfonatos cobertos com borracha de silicone, acetato de celulose e acetatos de celulose modificados, poliamidas ou poliimidas aromáticas, copolímero de silicone-policarbonato em suporte poroso.

Com relação à permeabilidade de membranas:

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

- previsão da permeabilidade de gases em membranas não é possível, são necessários dados experimentais.
- efeito da temperatura na permeabilidade: linear como função de $1/T$ (T =temperatura) e aumenta com a temperatura.
- operação a altas temperaturas pode degradar a membrana.
- mistura de gases promove a redução da permeabilidade dos componentes individuais em 10% ou mais. Nesta situação de mistura são necessários dados experimentais para definir se há interação entre os gases.
- a presença de vapor de água pode reduzir a permeabilidade e causar danos à membrana.

4 . Escoamento em permeação gasosa

O escoamento em membranas para o processo de permeação gasosa está representado na Figura 3.

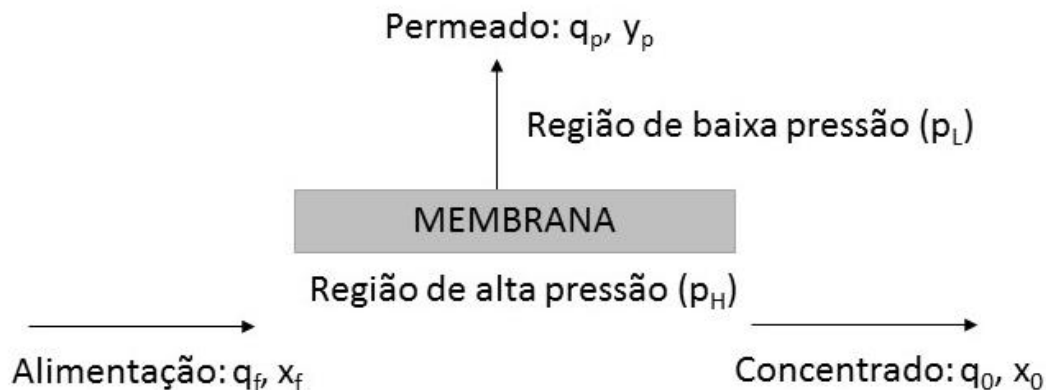


Figura 3. Representação do escoamento em membrana para o processo de permeação gasosa.

Para o processo representado pela Figura 3 são feitas as seguintes considerações:

- Alimentação a alta pressão por um dos lados do módulo;
- Permeação normal à membrana;
- Permeado deixa a membrana na direção normal à membrana e acumula-se no lado de baixa pressão;
- Difusão nos gases: coeficientes muito grandes (causam pequenos gradientes de concentração na direção normal à membrana);
- Resistência do filme gasoso pode ser desprezada frente à resistência na membrana;
- Concentração na fase gasosa na direção perpendicular à membrana é uniforme (independentemente se o gás escoar ou não escoar paralelo à superfície);
- Gás escoando paralelo à membrana: *plug flow* (gradiente de concentração nessa direção);
- Lado do permeado: operação como mistura perfeita (concentração uniforme) ou fase em *plug flow*;

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

- No caso de *plug flow*: operação contracorrente ou concorrente pode ser utilizada.

Tem-se as seguintes considerações e padrões de escoamento ideal:

- Condições isotérmicas;
- Queda de pressão desprezível tanto do lado da alimentação quanto do lado do permeado;
- Efeitos da pressão total e/ou composição do gás não afetam a permeabilidade de cada componente, considerada constante.

5. Mistura perfeita: modelo para separação de gases por membranas

O modelo de mistura perfeita é a abordagem adequada quando se opera com uma baixa recuperação (fluxo de permeado é uma fração pequena da alimentação). Nessa situação há uma pequena variação na composição e os resultados desse modelo são adequados (indicam boa pureza do permeado). O equacionamento foi feito conforme Weller e Steiner e será apresentado na sequência.

A seguir será apresentado o equacionamento fundamental para o processo representado pela Figura 4.

