



Departamento de Química

Recuperação de nanopartículas metálicas por ultrafiltração

Por

Carlos Miguel Barreiros da Silva Viegas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica.

Orientador: Professor Doutor João Goulão Crespo

Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Coelho

Lisboa
2009

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram na realização desta tese de dissertação. Entre elas:

O Professor Doutor João Crespo por todo o apoio e orientação prestada nestes meses de trabalho.

A Professora Doutora Isabel Coelho pela atenção dispensada e apoio na realização deste trabalho.

O Fábio Paraíso pela orientação prestada nos ensaios de permeação.

Os meus pais, a minha irmã e o meu cunhado, pela compreensão, dedicação e apoio demonstrado.

Aos meus amigos que me acompanharam ao longo desta caminhada, pela sua paciência e amizade.

OBRIGADO!

Resumo

Neste trabalho procedeu-se à recuperação de nanopartículas de prata recorrendo à ultrafiltração como processo de separação.

Na recuperação de nanopartículas de prata, efectuaram-se ensaios de permeação com seis membranas, numa célula de ultrafiltração e num módulo membranar, de modo a identificar quais destas retêm totalmente as nanopartículas. Nestes ensaios verificou-se que a membrana de ZrO_2 foi a que permitiu obter maior permeabilidade por parte da membrana ao fluido ($40 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$).

Realizou-se um estudo de recirculação total, em que se testou a membrana de ZrO_2 , e verificou-se que ao longo do tempo, a pressão transmembranar se manteve constante, o que indica estabilidade no sistema; e que a membrana retém totalmente as nanopartículas de prata.

Estudou-se o efeito da velocidade de escoamento através da execução de ensaios de concentração das nanopartículas de prata, operando com a membrana de ZrO_2 . Pode ser concluído que o perfil de fluxos, a permeabilidade e a resistência do bolo de filtração são aproximadamente constantes para as várias pressões transmembranares testadas.

Aplicou-se a equação de Carman-Kozeny na determinação da espessura dos bolos de filtração formados nos ensaios de concentração de nanopartículas para empacotamentos regular e aleatório. Os resultados obtidos permitem concluir que os bolos formados não reduzem significativamente o fluxo de permeado.

Palavras-chave: recuperação de nanopartículas de prata, ultrafiltração, fluxo, permeabilidade, ensaios de concentração, resistência do bolo de filtração, equação de Carman-Kozeny.

Abstract

In this research work the recovery of silver nanoparticles using the ultrafiltration process was studied.

Permeation tests were made to six membranes in a cell and in a ultrafiltration membrane module, in order to understand which of these fully retain the nanoparticles. In these experiments it was concluded that the membrane of ZrO_2 led to greater permeability ($40 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$).

It was also performed a study of total recycling, with the tested membrane of ZrO_2 , and it was concluded that over time, the transmembrane pressure has remained constant, indicating stability of the system, and that the membrane full retains the silver nanoparticles.

It was developed a study on the effect of flow rate with the conduct of the nanoparticles concentration of silver, operating with the membrane of ZrO_2 . The conclusion is that the flow profile, permeability and resistance of the filter cake are approximately constant for the several transmembrane pressure tested.

The Carman-Kozeny equation was applied for determining the thickness of the filter cakes formed in the test concentration of nanoparticles to regular and random packings. The results showed that the formed cakes didn't reduce significantly the permeate flux.

Keywords: recovery of silver nanoparticles, ultrafiltration, flow, permeability, concentration tests, filtration cake resistance, Carman-Kozeny equation.

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Nome completo
ΔP	Pressão transmembranar
ε	Porosidade do leito
μ	Viscosidade do fluido
d_p	Diâmetro da partícula
J	Fluxo de permeado
k''	Constante de Kozeny
l	Espessura do leito
L	Permeabilidade da membrana à solução
L_p	Permeabilidade hidráulica da membrana
PA	Poliamida
PES	Poliétersulfona
R_c	Resistência do bolo
R_m	Resistência da membrana
u_c	Velocidade

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Lista de abreviatura.....	iv
1. Introdução.....	1
1.1. Estado da Arte.....	1
1.2. Motivação.....	3
1.3. Processos de separação com Membranas.....	5
1.4. Equação Geral.....	7
1.5. Equação de Carman-Kozeny.....	8
1.6. Determinação do número de camadas de um bolo de filtração.....	9
1.7. Estratégia/Estrutura da Tese.....	10
2. Materiais e Métodos.....	11
2.1. Materiais.....	11
2.1.1. Solução de nanopartículas de prata.....	11
2.1.2. Membranas utilizadas no estudo.....	11
2.1.3. Reagentes.....	12
2.2. Métodos.....	12
2.2.1. Caracterização das nanopartículas.....	12
2.2.2. Descrição das instalações.....	13
2.2.2.1. Montagens dos ensaios de permeação.....	13
2.2.2.2. Montagem estudo de recirculação total.....	14
2.2.2.3. Montagem ensaios de concentração.....	14
2.2.3. Procedimentos de execução.....	15

2.2.3.1. Procedimento d lavagem das membranas.....	15
2.2.3.2. Procedimento experimental dos ensaios de permeação.....	16
2.2.3.3. Procedimento estudo de recirculação total.....	17
2.2.3.4. Procedimento ensaios de concentração.....	19
3. Resultados e Discussão.....	19
3.1. Propriedades das nanopartículas.....	20
3.2. Resultados ensaios de recuperação de nanopartículas.....	20
3.2.1. Ensaio de Permeação.....	22
3.2.2. Resultados de caracterização das amostras.....	24
3.3. Escolha da membrana mais eficiente.....	25
3.4. Estudo de recirculação total.....	26
3.5. Estudos de concentração de nanopartículas de prata - Efeito da velocidade de escoamento.....	26
3.6. Determinação da espessura do bolo.....	28
3.7. Determinação do número de camadas.....	30
4. Conclusões e trabalho futuro.....	31
Bibliografia.....	33
Anexos.....	34

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Características do empacotamento ordenado de partículas esféricas de igual tamanho.....	9
Tabela 2.1- Propriedades das membrana escolhidas para efectuar o estudo.....	11
Tabela 3.1 – Características e resultados obtidos nos ensaios de permeação para as membranas testadas.....	25
Tabela 3.2 – Resultados obtidos nos ensaios de concentração das nanopartículas.....	26
Tabela 3.3 – Resultados obtidos na estimativa da espessura do bolo de filtração para os empacotamentos regular e aleatório.....	29
Tabela 3.4 – Resultados obtidos na determinação do número de camadas de bolo depositadas na superfície da membrana.....	30
Tabela A.1- Propriedades físicas da água e do permeado à temperatura de 22°C...30	30
Tabela B.1- Áreas das membranas utilizadas no estudo.....	34
Tabela C.1 - Resultados experimentais da calibração do regulador de velocidade de escoamento da bomba.....	34

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Representação esquemática dos processos de separação com membranas.....	4
Figura 1.2- Tamanhos de partículas e processos de filtração.....	6
Figura 2.1- Esquema montagem experimental.....	13
Figura 2.2- Esquema montagem estudo de recirculação total.....	14
Figura 2.3 – Esquema montagem ensaios de concentração.....	15
Figura 3.1 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas da solução original.....	19
Figura 3.2 – Distribuição de carga superficial das nanopartículas da solução original.....	19
Figura 3.3 – Fluxo em função da pressão transmembranar referente às membranas de PES 2,10 e 30kDa, PA 2 kDa e TiO ₂ 30 nm.....	20
Figura 3.4 – Fluxo em função da pressão transmembranar referente à membrana de ZrO ₂	21
Figura 3.5 – Distribuição de tamanhos de nanopartículas no permeado ensaio membrana ZrO ₂	22
Figura 3.6 – Distribuição de tamanhos de nanopartículas no permeado ensaio membrana TiO ₂	22
Figura 3.7- Distribuição de tamanhos das nanopartículas na corrente de retido.....	23
Figura 3.8 - Percentagem parcial de retenção referente ao ensaio com a membrana de TiO ₂ , em função do tamanho das nanopartículas.....	24
Figura 3.9 – Perfil de fluxo de permeado ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s	27
Figura 3.10 - Permeabilidade ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s	28
Figura 3.11 – Resistência do bolo de filtração ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s.....	28
Figura D.1 – Fluxo em função da pressão transmembranar	35
Figura E.1 – Perfil de fluxo ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s	36
Figura E.2 – Permeabilidade ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s	36

Figura E.3 – Resistência do bolo de filtração ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s.....	36
Figura E.4 – Perfil de fluxo ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s	37
Figura E.5 – Permeabilidade ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s	37
Figura E.6 – Resistência do bolo de filtração ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s.....	37

1. Introdução

1.1. Estado da Arte

As nanopartículas de prata têm sido alvo de grande interesse nos últimos anos, devido às suas propriedades químicas e físicas. Estas nanopartículas têm boas aplicações no campo da catálise, na construção de detectores muito sensíveis e selectivos, como substrato para a espectroscopia de Raman, para a fabricação de aparelhos eléctricos, devido à sua elevada condutividade eléctrica, e como agente activo antibacteriano.

As nanopartículas da solução utilizada neste estudo foram produzidas por redução química. Estas foram sintetizadas por um método designado *Tollens Process*, que consiste na formação do complexo $[Ag(NH_3)_2]$ a partir de soluções aquosas de $AgNO_3$ e NH_3 , sendo posteriormente reduzido a $[Ag(NH_3)_2]^+$ pelo açúcar D-maltose. Devido ao facto de a velocidade reaccional ser influenciada pelo pH, e aumentar em condições básicas, foi utilizado NaOH para operar a pH 11,5 [Soukupová e Kvítek; 2008].

De modo a utilizá-las nas aplicações mencionadas acima, é necessário isolá-las do solvente.

As partículas sólidas podem ser removidas de fluidos, a fim de purificar o líquido, embora noutros casos, se pretenda concentrar o material sólido. Existem várias operações disponíveis para efectuar a separação:

Evaporação;

Sedimentação;

Filtração;

Centrifugação [Richardson e Harker; 2002].

A evaporação é um método utilizado na concentração de soluções, em que se remove o solvente de uma solução por ebulição, recuperando os sólidos dissolvidos. O calor é fornecido principalmente para fornecer o calor latente de vaporização [Richardson e Harker; 2002].

A Sedimentação, consiste na separação de partículas sólidas suspensas num líquido por acção da gravidade. Recorrendo a este processo, é possível aumentar a concentração de sólidos suspensos na corrente de alimentação (espessamento), ou então, remover uma quantidade relativamente pequena de partículas sólidas e produzir um efluente mais claro (clarificação) [Green e Perry; 2008].