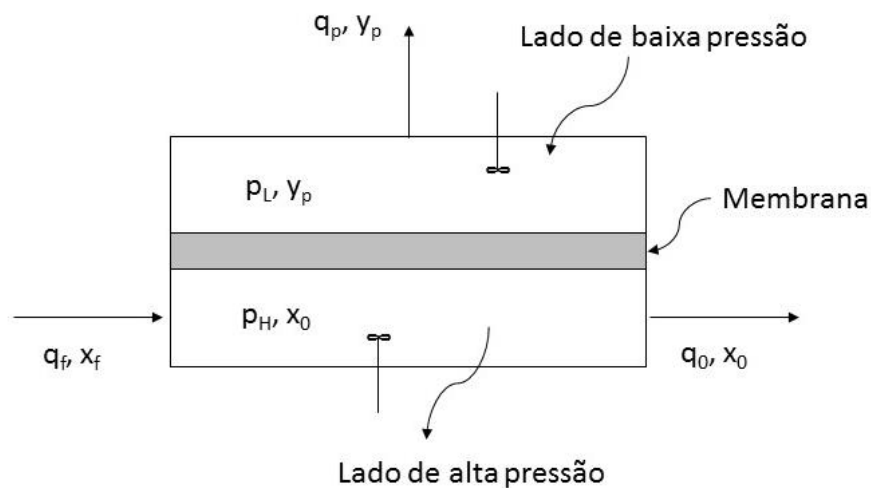


Figura 4. Modelo de mistura perfeita.

- Balanço de massa global (Equação 17):

$$q_f = q_o + q_p \quad (17)$$

q_f = vazão total da alimentação [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{s}$]

q_o = vazão do concentrado [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{s}$]

q_p = vazão do permeado [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{s}$]

O corte ou fração da alimentação do permeado é calculado pela Equação 18.

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

$$\theta = \frac{q_p}{q_f} \quad (18)$$

Para um sistema binário A/B, a taxa de difusão de permeação A pode ser calculada conforme a Equação 19.

$$\frac{q_A}{A_m} = \frac{q_p y_p}{A_m} = \left(\frac{P_A}{t} \right) (p_H x_o - p_L y_p) \quad (19)$$

Em que:

$p_H x_o$ = pressão parcial de A no lado de alta pressão

$p_L y_p$ = pressão parcial de A no lado de baixa pressão

P'_A = permeabilidade de A na membrana [$\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{s}.\text{cm}^2.\text{cmHg})$]

q_A = vazão de A no permeado [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{s}$]

A_m = área da membrana [m^2]

t = espessura da membrana [cm]

p_H = pressão total do lado da alimentação (alta pressão) [cmHg]

p_L = pressão total do lado do permeado (baixa pressão) [cmHg]

x_o = fração molar de A no concentrado

x_f = fração molar de A na alimentação

y_p = fração molar de A no permeado

Obs: $p_H x_o$ é a pressão parcial de A na fase gasosa no concentrado.

De forma semelhante à Equação 19, os cálculos também são feitos para o componente B (Equação 20).

$$\frac{q_B}{A_m} = \frac{q_p (1 - y_p)}{A_m} = \left(\frac{P_B}{t} \right) [p_H (1 - x_o) - p_L (1 - y_p)] \quad (20)$$

Em que:

P'_B = permeabilidade de B na membrana [$\text{cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/(\text{s}.\text{cm}^2.\text{cmHg})$]

Dividindo-se as Equações 19 e 20, tem-se a Equação 21.

$$\frac{y_p}{1 - y_p} = \frac{\alpha^* [x_o - (p_L/p_H) y_p]}{(1 - x_o) - (p_L/p_H) (1 - y_p)} \quad (21)$$

Em que:

$\alpha^* = \frac{P'_A}{P'_B}$ é a seletividade ou fator de separação

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

A Equação 22 mostra o balanço de massa para o componente A:

$$q_f x_f = q_o x_o + q_p y_p \quad (22)$$

Dividindo-se a Equação 22 por q_f :

$$x_f = \frac{q_o}{q_f} x_o + \frac{q_p}{q_f} y_p \quad (23)$$

Substituindo-se a Equação 18 na Equação 23, tem-se:

$$x_f = (1 - \theta)x_o + \theta y_p \quad (24)$$

$$x_o = \frac{x_f - \theta y_p}{1 - \theta} \quad (25)$$

$$y_p = \frac{x_f - (1 - \theta)x_o}{\theta} \quad (26)$$

Para a área da membrana, tem-se:

$$\frac{q_A}{A_m} = \left(\frac{P_A}{t} \right) (p_H x_o - p_L y_p) \quad (27)$$

Como:

$$q_p = \theta q_f$$

$$A_m = \frac{\theta q_f y_p}{(P_A/t)(p_H x_o - p_L y_p)} \quad (29)$$

6. Solução das equações para o projeto – caso mistura perfeita

- Variáveis do caso mistura perfeita: x_f , x_o , y_p , θ , α^* , p_L/p_H e A_m
- Quatro variáveis são independentes

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

- Dois casos a considerar.

Caso 1:

Dados: x_f , x_o , α^* , p_L/p_H

Determinar: y_p , θ , A_m

- Cálculo de y_p :

$$\frac{y_p}{1 - y_p} = \frac{\alpha^* [x_o - (p_L/p_H)y_p]}{(1 - x_o) - (p_L/p_H)(1 - y_p)} \quad (21)$$

Com a Equação 21, é desenvolvida uma equação de segundo grau (Equação 30), em que os parâmetros a, b e c são determinados conforme as Equações 31, 32 e 33.

$$ay_p^2 + by_p + c = 0 \quad (30)$$

$$a = (1 - \alpha^*) \quad (31)$$

$$b = \frac{p_H}{p_L}(1 - x_o) + \alpha^* x_o \frac{p_H}{p_L} - 1 + \alpha^* \quad (32)$$

$$c = -\frac{p_H}{p_L} \alpha^* x_o \quad (33)$$

Restrições:

$$0 < y_p < 1,0$$

$$y_p > x_f$$

O corte da membrana pode ser calculado pelas Equações 24 ou 25 e a área da membrana pela Equação 29.

Caso 2:

Dados: x_f , θ , α^* , p_L/p_H

Determinar: x_o , y_p , A_m

Com a Equação 21, é desenvolvida uma equação de segundo grau (Equação 30), em que os parâmetros a, b e c são determinados conforme as Equações 34, 35 e 36.

$$ay_p^2 + by_p + c = 0 \quad (30)$$

$$a = \theta + \frac{p_L}{p_H}(1 - \theta) - \alpha^* \theta - \alpha^* \frac{p_L}{p_H}(1 - \theta) \quad (34)$$

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

$$b = 1 - \theta - x_f - \frac{p_L}{p_H}(1 - \theta) + \alpha^* \theta + \alpha^* x_f + \alpha^* \frac{p_L}{p_H}(1 - \theta)$$

$$c = -\alpha^* x_f \quad (36)$$

Restrições:

$$0 < y_p < 1,0$$

$$y_p > x_f$$

A composição do componente no concentrado é calculada pela Equação 25 e a área da membrana pela Equação 29.

7 . Concentração de mínima no concentrado (x_{oM}) – limites de operação

Para a determinação da concentração de mínima no concentrado são feitas as seguintes considerações:

- Toda a alimentação é permeada

$$\theta = \frac{q_p}{q_f} = 1$$

$$y_p = x_f$$

-Sabe-se que para todos os valores de θ entre 0 e 1, $y_p > x_f$

Para, $y_p = x_f$ a Equação 21 resulta na Equação 37.

$$x_{oM} = \frac{x_f \left[1 + (\alpha^* - 1) \frac{p_L}{p_H} (1 - x_f) \right]}{\alpha^* (1 - x_f) + x_f} \quad (37)$$

Não se consegue nenhuma concentração no concentrado abaixo deste valor.

8 . Modelo de mistura perfeita para mistura multicomponente

Para multicomponentes, o método iterativo de Stern, Sinclair, Gareis, Vahldieck e Mohr é o mais adequado. Considera-se uma mistura ternária com os componentes A, B e C e a alimentação conhecida de composição x_{fA} , x_{fB} , x_{fC} .

Além de conhecer a composição da alimentação, também são conhecidas as seguintes variáveis:

- Vazão de alimentação: q_f
- Fração de corte: θ
- Pressões:
 - lado da alimentação: p_H
 - lado do permeado: p_L
- Permeabilidades: P'_A , P'_B e P'_C
- Espessura da membrana: t

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

As variáveis desconhecidas a serem determinadas são:

- Composição do permeado: y_{pA} , y_{pB} e y_{pC} .
- Composição do concentrado: x_{oA} , x_{oB} e x_{oC} .
- Área da membrana: A_m
- Vazão: q_p ou q_o .