A separação de partículas muito pequenas, dispersas em fluidos, são mais difíceis de separar e por isso, representam um maior problema do que as partículas maiores. Assim, têm sido desenvolvidas técnicas para agregar essas partículas e facilitar as técnicas de separação [Svarovsky; 2000].

A agregação de colóides é conhecida como floculação, e consiste na adição de agentes químicos que permitem a aglomeração das partículas, formando flocos. É necessário proceder a agitação, de forma a ser mais eficiente a formação dos agregados. Os flocos são consideravelmente maiores do que as partículas fundamentais e têm densidade intermédia entre as partículas iniciais e o líquido [Richardson e Harker; 2002].

A filtração consiste na separação de sólidos em suspensão de um líquido através de um meio poroso que retém os sólidos e permite que o líquido passe [Richardson e Harker; 2002].

O líquido que é separado dos sólidos é chamado de filtrado ou permeado. Tal como noutras operações de separação, a separação de fases não é completa, pois o líquido adere às partículas sólidas (bolo com mistura residual) e o filtrado contém algumas partículas sólidas [Green e Perry; 2008].

O objectivo da filtração pode ser a clarificação do líquido, ou a recuperação de sólidos. No caso da clarificação, o líquido é o produto pretendido, e os sólidos estão presentes em menor quantidade sendo descartados sem tratamento adicional. No entanto, se pretender recuperar os sólidos, estes têm que ser lavados e secos. Em geral, os poros do meio serão de forma tortuosa e maiores que as partículas que se pretendem remover, e o filtro só trabalhará eficientemente depois do meio ter retido um depósito inicial. A filtração é essencialmente uma operação mecânica e é menos exigente em energia do que a evaporação, onde é necessário fornecer imenso calor, de modo a exceder o calor latente de vaporização do solvente [Richardson e Harker; 2002].

Uma mistura sólido-líquido pode ser separada por centrifugação, num cesto, onde esta roda a alta velocidade, estando os sólidos e o líquido sujeitos a uma força centrífuga. Existem várias situações, onde a força centrífuga é mais eficiente que a força gravítica, pois a aceleração resultante pode ser de vários milhares de vezes superior à gravidade. Assim, é possível:

- obter maiores taxas de separação;
- efectuar algumas separações, que não são possíveis sob o efeito da gravidade, como por exemplo a secagem de sólidos onde o líquido é muito viscoso;
- a filtração de uma suspensão, onde são retidas partículas muito finas;

- a redução substancial do tamanho do equipamento, reflectindo-se na diminuição dos custos de investimento [Richardson e Harker; 2002].

1.2. Motivação

Determinados tipos de materiais são inerentemente difíceis de separar, aumentando deste modo os custos de operação. Exemplos destes materiais são:

- as partículas finas de sólidos compressíveis, dispersos em soluções;
- as partículas com densidade próxima à da fase líquida;
- os sólidos gelatinosos;
- as partículas de baixo peso molecular;
- os compostos orgânicos não voláteis;
- os produtos farmacêuticos;
- sais dissolvidos;
- os materiais biológicos, os quais são muito sensíveis ao seu ambiente físico e químico.

No entanto, a separação destes materiais tornou-se cada vez mais importante, nos últimos anos, devido ao desenvolvimento de novas indústrias, como a indústria biotecnológica. A tecnologia de membranas tem sido aplicada a uma série de separações convencionalmente difíceis, sendo promissora na resolução de problemas ambientais e na separação de produtos biológicos e alimentares [Richardson e Harker; 2002].

Uma membrana é uma barreira semi-permeável, que separa duas fases e que selectivamente transfere massa entre essas fases. A membrana tem assim a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação. A figura 1.1, representa esquematicamente a separação por membranas.

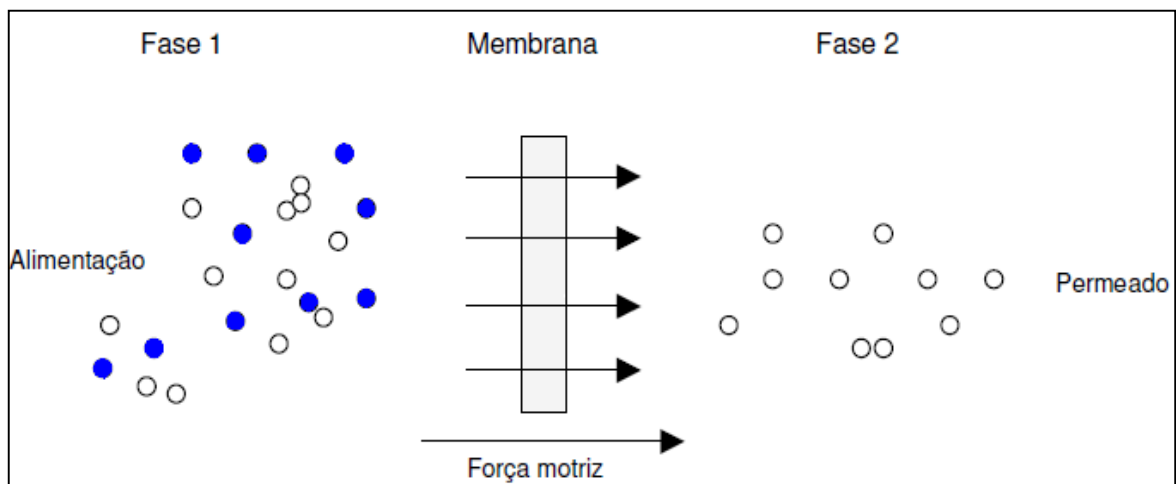


Figura 1.1 - Representação esquemática dos processos de separação com membranas [Fonte: Mulder; 1997].

A separação por membranas permite operar à temperatura ambiente, sendo que o capital de investimento e os custos operacionais são relativamente baixos. Comparativamente às técnicas de separação sólido-líquido mencionadas e descritas anteriormente, esta tecnologia é mais vantajosa, pois [Richardson e Harker; 2002]:

- No processo de centrifugação, é necessário que as densidades das duas fases a serem separadas sejam diferentes e imiscíveis, enquanto na separação com membranas, não se exige o cumprimento destes requisitos [Cheryan; 1998].
- Relativamente ao processo de evaporação, na separação com membranas não é necessário recorrer ao uso de equipamentos geradores de calor nem condensadores, de forma a evaporar o solvente. Consequentemente, os gastos energéticos e económicos diminuem. Contribui ainda para evitar problemas de poluição ambiental térmica e degradação térmica [Cheryan; 1998].
- Na filtração convencional, o permeado passa através do filtro e não existe fluxo de retido, enquanto na separação com membranas, devido à possibilidade de operar com um módulo membranar, o fluxo de permeado flui como um vector velocidade tangente à superfície da membrana, criando um gradiente de velocidade, e existe um fluxo de retido, em que as partículas e solutos retidos são continuamente rejeitados através do módulo, de modo a evitar a deposição e compactação destas partículas na membrana. Este tipo de filtração é denominado de *tangent flow filtration* [Green e Perry; 2008].

Assim, a separação com membranas é mais vantajosa que a filtração convencional, uma vez que:

- atenua a acumulação de componentes retidos na superfície da membrana, reduzindo o entupimento dos poros, pois o fluxo de retido remove as partículas que não atravessam a membrana;
- permite operar em contínuo, devido à facilidade de automação;
- permite o acesso a *cut-offs* inacessíveis a outros processos;
- não necessita de adição de agentes químicos para agregar as partículas e possibilitar a separação, evitando a alteração do produto;
- a separação é realizada num sistema fechado que elimina o risco de contaminação [Green e Perry; 2008].

Devido às inúmeras vantagens, achou-se interessante, neste trabalho, proceder à separação das nanopartículas de prata, recorrendo ao uso da ultrafiltração, de modo a concentrá-las na corrente de retido, enquanto o fluido presente na corrente de permeado, fica isento de nanopartículas e pode ser rejeitado.

1.3. Processos de Separação com Membranas

Existem vários processos que utilizam a tecnologia de separação com membranas, e diferem entre si pelo tipo e características das membranas utilizadas, a força motriz e as áreas de aplicação industrial. O transporte de espécies seleccionadas pela membrana é conseguido através da aplicação de uma força motriz através da membrana. Esta pode ser resultante de gradientes de pressão, concentração, potencial eléctrico ou temperatura.

Os principais processos em que a pressão é utilizada como força motriz, são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Estas técnicas são semelhantes e apenas diferem no tamanho das partículas separadas e nas membranas utilizadas, como é possível concluir ao observar a figura 1.1. A solução de alimentação, devido ao gradiente de pressão, é transportada até à superfície da membrana, onde, o fluido é separado dos sólidos, constituindo o permeado. O retido é constituído pelos materiais que ficam retidos na superfície da membrana, ficando concentrado [Ullmann; 2003].

Como se pretende concentrar nanopartículas de prata, o processo de separação escolhido para este fim, é a ultrafiltração, pois é o processo que permite reter nanopartículas com gama de tamanhos compreendida entre 10 e 100 nm, como se pode ver na figura.

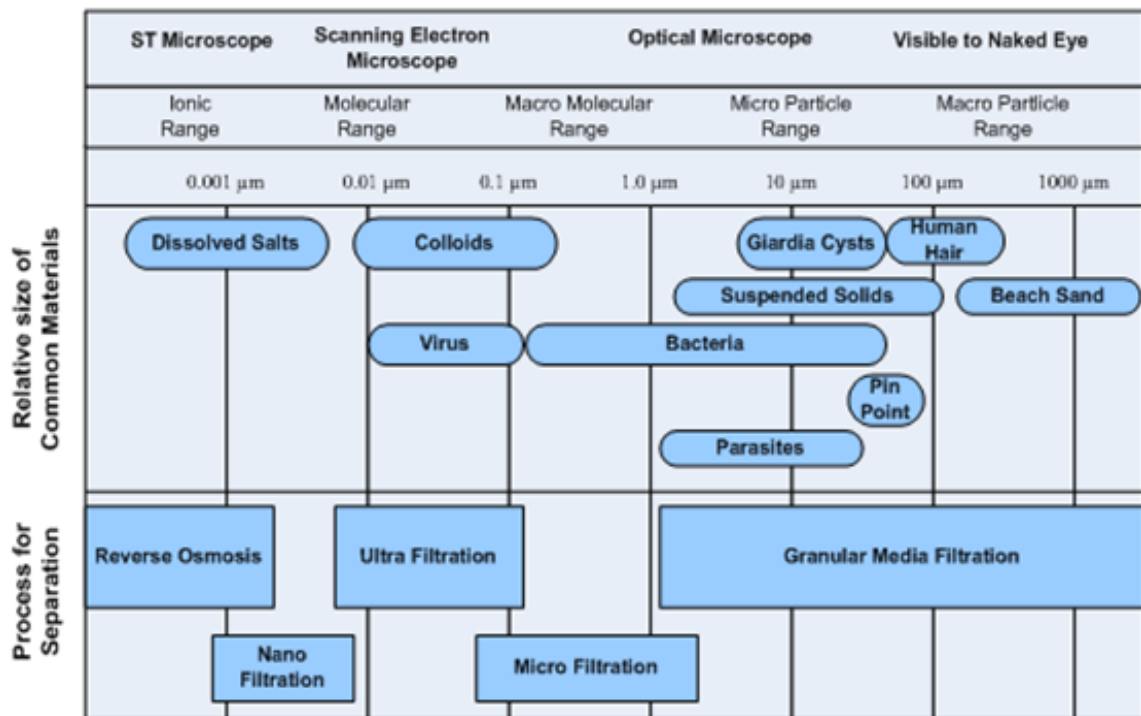


Figura 1.2- Tamanhos de partículas e processos de filtração [Fonte: www.actew.com].

As membranas comercializadas, aplicadas nos processos mencionados anteriormente, são de materiais poliméricos ou inorgânicos.

Os materiais poliméricos que as constituem normalmente são celulose, poliétersulfona, poliamida, polissulfona, policarbonato, entre outros.

Os materiais inorgânicos mais utilizados na fabricação de membranas, são o óxido de zircónio, a alumina e o dióxido de titânio. Este tipo de membranas apresenta inúmeras vantagens em relação às membranas poliméricas, nomeadamente:

são mais resistentes a altas temperaturas, permitem trabalhar em toda a gama de pH, duram mais tempo, resistem a altas pressões, resistem a Cl₂, permitem uma fácil lavagem, requerem trabalho manual mínimo, permitem operar em contínuo e os custos de operação e os custos de manutenção são baixos [Richardson e Harker; 2002].

1.4. Fluxo através de membranas

É possível determinar o fluxo de permeado que atravessa uma membrana, recorrendo à seguinte equação:

$$J = \frac{\Delta P}{(R_m + R_c) * \mu} \quad (1)$$

Onde:

J: fluxo de permeado que atravessa a membrana;

ΔP : pressão transmembranar;

R_m : resistência da membrana;

R_c : resistência do bolo;

μ : viscosidade do fluido.

Se a membrana só é exposta ao solvente puro, por exemplo água, então a equação anterior reduz-se a:

$$J = \frac{\Delta P}{R_m * \mu} \quad (2)$$

A sensibilidade do fluxo em relação à pressão transmembranar é denominada de permeabilidade, em que esta é calculada pelo quociente entre o fluxo e a pressão transmembranar. Se a membrana só é exposta a água, então, a equação 2, fica:

$$J = L_p * \Delta P \quad (3)$$

Ou seja:

$$L_p = \frac{1}{R_m * \mu} \quad (4)$$

Se a membrana é exposta a uma suspensão, então:

$$L = \frac{1}{(R_m + R_c) * \mu} \quad (5)$$

Em que:

L_p : permeabilidade hidráulica da membrana;

L: permeabilidade da membrana à solução.

A permeabilidade hidráulica da membrana indica a facilidade com que a água flui através desta e é característica da própria membrana. Determina-se experimentalmente através do declive da recta que relaciona o fluxo de permeado, com a diferença de pressão transmembranar aplicada. A permeabilidade L representa a facilidade com que o fluido atravessa a membrana.

É necessário contabilizar a resistência do bolo R_c , devido à deposição de soluto na superfície da membrana, pois cria uma barreira adicional ao fluxo de permeado [Richardson e Harker; 2002].

1.5. Equação de Carman-Kozeny

A equação de Carman-Kozeny é um modelo que descreve o fluxo através de leitos empacotados, em condições de regime laminar admitindo que é igual ao fluxo através de canais tortuosos. Assim, pressupõe-se que a área da superfície específica dos capilares e das partículas sólidas constituintes do leito, são iguais. A equação de Carman-Kozeny, é a seguinte:

$$u_c = \frac{1}{k''} \frac{\varepsilon^3}{S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{(-\Delta P)}{\mu l} \quad (6)$$

Onde:

u_c : velocidade;

k'' : constante de Kozeny, e geralmente toma o valor de 5;

S : área específica;

ε : porosidade do leito;

$-\Delta P$: queda de pressão através do leito;

μ : viscosidade do fluido;

l : espessura do leito.

O valor de 5 para a constante de Kozeny é válido para baixos valores de porosidade e para partículas com forma aproximadamente esférica. Esta constante depende de vários factores, nomeadamente, a porosidade do leito e o tamanho e forma das partículas. A equação, é válida para bolos incompressíveis [Yang; 2003].

1.6. Determinação do número de camadas de um bolo de filtração

O caso mais simples de um sistema de empacotamento de partículas, é o empacotamento ordenado de partículas esféricas rígidas de igual tamanho, sendo este constituído por camadas regulares.

As duas camadas da base, podem ser a camada de um quadrado com um ângulo de 90°, ou uma camada rômbrica com ângulo de 60°. O empilhamento vertical das camadas, pode ser caracterizado por seis possíveis empacotamentos regulares. Para as seis possíveis formas de empacotamento regular de partículas esféricas, a porosidade, é apenas função do empacotamento ordenado e é independente do tamanho das partículas. Os seis arranjos mencionados são o cúbico, duas orientações de ortorrômbrico, o tetragonal-esferoidal, e duas orientações de romboédrico. A Tabela 1.1, sintetiza as características destes arranjos e indica as porosidades respectivas. A estabilidade dos sistemas aumenta com a diminuição da porosidade.

Tabela 1.1- Características empacotamento ordenado de partículas esféricas de igual tamanho.

Empacotamento	Porosidade (%)	Superfície específica das esferas
Cúbico	47,64	1,57/R
Ortorrômbrico	39,54	1,81/R
Tetragonal-esferoidal	30,19	2,10/R
romboédrico	25,95	2,22/R

O empacotamento aleatório de partículas esféricas é criado por arranjos irregulares das partículas. Existem quatro modos de empacotamento aleatório: *dense random packing* ($\epsilon = 0,39$), *loose random packing* ($\epsilon = 0,4$), *very loose random packing* ($\epsilon = 0,44$) e *close random packing* ($\epsilon = 0,375$). O empacotamento destes modos difere na maneira como se procede aos empacotamentos, e conseqüentemente na porosidade.

É interessante quantificar o número de camadas de um bolo de filtração que se deposita na superfície de uma membrana. O espaçamento entre as várias camadas de partículas no empacotamento (*spacing layer*) é relacionado com a porosidade do leito, da seguinte forma [Yang; 2003]:

$$spacing\ layer = \beta * d_p \quad (7)$$

Em que:

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{3}} * \left[\frac{\pi}{3 * \sqrt{2(1-\varepsilon)}} \right]^{1/3} \quad (8)$$

Onde:

d_p : diâmetro da esfera.

O número de camadas do bolo de filtração pode então ser obtido por:

$$n^\circ \text{ camadas} = \frac{\text{espessura do bolo de filtração}}{\text{espaçamento entre camadas}} \quad (9)$$

1.7. Objectivos

Este trabalho pode ser dividido em três partes. Na primeira, caracterizou-se as nanopartículas de prata da solução original, de modo a poder seleccionar as membranas que foram utilizadas nos ensaios. A segunda parte compreendeu a realização de seis ensaios de permeação, todos realizados à temperatura de 22°C, que diferem nas propriedades das membranas utilizadas e no sistema de operação. Após realização dos ensaios e caracterização das amostras de permeado e retido recolhidas, procede-se à escolha da membrana mais eficiente. Por último, realizaram-se estudos de recirculação total e ensaios de concentração de nanopartículas de prata, de modo a verificar quais as melhores condições de optimização dos ensaios. Nesta última parte apenas foi utilizada a membrana mais eficiente.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Nesta secção, mencionam-se os materiais necessários à elaboração deste estudo, nomeadamente a solução de nanopartículas de prata, as membranas utilizadas nos ensaios e os reagentes usados na lavagem das membranas.

2.1.1. Solução de nanopartículas de prata

Com o intuito de se recuperarem as nanopartículas, efectuaram-se vários ensaios recorrendo a uma solução de nanopartículas de prata, enviada por um grupo do Departamento de Química Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Palacky, na República Checa.

2.1.2. Membranas utilizadas no estudo

As membranas escolhidas para a elaboração deste estudo são constituídas pelos seguintes materiais: poliétersulfona, poliamida, dióxido de titânio e óxido de zircónio. A tabela seguinte, permite sintetizar as principais propriedades destas membranas, e assim justificar a escolha destas.

Tabela 2.1- Propriedades das membranas escolhidas para efectuar o estudo.

Material	Propriedades
PES	Resistente: altas temperaturas (95 °C), Cl ₂ e pH; Hidrofílica.
PA	Gama de pH: 2-11; Sensível à temperatura, a Cl ₂ e ataque microbiano;
Inorgânica	Resistente: temperatura, Cl ₂ , pH, alta pressão; Alta durabilidade.

As membranas de poliétersulfona (Alfa Laval Corporate AB, Suécia) escolhidas têm *cut offs* de 2, 10 e 30kDa. A membrana de poliamida tem *cut off* de 2 kDa (GE, Alemanha), a membrana de dióxido de titânio tem *cut off* de 30 nm (Inocermic, Alemanha) e a membrana de óxido de zircónio 15 kDa (CarboSep, França).

2.1.3. Reagentes

As membranas de PES com *cut off* de 2kDa e 10 kDa, têm na sua superfície uma camada protectora que terá que ser removida, de modo a realizar os ensaios de permeação. De forma a remover incrustações de compostos adsorvidos na superfície da membrana de ZrO_2 , foi necessário proceder à lavagem desta. Os reagentes empregues nas lavagens são: NaOH em forma de pellets (EKA Chemicals AB, Suécia), hipoclorito de sódio (Riedel-de-Haëns, Alemanha) e ácido nítrico 65% (w/w) (Panreac, Espanha).

2.2. Métodos

A descrição das instalações onde são realizados os ensaios, os procedimentos de execução e os métodos de caracterização, é efectuada nesta secção.