As oito variáveis desconhecidas são determinadas pela resolução de um sistema de 8 equações simultâneas por método iterativo. As Equações 38, 39 e 40 são as equações para a permeação dos 3 componentes.

$$q_p y_{pA} = \frac{P'_A}{t} A_m (p_H x_{oA} - p_L y_{pA}) \quad (38)$$

$$q_p y_{pB} = \frac{P'_B}{t} A_m (p_H x_{oB} - p_L y_{pB}) \quad (39)$$

$$q_p y_{pC} = \frac{P'_C}{t} A_m (p_H x_{oC} - p_L y_{pC}) \quad (40)$$

O balanço de materiais para os 3 componentes é feito pelas Equações 41, 42 e 43.

$$x_{oA} = \frac{1}{1-\theta} x_{fA} - \frac{\theta}{1-\theta} y_{pA} \quad (41)$$

$$x_{oB} = \frac{1}{1-\theta} x_{fB} - \frac{\theta}{1-\theta} y_{pB} \quad (42)$$

$$x_{oC} = \frac{1}{1-\theta} x_{fC} - \frac{\theta}{1-\theta} y_{pC} \quad (43)$$

As somatórias das frações estão apresentadas nas Equações 44 e 45.

$$\sum y_{pi} = y_{pA} + y_{pB} + y_{pC} = 1,0 \quad (44)$$

$$\sum x_{oi} = x_{oA} + x_{oB} + x_{oC} = 1,0 \quad (45)$$

Manipulando-se as equações apresentadas, são determinadas as variáveis para cada componente.

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

Componente A:

$$x_{o_A} = \frac{1}{1-\theta} x_{f_A} - \frac{\theta}{1-\theta} y_{p_A} \quad (46)$$

$$q_p y_{p_A} = \frac{P'_A}{t} A_m (p_H x_{o_A} - p_L y_{p_A}) \quad (47)$$

$$A_m = \frac{q_p y_{p_A} t}{P'_A \left[\frac{p_H}{1-\theta} (x_{f_A} - \theta y_{p_A}) - p_L y_{p_A} \right]} \quad (48)$$

Da mesma forma obtém-se as variáveis para os componentes B e C.

Componente B:

$$A_m = \frac{q_p y_{p_B} t}{P'_B \left[\frac{p_H}{1-\theta} (x_{f_B} - \theta y_{p_B}) - p_L y_{p_B} \right]} \quad (49)$$

Desenvolvendo-se para y_{p_B} , tem-se a Equação 50.

$$y_{p_B} = \frac{p_H x_{f_B} / (1-\theta)}{(q_p t / A_m P'_B) + \theta p_H / (1-\theta) + p_L} \quad (50)$$

Componente C:

$$y_{p_C} = \frac{p_H x_{f_C} / (1-\theta)}{(q_p t / A_m P'_C) + \theta p_H / (1-\theta) + p_L} \quad (51)$$

Procedimento de cálculo (tentativa e erro):

- 1) Adotar um valor para y_{p_A} tal que $y_{p_A} > x_{f_A}$
- 2) Conhecido o valor de θ , calcular o valor de q_p conforme $q_p = \theta q_f$
- 3) Estimar a área da membrana de acordo com Equação 49
- 4) Estimar y_{p_B} e y_{p_C} conforme as Equações 51 e 52
- 5) Verificação do somatório apresentado pela Equação 44.

Se OK, procedimento finalizado.

Se não OK, repetir passos 1 a 5 até se obter somatório igual a 1

- 6) Com o procedimento finalizado, calcular as composições do concentrado conforme as Equações 41, 42 e 43 para os três componentes.

9. Modelo para escoamento cruzado para separação por membranas

O equacionamento do modelo para escoamento cruzado em membranas é feito segundo Weller e Steiner (1950). O processo está representado na Figura 5.

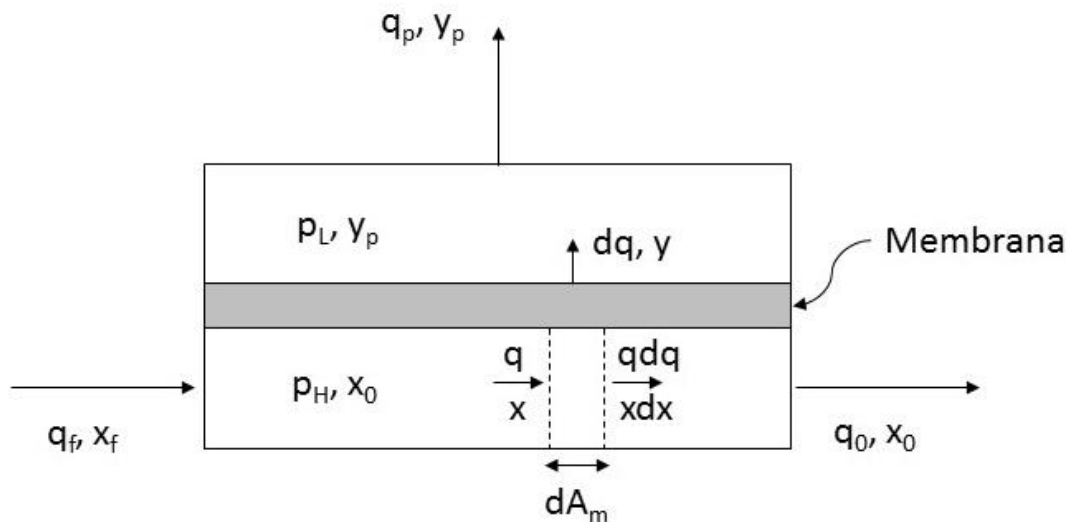


Figura 5. Modelo para escoamento cruzado para separação por membranas.

São feitas as seguintes considerações:

- Velocidade longitudinal no lado da alta pressão ou corrente de concentrado é alta o suficiente para a corrente de gás entrar em *plug flow* e o escoamento é paralelo à membrana;
- O lado da baixa pressão (corrente de permeado) é quase colocada sob vácuo de modo que o escoamento é praticamente perpendicular à membrana;
- Para esse modelo não há mistura no lado do permeado e nem no lado da alta pressão;
- A composição do permeado ao longo da membrana é determinada pela taxa relativa de permeação dos componentes da alimentação em cada ponto;
- O padrão escoamento cruzado aproxima-se daquele das membranas em módulo *spiral wound*.

Para a área diferencial de membrana, a vazão que permeia é dada pela Equação 52.

$$(q - dq) - q = -dq \quad (52)$$

Assim, tem-se as Equações 53 e 54 para os componentes A e B, respectivamente.

$$-y dq = \frac{P'_A}{t} (p_H x - p_L y) dA_m \quad (53)$$

$$-(1-y)dq = \frac{P'_B}{t} [p_H(1-x) - p_L(1-y)]dA_m \quad (54)$$

Dividindo-se a Equação 53 pela 54, tem-se a Equação 55.

$$\frac{y}{1-y} = \frac{\alpha^*[x - (p_L/p_H)y]}{(1-x) - (p_L/p_H)(1-y)} \quad (55)$$

A Equação 55 relaciona a composição do permeado y com a composição do concentrado x num ponto do escoamento (semelhante à equação para o modelo de mistura perfeita). A Equação 56 apresenta uma solução analítica para o sistema de três equações obtido por Weller e Steiner (1950).

$$\frac{(1-\theta^*)(1-x)}{(1-x_f)} = \left(\frac{u_f - E/D}{u - E/D}\right)^R \left(\frac{u_f - \alpha^* + F}{u - \alpha^* + F}\right)^S \left(\frac{u_f - F}{u - F}\right)^T \quad (56)$$

Em que:

$$\theta^* = 1 - \frac{q}{q_f} \quad (57)$$

$$i = \frac{x}{1-x} \quad (58)$$

$$u = -Di + (D^2i^2 + 2Ei + F^2)^{0,5} \quad (59)$$

$$D = 0,5 \left[\frac{(1-\alpha^*)}{p_H} + \alpha^* \right] \quad (60)$$

$$E = \frac{\alpha^*}{2} - DF \quad (61)$$

$$F = -0,5 \left[\frac{(1-\alpha^*)p_L}{p_H} - 1 \right] \quad (62)$$

$$R = \frac{1}{2D - 1} \quad (63)$$

$$S = \frac{\alpha^*(D - 1) + F}{(2D - 1)(\alpha^*/2 - F)} \quad (64)$$

$$T = \frac{1}{1 - D - (E/F)} \quad (65)$$

- O termo u_f é o valor de u para $i = i_f = \frac{u_f}{1-x_f}$
- θ^* é a fração permeada no elemento de área dA_m
- Na saída, em que $x=x_o$, o valor de θ^* é igual a θ
- A composição do permeado é y_p , calculado pelo balanço global
- A área total da membrana necessária também foi obtida por Weller e Steiner (1950) e é calculada pela Equação 66.