2.2.1. Caracterização das nanopartículas

Com o intuito de escolher os materiais e o *cut off* das membranas utilizadas neste estudo, caracterizou-se quanto à distribuição de tamanhos e distribuição da carga superficial, as nanopartículas de prata existentes na solução. Para tal, utilizou-se o aparelho Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Este aparelho utiliza uma tecnologia denominada *Dynamic light scattering*, que permite estimar o tamanho médio das partículas e a sua distribuição de tamanhos, em apenas alguns minutos. Estas partículas suspensas no líquido estão em movimento *browniano* constante, como resultado dos impactos das moléculas do fluido. Segundo a teoria de *Stokes-Einstein* do movimento *browniano*, o movimento de partículas em concentrações muito baixas, depende da viscosidade do líquido, da temperatura e do tamanho das partículas. Conhecendo a viscosidade e a temperatura, o tamanho das partículas pode ser calculado a partir de uma medição do movimento das partículas. Ao incidir um feixe de luz monocromática, como um laser, numa solução com partículas esféricas em movimento *browniano*, é provocado um deslocamento nas partículas, quando a luz as atinge, mudando o comprimento de onda da luz recebida e a posição com o tempo.

A intensidade num determinado ponto do padrão de difracção, varia com o tempo, devido à mudança de posição das partículas. Deste modo, as variações, podem ser analisadas no domínio do tempo, através de uma função de correlação, e medindo o coeficiente de difusão das partículas, é possível calcular a distribuição de tamanhos [Green e Perry; 2008].

Posteriormente, ao longo dos ensaios de recuperação, as amostras de permeado e retido recolhidas, também foram caracterizadas com o auxílio deste aparelho.

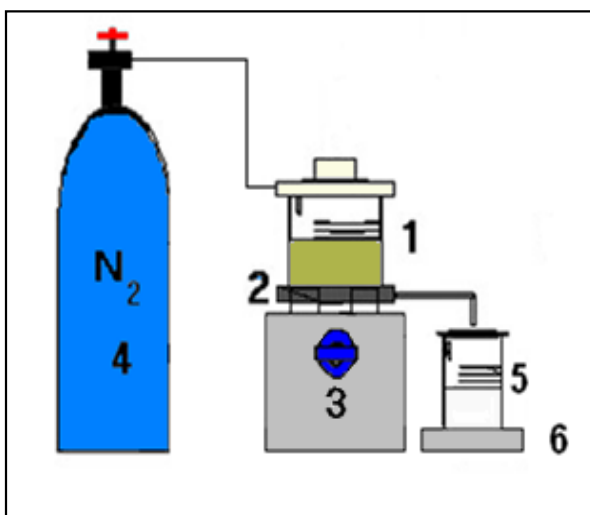
2.2.2. Descrição das instalações

2.2.2.1. Montagens experimentais dos ensaios de permeação

Os ensaios de permeação foram realizados em duas montagens experimentais diferentes.

Na primeira, realizaram-se os ensaios às membranas de poliétersulfona, a membrana de poliamida e a membrana de dióxido de titânio. A instalação é constituída por uma célula de ultrafiltração (Amicon) (Milipore, Estados Unidos) ou Metcell (Milipore, Estados Unidos), em linha com uma garrafa de N_2 que permite criar a força motriz, uma balança de modo a pesar a massa de permeado obtida e um recipiente de recolha do permeado. A figura 2.1 representa este sistema descrito.

O ensaio realizado com a membrana de ZrO_2 , foi efectuado numa montagem experimental constituída por um módulo membranar (TechSep, França) com diâmetro de 6 mm e comprimento de 60 cm, em linha com uma bomba, o recipiente de alimentação e uma balança que permite pesar a massa de permeado.



Legenda:

- 1: Célula de ultrafiltração ou Metcell;
- 2: Membrana;
- 3: Placa agitadora;
- 4: Garrafa de N_2 ;
- 5: Copo;
- 6: Balança.

Figura 2.1 - Esquema montagem experimental.

2.2.2.2. Montagem experimental do estudo de recirculação total

A instalação onde se realizou o ensaio de recirculação total é constituída pelo módulo membranar, referido anteriormente, em linha com uma bomba e o recipiente de alimentação.

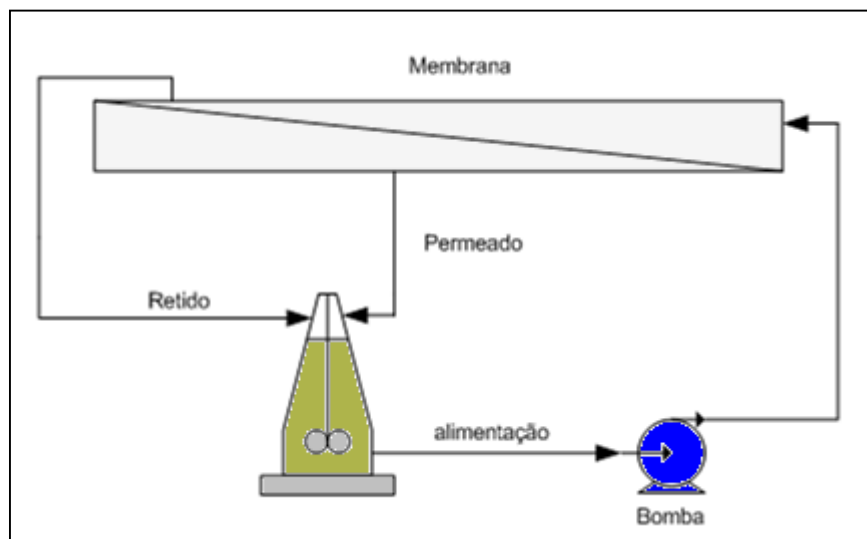


Figura 2.2- Esquema da montagem experimental utilizada no estudo de recirculação total.

A figura acima retrata a montagem experimental utilizada neste estudo de recirculação total e permite verificar que as correntes de permeado e de retido são recicladas de volta ao recipiente de alimentação.

2.2.2.3. Montagem experimental dos ensaios de concentração

Os ensaios de concentração de nanopartículas foram efectuados numa montagem experimental constituída por um módulo membranar com diâmetro de 6 mm e comprimento de 60 cm, em linha com uma bomba, o recipiente de alimentação, o recipiente de recolha do permeado e uma balança que permite registar a diminuição de massa. A aquisição de dados é efectuada *online* através de um computador ligado à balança usando o *software* BioCTR.

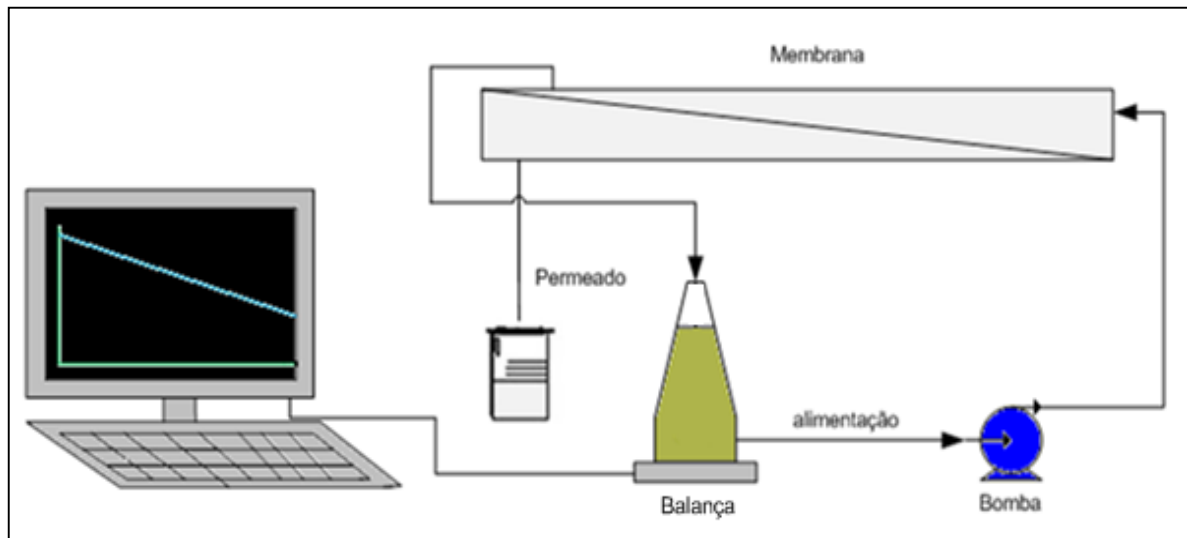


Figura 2.3 – Esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de concentração.

2.2.3. Procedimentos de execução

2.2.3.1. Procedimento de lavagem das membranas

Antes de se proceder aos ensaios de permeação, as membranas de PES 2 kDa, PES 10 kDa e a membrana de ZrO_2 , tiveram de ser submetidas a lavagem. Foram utilizados dois métodos de lavagem. O primeiro para as duas membranas de PES, de forma a remover uma película protectora que se encontra na superfície destas, o segundo para a membrana de ZrO_2 , em que se removem compostos adsorvidos na superfície desta. Seguidamente, é apresentado o procedimento experimental efectuado nos dois métodos:

Lavagem membranas poliméricas:

- 1- Passa-se água a uma temperatura de $50^{\circ}C$ na superfície da membrana durante 5 minutos;
- 2- De seguida, passa-se uma mistura de água com NaOH com pH entre 10,5-11 a uma temperatura de $50^{\circ}C$ durante 30 minutos;
- 3- Por fim, lava-se com água durante 15 minutos.

Lavagem membrana cerâmica:

Realizou-se uma lavagem básica e uma lavagem ácida à membrana.

Lavagem básica:

- 1- Juntar 4 ml de hipoclorito de sódio a 0,04 g de NaOH e perfaz-se o volume com água destilada de modo a obter uma solução de 2 l de hipoclorito de sódio;
- 2- Aquece-se a solução anterior até 60°C, circulando esta solução no sistema referido anteriormente, com o auxílio da bomba, durante 8 horas, mantendo a temperatura, de modo a remover incrustações de compostos inorgânicos que se encontram adsorvidos na superfície da membrana.

Lavagem ácida:

- 1- Medir 6 ml de ácido nítrico 65% (w/w) e perfazer o volume com água destilada de modo a obter uma solução de 2 l de ácido nítrico;
- 2- Aquece-se a solução anterior até 60°C, circulando esta solução no sistema referido anteriormente, com o auxílio da bomba, durante 8 horas, mantendo a temperatura, de modo a remover incrustações de compostos orgânicos que se encontram a obstruir os poros da membrana.