$$A_m = \frac{tq_f}{p_H P'_B} \int_{i_o}^{i_f} \frac{(1 - \theta)(1 - i) di}{(f_i - i) \left[\frac{1}{1 + i} - \frac{p_L}{p_H} \left(\frac{1}{1 + f_i} \right) \right]} \quad (66)$$

Em que:

$$f_i = (Di - F) + (D^2 i^2 + 2Ei + F)^{0,5} \quad (67)$$

- A integral é calculada numericamente
- i_f é o valor de i para $x=x_f$
- i_o é o valor de i na posição $x=x_o$

Procedimento de cálculo:

Caso 1:

Dados: x_f , x_o , α^* e p_L/p_H .

Determinar: y_p , θ , A_m

- 1) Determinar os valores de θ^* ou θ pela Equação 56
- 2) Calcular y_p conforme a Equação 26
- 3) Para calcular A_m , uma série de valores x tais que $x_f > x > x_o$ são substituídos na Equação 56 para fornecer uma série de valores de θ^* . Esses valores são utilizados para integrar numericamente ou graficamente a Equação 66.

Caso 2:

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

Dados: x_f , θ , α^* e p_L/p_H
 Determinar: y_p , A_m e x_o .

Solução por tentativa e erro: admitir valores de x_o na Equação 56 até conseguir a convergência. A determinação de A_m é como no Caso 1.

10 . Modelo de escoamento em contracorrente para permeação gasosa em membranas

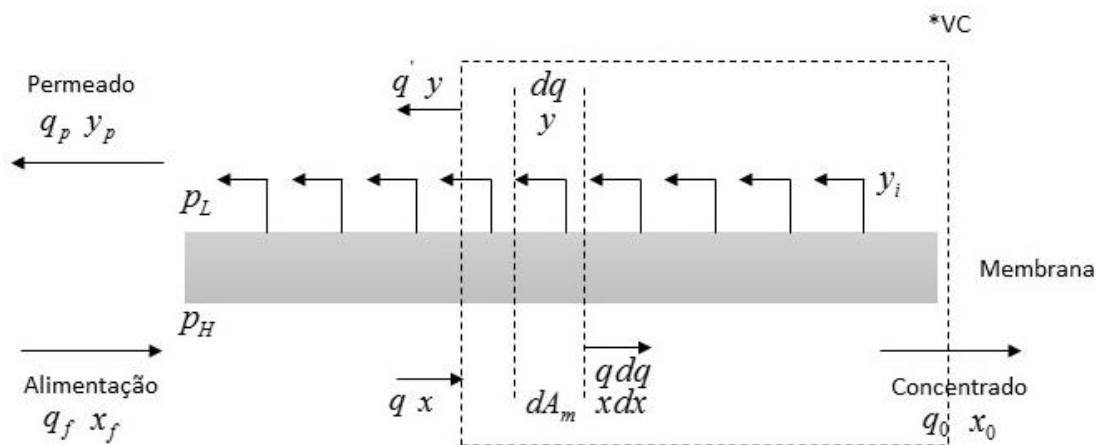


Figura 6. Modelo para escoamento em contracorrente para permeação gasosa em membranas.

No modelo de escoamento em contracorrente, as duas correntes estão em *plug-flow* e a metodologia foi desenvolvida por Walawender e Stern (1972). Segue o equacionamento.

- Balanços:

→ Global no volume do controle *VC:

$$q = q_o + q' \quad (68)$$

→ Para o componente A:

$$qx = q_o x_o + q' y \quad (69)$$

→ Diferenciando-se a Equação 69:

$$d(qx) = d(q_o x_o) + d(q' y) \quad (70)$$

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

O segundo termo da Equação 70 é constante, logo:

$$d(qx) = d(q'y) \quad (71)$$

→ Balanço no elemento diferencial de área dA_m (componente A):

$$qx = (q - dq)(x - dx) + ydq \quad (72)$$

$$qx = qx - qdx - xdq + dqdx + ydq \quad (73)$$

que produz:

$$ydq = d(qx) \quad (74)$$

→ Fluxo local que permeia o elemento dA_m :

$$-ydq = \frac{P'_A}{t} (p_{HX} - p_L) dA_m \quad (75)$$

→ Vazão que permeia:

$$(q - dq) - q = -dq \quad (76)$$

→ Rearranjando-se as Equações 71, 74 e 75, tem-se a Equação 77:

$$-d(q'y) = -d(qx) = \frac{P'_A}{t} (p_{HX} - p_L y) dA_m \quad (77)$$

→ De forma análoga para o componente B, tem-se a Equação 78.