2.2.3.2. Procedimento experimental dos ensaios de permeação

Realizaram-se ensaios de permeação às diferentes membranas, com o objectivo de identificar quais destas retêm totalmente as nanopartículas de prata e determinar os fluxos de permeado através das membranas. Como referido acima, as membranas de poliétersulfona de 2 e 10kDa e óxido de zircónio, foram submetidas a lavagem.

O procedimento experimental utilizado nos ensaios de permeação com as membranas de PES, a membrana PA e TiO₂, foi o seguinte:

- 1- Estuda-se a permeabilidade hidráulica da membrana, enchendo a célula com água, e recorrendo a um cronómetro, anota-se a massa obtida de permeado a diferentes pressões e o tempo necessário para obter a referida massa de permeado;
- 2- De seguida, realiza-se o ensaio com a solução de nanopartículas, registando-se a pressão utilizada na operação e a massa de permeado obtida, bem como o tempo do ensaio;
- 3- Recolhe-se uma amostra de permeado e de retido para posterior caracterização;
- 4- Anota-se a temperatura do ensaio;
- 5- Após o ensaio com a solução, estuda-se novamente a permeabilidade hidráulica, como anteriormente referido.

O estudo efectuado com a membrana de ZrO_2 , foi realizado numa montagem experimental diferente da montagem das membranas referidas anteriormente (ver secção 2.2.2.1), como tal o procedimento experimental é diferente. O procedimento foi o seguinte:

- 1- Estuda-se a permeabilidade hidráulica da membrana, fazendo-se passar água no módulo da membrana, anotando-se a massa obtida de permeado para diferentes pressões e o tempo;
- 2- Após o estudo da permeabilidade, realiza-se o ensaio com a solução de nanopartículas, anotando-se a pressão à entrada e saída do módulo. Regista-se a massa de permeado obtida, bem como o tempo do ensaio, para cada pressão transmembranar diferente;
- 3- Recolhe-se uma amostra de permeado e retido para cada pressão transmembranar diferente para caracterização;
- 4- Anota-se a temperatura do ensaio;
- 5- Seguidamente, estuda-se a permeabilidade hidráulica.

2.2.3.3. Procedimento Estudo de recirculação total

Realizou-se um ensaio de recirculação total, em que as correntes de permeado e retido são recicladas de volta ao recipiente de alimentação. Este ensaio foi efectuado por dois motivos. O primeiro, foi verificar a possibilidade de ocorrência de perturbações no sistema, eventualmente, variações de pressão. O segundo motivo, visa testar, se ao longo do tempo, a membrana continua a reter totalmente as nanopartículas de prata.

Seguidamente descreve-se o procedimento experimental utilizado no ensaio de recirculação total:

- 1- Após montagem do sistema, ligar a bomba de circulação, na posição do regulador de velocidade requerida;
- 2- Circular a solução no circuito, durante 6 horas, reciclando o retido e o permeado de volta para o recipiente alimentação;
- 3- Recolhe-se uma amostra de permeado no início, e regista-se a pressão à entrada e saída do módulo;
- 4- Repete-se este procedimento de 1 em 1 hora até perfazer 6 horas;
- 5- Regista-se a temperatura à qual o ensaio foi efectuado.

2.2.3.4. Procedimento ensaios de concentração

Os ensaios de concentração de nanopartículas de prata, permitem estudar o efeito da velocidade de escoamento do solvente através da membrana, e perceber quais as melhores condições de operação, nomeadamente para qual velocidade se obtém um perfil de fluxo de permeado e permeabilidade da membrana constantes ao longo do tempo, e quantificar a resistência do bolo de filtração formado na superfície da membrana. Nestes ensaios, apenas a corrente de retido é reciclada de volta para o recipiente de alimentação. A seguir, descreve-se o procedimento experimental utilizado para cada ensaio de concentração:

- 1- Após montagem do sistema, ligar a bomba de circulação, na posição do regulador de velocidade requerida, e iniciar a aquisição de dados;
- 2- Recolhe-se uma amostra de permeado no início, e regista-se a pressão à entrada e saída do módulo;
- 3- Repete-se este procedimento de 1 em 1 hora até terminar o ensaio;
- 4- Desliga-se a bomba e pára-se a aquisição de dados, quando a massa de solução no recipiente de alimentação for aproximadamente 10% do valor inicial;
- 5- Regista-se a temperatura.

3. Resultados e Discussão

3.1. Propriedades das nanopartículas

Foi necessário proceder à caracterização das nanopartículas de prata da solução original, de forma a ser possível conhecer a distribuição de tamanhos e a carga superficial das partículas. A caracterização foi essencial para a escolha do *cut-off* das membranas seleccionadas e do material destas. Os resultados obtidos na caracterização, após uso do aparelho Zeta Sizer Nano ZS foram os seguintes:

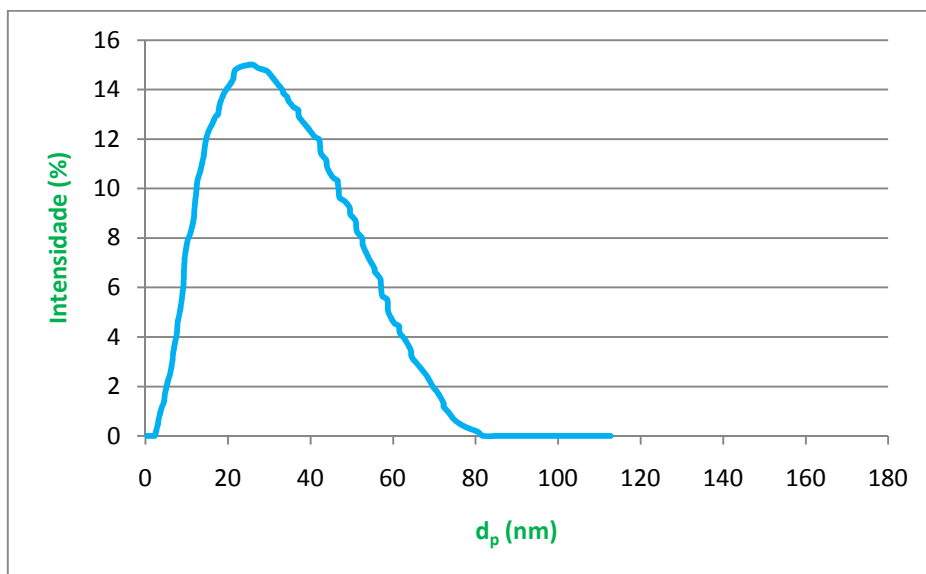


Figura 3.1 – Distribuição de tamanhos das nanopartículas da solução original.

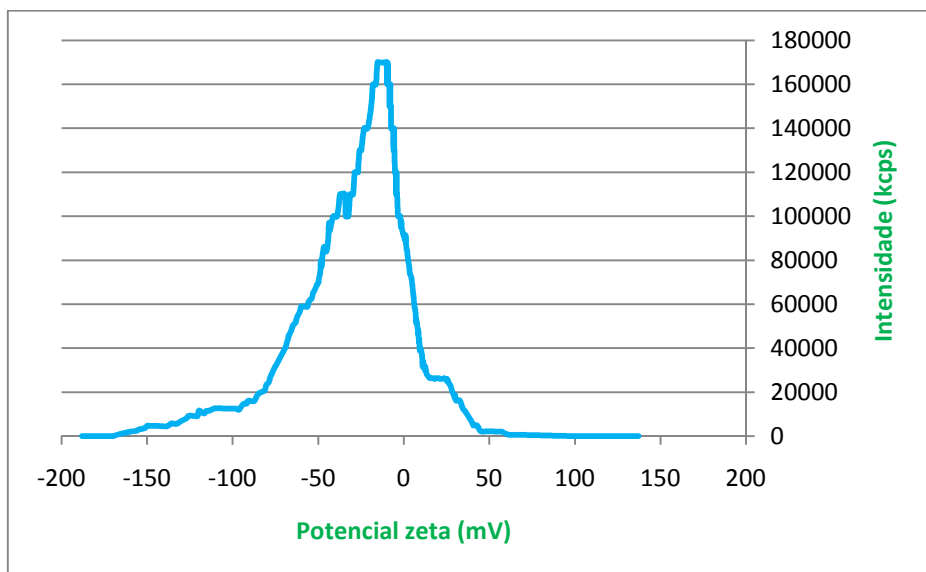


Figura 3.2 – Distribuição de carga superficial das nanopartículas da solução original.

De acordo com as figuras acima, verificou-se que as partículas apresentam uma gama de tamanhos compreendidos entre 3 nm e 80 nm (figura 3.1). A distribuição de tamanhos apresenta um pico máximo a 25,7 nm, e o tamanho médio das partículas é de 34,8 nm. Estes resultados, indicam que é necessário escolher membranas, cujos poros sejam de tamanhos inferiores a 3 nm, de forma, a que se possa reter a totalidade das nanopartículas de prata na membrana.

Na figura 3.2, é possível concluir que a distribuição de potencial zeta tem um pico máximo correspondente a -13,9 mV, e que a carga média da superfície das nanopartículas é de -29,7 mV. A carga superficial das nanopartículas é um factor importante a ter em conta na hora da escolha das membranas testadas neste estudo, pois, as membranas com carga superficial negativa, retêm as nanopartículas na sua superfície, impedindo a passagem destas através de si.

3.2. Resultados recuperação das nanopartículas

3.2.1. Ensaio de Permeação

Na figura abaixo, encontram-se os fluxos obtidos nos ensaios de recuperação de nanopartículas de prata para as membranas de poliétersulfona de 2,10 e 30kDa, para a membrana de poliamida e para a membrana de dióxido de titânio em função da pressão transmembranar. Uma vez que estes ensaios visam perceber se estas membranas retêm a totalidade das nanopartículas, o estudo foi efectuado apenas para um valor de pressão transmembranar.

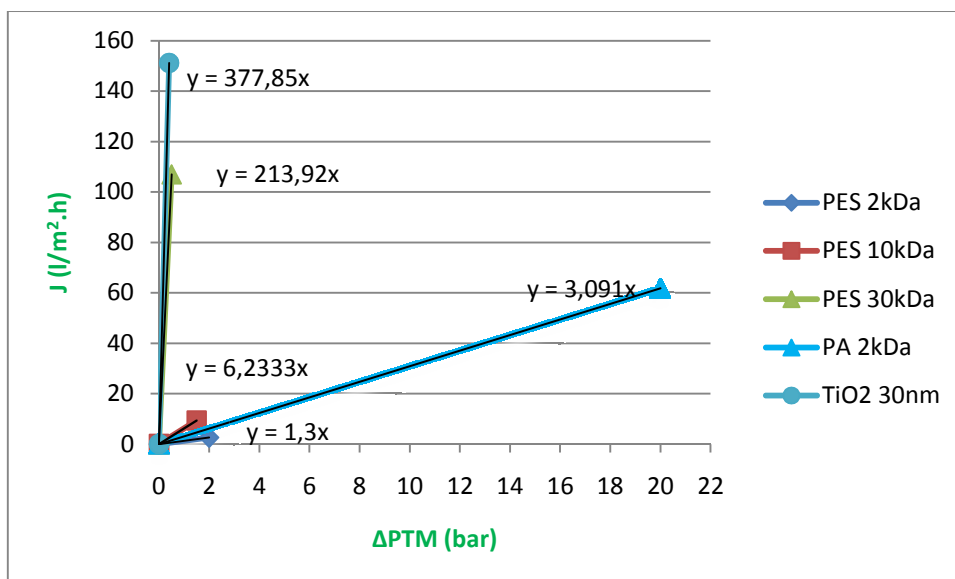


Figura 3.3 – Fluxo em função da pressão transmembranar referente às membranas de PES 2 , 10 e 30 kDa, PA 2 kDa e TiO₂ 30nm.

A análise da figura, permite retirar as seguintes ilações:

Comparando as três membranas de PES, verifica-se que a membrana que possui maior *cut off* (PES 30 kDa), apresenta maior permeabilidade à solução (213,92 l/m².h.bar), como seria de esperar;

Comparando as permeabilidades relativamente à solução das duas membranas que apresentam o mesmo valor de *cut off* (2 kDa), percebe-se que a membrana de PA é mais permeável ao solvente da solução do que a membrana de PES, pois a permeabilidade é de 3,09 l/m².h.bar, enquanto na membrana de PES é 1,3 l/m².h.bar;

Conclui-se que deste conjunto de membranas, a membrana de TiO₂ de 30 nm, é a membrana mais permeável à solução, pois apresenta maior valor de permeabilidade devido ao maior tamanho dos poros.

Na figura abaixo, encontram-se os fluxos obtidos no ensaio de permeação efectuado com a membrana de ZrO₂ de 15kDa, em função da pressão transmembranar.

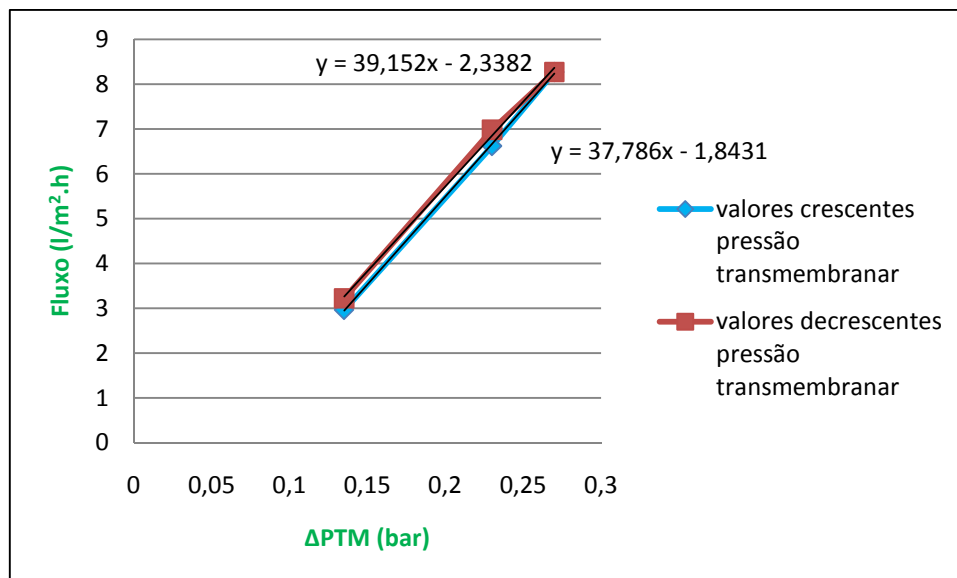


Figura 3.4 – Fluxo em função da pressão transmembranar referente à membrana de ZrO₂.

Analisando a figura, verifica-se que para valores crescentes e decrescentes da pressão transmembranar, os fluxos não são iguais, mas a histerese verificada não é significativa, pois as permeabilidades obtidas para ambos os casos são praticamente iguais (39,15 l/m².h.bar e 37,79 l/m².h.bar). Ainda assim, o fluxo de permeado aumentou após a formação de bolo de filtração, o que indica que o bolo formado é pouco compressível e que a espessura deste é muito pequena.

3.2.2. Resultados de caracterização das amostras

As caracterizações realizadas às amostras de permeado recolhidas durante os ensaios de permeação, permitem verificar que as membranas de PES de 2kDa e 10kDa, a membrana de PA e a membrana de ZrO_2 , retêm totalmente estas partículas, enquanto as membranas de TiO_2 de 30 nm e PES de 30kDa, possuem poros de tamanhos demasiado elevados, tendo em conta o tamanho das partículas que se pretendem recuperar, o que conseqüentemente, resulta na passagem destas através da membrana para a corrente de permeado. As imagens seguintes, representam dois exemplos das distribuições de tamanhos obtidas, nas caracterizações efectuadas às amostras de permeado.

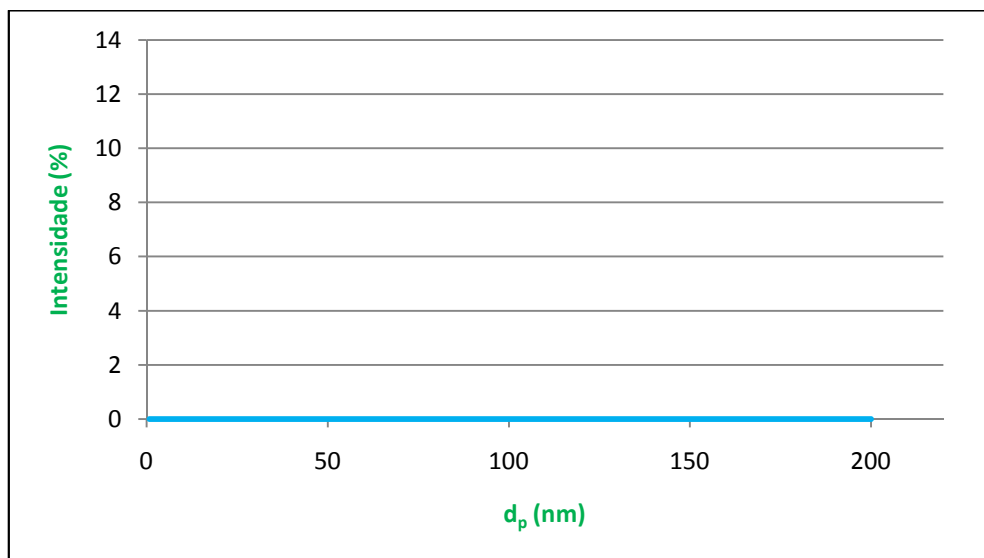


Figura 3.5 – Distribuição de tamanhos de nanopartículas no permeado ensaio membrana ZrO_2 .

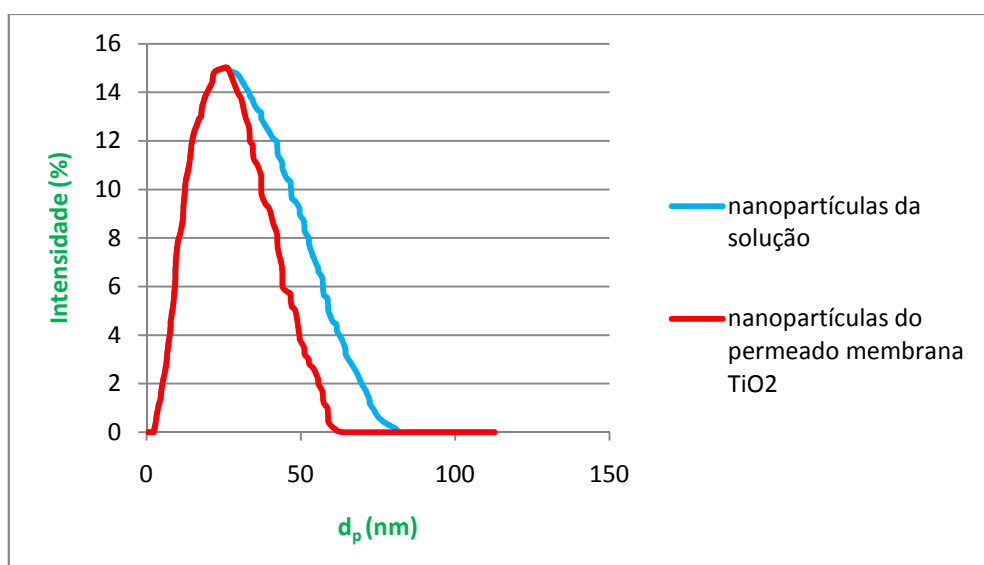


Figura 3.6 – Distribuição de tamanhos de nanopartículas da solução e no permeado ensaio membrana TiO_2 .

As figuras 3.5 e 3.6 são exemplos de distribuições de tamanhos obtidas em dois cenários diferentes: o primeiro, na ausência de nanopartículas no permeado, que ficaram retidas na corrente de retido; enquanto o segundo cenário é relativo à situação em que são detectadas nanopartículas no permeado, ou seja, atravessaram a membrana.

A primeira distribuição de tamanhos (figura 3.5), é respeitante ao ensaio em que se testou a membrana de óxido de zircónio, sendo possível concluir que esta membrana reteve totalmente as nanopartículas, uma vez que não foi detectada a presença destas por parte do aparelho Zeta Sizer Nano ZS. Estes dados permitem concluir que os poros desta membrana são na totalidade inferiores a 3 nm, pois, como visto anteriormente, a distribuição de tamanhos das nanopartículas da solução original é compreendida entre 3 e 80 nm.

A figura 3.6 permite comparar a distribuição de tamanhos das nanopartículas presentes na corrente de permeado, referente ao ensaio com a membrana de TiO_2 com cut off de 30 nm, com a distribuição de tamanhos das nanopartículas da solução original. A área sob a curva de distribuição de tamanhos da solução é igual ao número de nanopartículas presentes na amostra. Recorrendo ao uso do *software* Table Curve 2D, é possível obter o número de partículas. Assim, a amostra de alimentação da solução, contém 638 nanopartículas. Seguindo a mesma linha de raciocínio, o número de partículas presentes na amostra da corrente de permeado, é de 484, correspondendo deste modo, a uma percentagem global de permeação de 75,86%.