$$-d[q'(1 - x)] = -d[q(1 - x)] = \frac{P'_B}{t} [p_H(1 - x) - p_L(1 - y)] dA_m \quad (78)$$

→ Isolando-se q' da Equação 68 e substituindo-se na Equação 69, tem-se, após algumas manipulações algébricas, a Equação 79 que pode ser reescrita como a Equação 80.

$$q_o = q \frac{(x - y)}{(x_o - y)} \quad (79)$$

$$q_o = -q \frac{(x - y)}{(y - x_o)} \quad (80)$$

→ Multiplicando-se por dx :

$$q_o dx = \frac{(x - y)}{(y - x_o)} (-q dx) \quad (81)$$

→ Balanço para o componente B:

$$q(1 - x) = (q - dq)[(1 - x) - d(1 - x)] + (1 - y)dq \quad (82)$$

Manipulando-se algebricamente a Equação 82, tem-se a Equação 83.

$$y dq = d(qx) \quad (83)$$

Sabe-se que:

$$-q dx = -(1 - x)d(qx) + x d[q(1 - x)] \quad (84)$$

Rearranjando-se as Equações 77, 78, 80 e 84, tem-se a Equação 85.

$$\left(\frac{q_o t}{p_L P'_B} \right) \frac{dx}{dA_m} = \left(\frac{x - y}{y - x_o} \right) (1 - x) \alpha^* (rx - y) - x[r(1 - x) - (1 - y)] \quad (85)$$

Em que:

$$r = p_H / p_L \quad (86)$$

$$\alpha^* = P'_A / P'_B \quad (87)$$

Substituindo-se a Equação 68 na 69, tem-se:

$$(q_o + q')x = q_o x_o + q'y \quad (88)$$

$$q_o x + q'x = q_o x_o + q'y \quad (89)$$

$$q_o(x - x_o) = q'(y - x) \quad (90)$$

$$q_o = \frac{(y - x)}{(x - x_o)} q' \quad (91)$$

Multiplicando-se a Equação 91 por dy , tem-se a Equação 92.

$$q_o dy = \frac{(y - x)}{(x - x_o)} q' dy \quad (92)$$

A Equação 92 pode ser reescrita conforme a Equação 93.

$$q_o dy = \frac{(x - y)}{(x - x_o)} (-q' dy) \quad (93)$$

Substituindo-se as Equações 77 e 78 na Equação 93, tem-se:

$$q' dy = (1 - y)d(q'y) - yd[q'(1 - y)] \quad (94)$$

$$q_o dy = \frac{(x - y)}{(x - x_o)} [(1 - y)d(q'y) - yd[q'(1 - y)]] \quad (95)$$

$$q_o dy = \frac{(x - y)}{(x - x_o)} \left[(1 - y) \frac{P'_A}{t} (p_{HX} - p_{LY}) - y[p_H(1 - x) - p_L(1 - y)] \right] dA_m \quad (96)$$

Dividindo-se a Equação 96 por $p_L P'_B$, tem-se:

$$\frac{q_o t}{p_L P'_B} \frac{dy}{dA_m} = \frac{(x - y)}{(x - x_o)} \{(1 - y)\alpha^*(rx - y) - y[r(1 - x) - (1 - y)]\} \quad (97)$$

Em que r e α^* são dados pelas Equações 86 e 87, respectivamente.