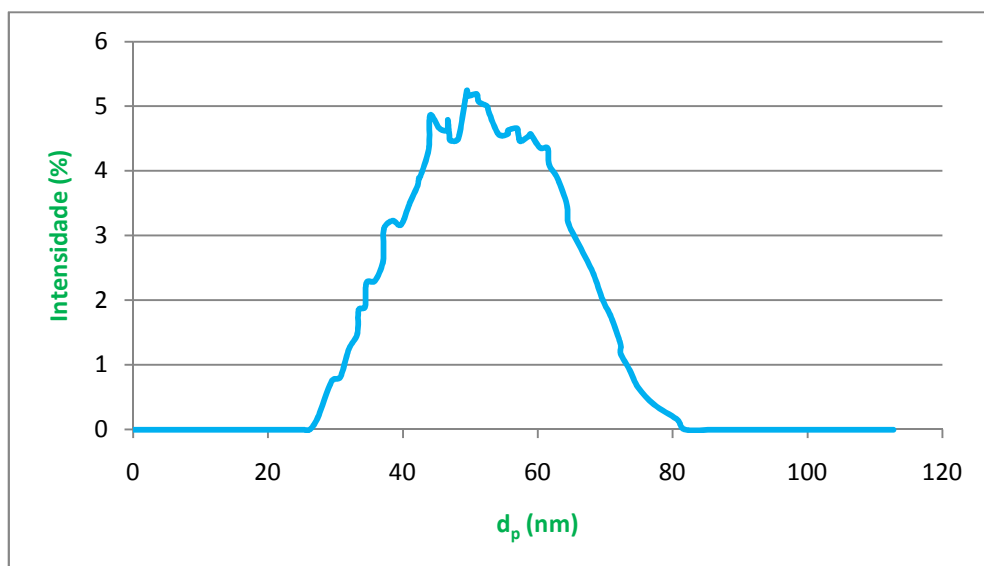


Figura 3.7- Distribuição de tamanhos das nanopartículas na corrente de retido.

Subtraindo ponto a ponto, as duas curvas representadas na figura 3.6, é possível obter a curva de distribuição de tamanhos das nanopartículas que ficaram retidas na

superfície da membrana (figura 3.7). De acordo com a figura, não existem nanopartículas com tamanho inferior a 27 nm na corrente de retido. A partir deste tamanho, o número de nanopartículas retidas nos poros da membrana aumenta progressivamente até 55 nm, sendo que após este tamanho, o número de partículas retidas vai diminuindo até aos 81 nm, até não serem retidas mais nanopartículas na corrente de retido. A percentagem global de retenção obtida no ensaio foi de 24,14%, correspondendo a 154 nanopartículas presentes na amostra caracterizada.

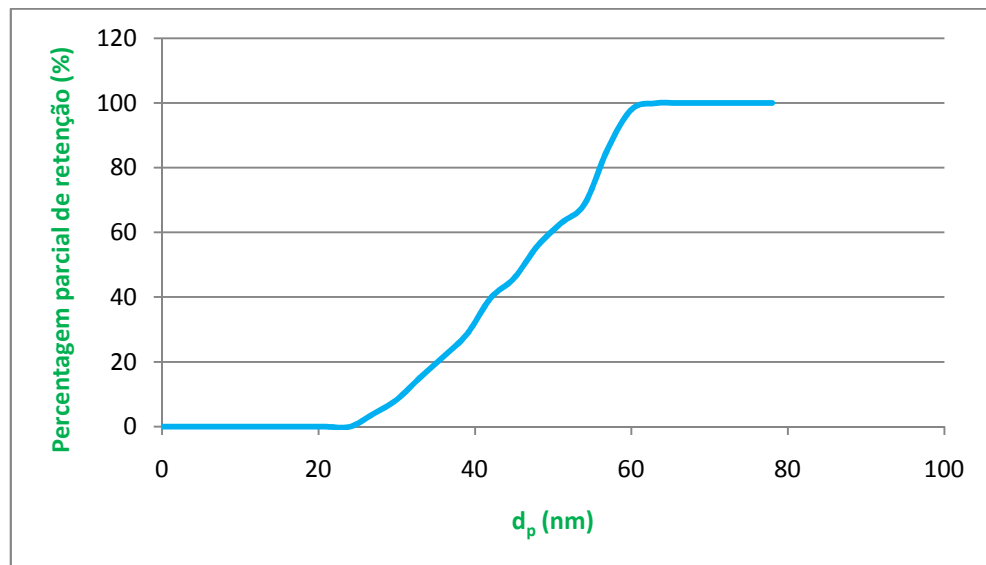


Figura 3.8 - Percentagem parcial de retenção referente ao ensaio com a membrana de TiO_2 , em função do tamanho das nanopartículas.

De acordo com a figura 3.8, verifica-se que até 27 nm não existe retenção das nanopartículas nos poros da membrana. A retenção parcial aumenta progressivamente para diâmetros superiores das partículas, atingindo 100 % de retenção aos 80 nm. A partir deste valor, a membrana não retém mais nanopartículas, devido ao facto de não existirem nanopartículas com tamanho superior a 80 nm na corrente de alimentação como se viu anteriormente na curva de distribuição de tamanhos das nanopartículas da solução original.

3.3. Escolha da membrana mais eficiente

A tabela abaixo, sintetiza os resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados com as seis membranas testadas.

Tabela 3.1 – Características e resultados obtidos nos ensaios de permeação para as membranas testadas.

Membrana	Retenção total	Temperatura ensaio (°C)	Fluxo (l/m ² .h)	PTM (bar)	Permeabilidade (l/m ² .h.bar)	Tipo
PES 2 kDa	Sim	22	2,6	2	1,3	Polimérica
PES 10 kDa	Sim	22	9,35	1,5	6,23	Polimérica
PES 30 kDa	Não	22	106,96	0,5	213,92	Polimérica
PA 2 kDa	Sim	22	61,82	20	3,09	Polimérica
TiO ₂ 30 nm	Não	22	151,14	0,4	378	Cerâmica
ZrO ₂ 15 kDa	Sim	22	2,96- 8,27	0,135- 0,27	39,15	Cerâmica

O principal objectivo deste estudo é a recuperação das nanopartículas de prata da solução. Para tal, pretende-se que a membrana escolhida retenha totalmente as nanopartículas no retido. Da análise dos resultados das caracterizações feitas às amostras de permeado recolhidas nos ensaios, e da observação da tabela acima, conclui-se facilmente que as membranas de PES com *cut-off* de 30 kDa e TiO₂ com *cut-off* de 30 nm não cumprem este requisito. Assim, a escolha só pode incidir numa das restantes membranas (PES 2 e 10 kDa, PA 2 kDa e ZrO₂ 15 kDa).

A membrana de ZrO₂ é a escolhida para ser utilizada nos restantes estudos, porque examinando a tabela 3.1, conclui-se que é a membrana mais permeável à solução e que obtêm-se fluxos aceitáveis utilizando pressões baixas. Outro factor importante é ser uma membrana cerâmica, possuindo inúmeras vantagens relativamente às outras três membranas, como referido anteriormente, sendo relevante para a economia do processo.

3.4 Estudo de recirculação total

Realizou-se um ensaio de recirculação total, em que as correntes de permeado e retido são recicladas de volta ao recipiente de alimentação, apenas com a membrana de óxido de zircónio, como referido acima para uma velocidade de escoamento de 0,49 m/s.

Este ensaio de recirculação total foi efectuado por dois motivos. O primeiro, foi verificar a possibilidade de ocorrência de perturbações no sistema, eventualmente, variações de pressão. O segundo motivo, visa testar, se ao longo do tempo, a membrana continua a reter totalmente as nanopartículas de prata.

A pressão transmembranar manteve-se constante ao longo das 6 horas de operação, tomando o valor de 0,27 bar.

A caracterização feita às amostras recolhidas de permeado, durante o ensaio, revelam que este se encontra isento de nanopartículas.

Assim, o ensaio de recirculação teve um balanço positivo, uma vez que a pressão transmembranar se manteve constante, e conclui-se, que ao longo do tempo, a membrana não é atravessada por nanopartículas.

3.5. Estudos de concentração de nanopartículas de prata – Efeito da velocidade de escoamento

Os ensaios de concentração de nanopartículas de prata, permitem estudar o efeito da velocidade de escoamento do solvente através da membrana, e perceber quais as melhores condições de operação, nomeadamente para qual velocidade se obtém um perfil de fluxo de permeado e permeabilidade da membrana constantes ao longo do tempo, e quantificar a resistência do bolo de filtração formado na superfície da membrana.

Os ensaios de concentração foram realizados apenas com a membrana de óxido de zircónio, por ter sido a mais eficiente nos ensaios de permeação, para diferentes posições do regulador de velocidade (4, 8 e 10), correspondentes às velocidades de escoamento de 0,24; 0,49 e 0,61 m/s, respectivamente. Além disso, foram recolhidas amostras de permeado durante os ensaios para posteriormente serem caracterizadas. A tabela seguinte sintetiza os resultados obtidos nestes ensaios de concentração.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos nos ensaios de concentração de nanopartículas.

Velocidade de escoamento (m/s)	Tempo ensaio (min.)	Fluxo (l/m ² .h)	PTM (bar)	Permeabilidade (l/m ² .h.bar)	Resistência bolo (x10 ¹²) (m ⁻¹)
0,24	440	2,5	0,135	15-20	15
0,49	115	11	0,27	40	2,5
0,61	95	11	0,37	30	5,5

Observando a tabela acima, é possível efectuar os seguintes comentários:

Para as velocidades de escoamento testadas, o perfil de fluxos do permeado, a permeabilidade e a resistência do bolo de filtração são praticamente constantes ao longo do decorrer dos ensaios;

A pressão transmembranar manteve-se constante, o que sugere a ausência de perturbações no sistema;

O fluxo e a permeabilidade apresentados no ensaio da velocidade 0,24 m/s, são os menores, o que se reflecte no tempo de operação, logo esta não é a situação mais proveitosa, além de que apresenta a maior resistência do bolo de filtração;

Executar o ensaio com a velocidade de escoamento de 0,49 m/s, o que corresponde à posição 8 do regulador de velocidade, é a melhor opção, pois: o fluxo médio de permeado (10,91 l/m².h) é aproximadamente igual ao da posição 10 do regulador de velocidade (0,61 m/s), a permeabilidade é maior (40 l/m².h.bar), e além disso, opera a uma pressão transmembranar mais baixa (0,27 bar), o que representa menores custos de operação. Apesar de operar a uma velocidade inferior, a duração do ensaio não é muito mais morosa. Além disso, como a resistência do bolo de filtração é menor, este factor contribui para que o bolo não obstrua tanto os poros da membrana, o que reflecte na ausência da necessidade de ser criada uma maior pressão por parte da bomba centrífuga, de forma a que o permeado possa fluir.