De maneira análoga, tem-se a Equação 98.

$$\frac{q_o t}{p_L P'_B} \frac{dx}{dA_m} = \frac{(x - y)}{(y - x_o)} \{(1 - x)\alpha^*(rx - y) - x[r(1 - x) - (1 - y)]\} \quad (98)$$

Na saída do concentrado as concentrações do concentrado (x_o) e do permeado (y_p) relacionam-se conforme a Equação 99, que produz uma equação quadrática como outras já vistas.

$$\frac{y_i}{1 - y_i} = \frac{\alpha^*[x_o - (p_L/p_H)y_i]}{(1 - x_o) - (p_L/p_H)(1 - y_i)} \quad (99)$$

Procedimento de solução das Equações para escoamento em contracorrente:

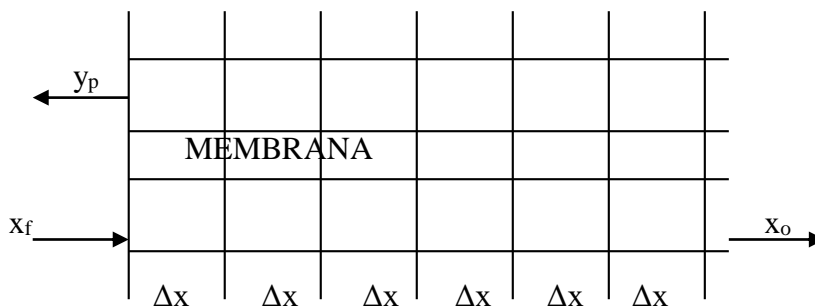
As Equações 97 e 98 são resolvidas por métodos numéricos, iniciando-se pela corrente de saída de alta pressão com composição x_o .

A área A_m pode ser arbitrariamente igualada a zero nesta saída e uma área negativa será obtida, cujo sinal deve ser invertido.

Com o valor de y_p e o balanço para o componente A, x_o é calculado.

Se x_o admitido for diferente de x_o calculado, novo valor de x_o é admitido e os valores de y_p e A_m são recalculados.

Um procedimento alternativo e aproximado para a solução do escoamento em contracorrente é:



Divide-se a membrana em áreas discretas com intervalos $\Delta x = (x_f - x_o)/N$, em que N deve ser um valor pequeno. Cada porção desse intervalo é considerada como um intervalo de mistura perfeita.

Procedimento:

*na primeira porção (entrada da alimentação):

Com x_f tem-se y_{pf} :

Com $x_f - \Delta x = x_1$, tem-se y_{p1} .

$$\bar{y}_p = \frac{y_{pf} + y_{p1}}{2}$$

$$q_f x_f = q_1 x_1 + \bar{q}_{p1} \bar{y}_{p1}$$

$$q_f = q_1 + \bar{q}_{p1}$$

Dessas equações obtêm-se q_1 e \bar{q}_{p1}

Vazão do componente A que permeia a porção de membrana:

$$\bar{q}_{p1} \bar{y}_{p1}$$

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

Fluxos:

$$N_{A_f} = P'_A (p_H x_f - p_L y_{p_f})$$

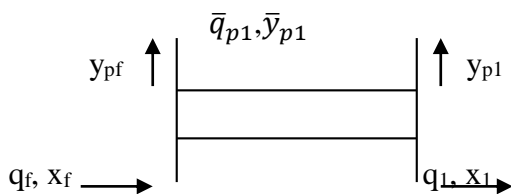
$$N_{A_1} = P'_A (p_H x_1 - p_L y_{p_1})$$

$$\bar{N}_A = \frac{N_{A_f} + N_{A_1}}{2}$$

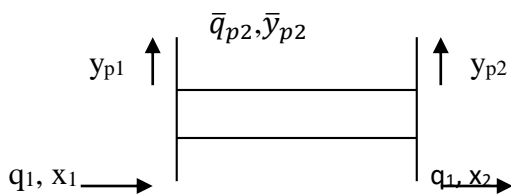
Área de membrana necessária para esse trecho:

$$\Delta A = \frac{\bar{q}_{p_1} \bar{y}_{p_1}}{\bar{N}_A}$$

Então tem-se, nesse primeiro incremento:



A porção q_1, x_1 (concentrado da primeira porção de membrana) passa a ser a alimentação da segunda porção de membrana.



em que $x_2 = x_1 - \Delta x$.

Os cálculos são análogos aos efetuados para a primeira porção.

Prossegue-se até atingir-se o valor de x_o .

A vazão média de permeado será:

$$\bar{q}_p = \sum \bar{q}_{p_i}$$

Dos balanços, tem-se:

FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

$$q_f = q_o + \bar{q}_p$$

$$q_f = q_o x_o + \bar{q}_p \bar{y}_p$$

Dos quais se obtém q_o e \bar{y}_p .