A caracterização das amostras de permeado permitem confirmar os resultados dos ensaios de recirculação, ou seja, a ausência de nanopartículas de prata na corrente de permeado no decorrer dos ensaios.

Os gráficos seguintes, são exemplos do perfil de fluxos, permeabilidade e resistência do bolo obtidos, referentes ao ensaio da velocidade de 0,49 m/s.

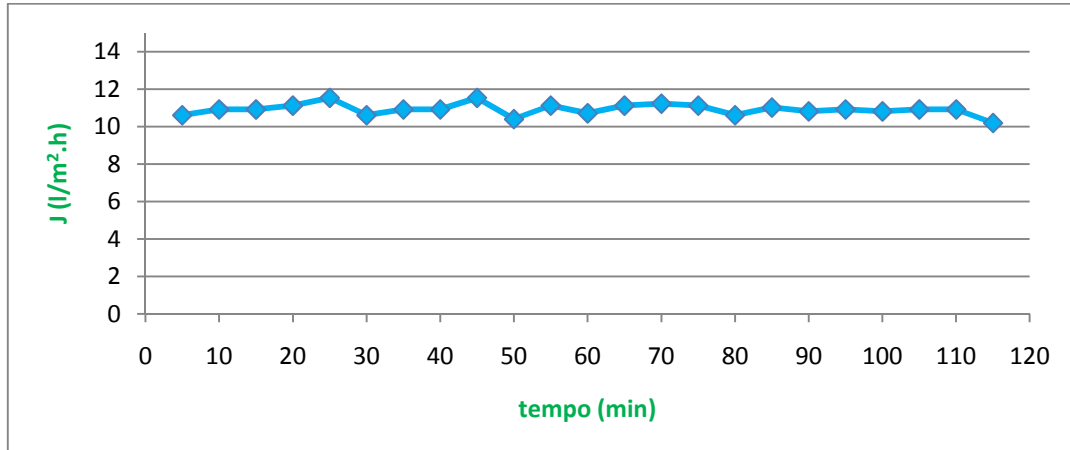


Figura 3.9 – Perfil de fluxo de permeado ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s.

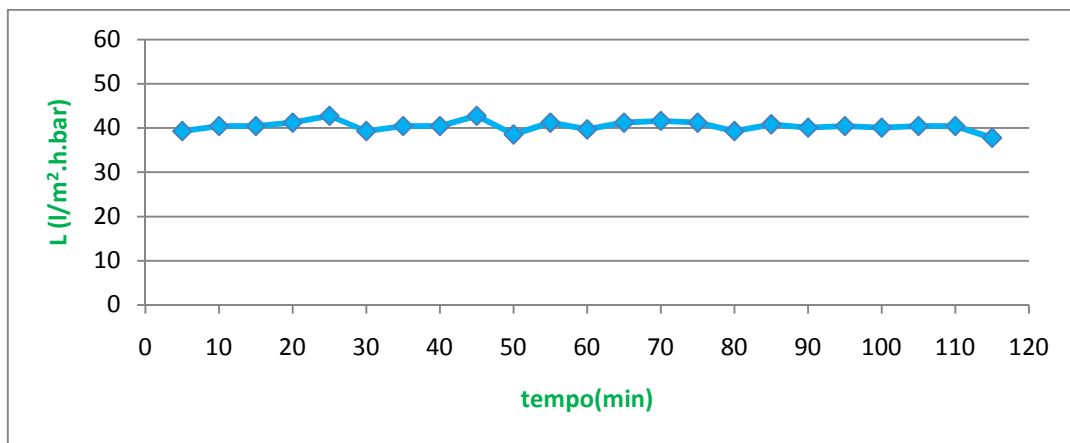


Figura 3.10 - Permeabilidade ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s.

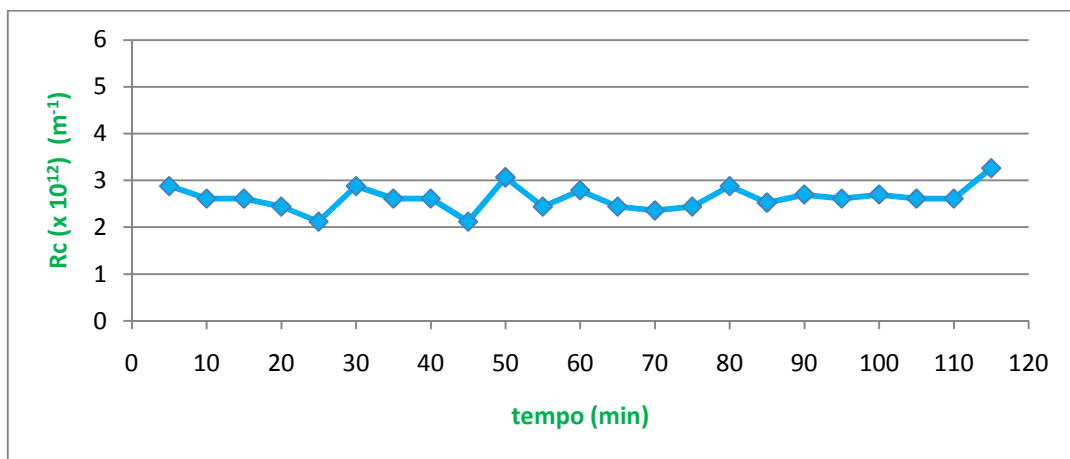


Figura 3.11 – Resistência do bolo de filtração ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s .

3.6. Determinação da espessura do bolo

A equação de Carman-Kozeny é válida na determinação da espessura dum bolo de filtração (l), em condições de regime laminar, desde que o bolo seja incompressível. A tabela seguinte sintetiza as espessuras do bolo de filtração obtidas, para diferentes sistemas de empacotamento ordenado e aleatório. No cálculo da espessura do bolo de filtração, pressupõe-se que as nanopartículas de prata são rígidas, de forma a produzir um bolo incompressível ou pouco compressível, e que são de forma esférica. Admite-se que o diâmetro destas nanopartículas é igual ao diâmetro médio da distribuição de tamanhos obtida na caracterização da solução original, ou seja $d_p = 34,8$ nm.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos na estimativa da espessura do bolo de filtração para os empacotamentos regular e aleatório.

		Empacotamento ordenado				Empacotamento aleatório			
		cúbico	ortorrômbico	TE	romboédrico	<i>dense</i>	<i>loose</i>	<i>very loose</i>	<i>close</i>
Velocidade 0,24 (m/s)	ε	0,476	0,395	0,3	0,259	0,39	0,4	0,44	0,375
	J ($l/m^2 \cdot h$)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	S ($\times 10^6$) (m^{-1})	90,2	104	120	127	172	172	172	172
	l (μm)	192	62	15	8	21	24	36	18
Velocidade 0,49 (m/s)	ε	0,476	0,395	0,3	0,259	0,39	0,4	0,44	0,375
	J ($l/m^2 \cdot h$)	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91	10,91
	S ($\times 10^6$) (m^{-1})	90,2	104	120	127	172	172	172	172
	l (μm)	88	28	7	3,5	10	11	17	8
Velocidade 0,61 (m/s)	ε	0,476	0,395	0,3	0,259	0,39	0,4	0,44	0,375
	J ($l/m^2 \cdot h$)	10,95	10,95	10,95	10,95	10,95	10,95	10,95	10,95
	S ($\times 10^6$) (m^{-1})	90,2	104	120	127	172	172	172	172
	l (μm)	120	39	10	5	13	15	23	11

As espessuras do bolo calculadas para os vários cenários, varia de acordo com o valor da porosidade, da área específica e da pressão transmembranar. Pressupõe-se que na formação do bolo depositado na superfície da membrana, o regime de empacotamento das nanopartículas seja um empacotamento aleatório. Além disso, a porosidade de um leito de partículas de igual tamanho, depois de agitação prolongada, ou seja empacotamento aleatório, é geralmente cerca de 0,395, correspondendo à porosidade de um sistema ortorrômbico. Uma vez que se considera empacotamento aleatório à deposição das nanopartículas de prata na superfície da membrana, o cenário mais provável é o sistema *dense*, como destacado na tabela 3.3, que corresponde a uma porosidade de 0,39, valor idêntico ao da porosidade do sistema ortorrômbico. Assim, neste estudo, pretendendo-se operar com uma velocidade de escoamento de 0,49 m/s, de forma a concentrar as nanopartículas de prata, por ser a velocidade que oferece mais vantagens como visto na secção anterior, a espessura do bolo de filtração formado é de 10 μm .

3.7. Determinação do número de camadas

É interessante quantificar o número de camadas de bolo que se depositam na superfície de uma membrana. A tabela seguinte sintetiza os resultados obtidos nos ensaios, mas admitindo apenas empacotamento aleatório.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos na determinação do número de camadas de bolo depositadas na superfície da membrana.

	Modo empacotamento	β	Spacing layer (μm)	l (μm)	Nº de camadas
Velocidade 0,24 (m/s)	<i>dense</i>	0,87	0,03	21	693
	<i>loose</i>	0,876	0,03	24	787
	<i>very loose</i>	0,9	0,031	36	1154
	<i>close</i>	0,86	0,03	18	599
Velocidade 0,49 (m/s)	<i>dense</i>	0,87	0,03	10	330
	<i>loose</i>	0,876	0,03	11	361
	<i>very loose</i>	0,9	0,031	17	545
	<i>close</i>	0,86	0,03	8	266
Velocidade 0,61 (m/s)	<i>dense</i>	0,87	0,03	13	429
	<i>loose</i>	0,876	0,03	15	493
	<i>very loose</i>	0,9	0,031	23	738
	<i>close</i>	0,86	0,03	11	366

Analisando a tabela, verifica-se que em qualquer um dos modos de empacotamento aleatório, o número de camadas formadas é menor para a velocidade de escoamento de 0,49 m/s. Este resultado reforça os resultados anteriores, no estudo do efeito da velocidade de escoamento, nos ensaios de concentração de nanopartículas, em que a resistência do bolo é menor neste caso, afectando pouco o fluxo, pois este mantém-se praticamente constante ao longo dos ensaios. Assim conclui-se que o bolo formado é incompressível ou pouco compressível pois o fluxo não é afectado pelo aumento da densidade do bolo na membrana. Neste caso, assumindo como cenário de empacotamento mais provável o sistema *dense*, tal como na secção anterior, o número de camadas de bolo na superfície da membrana é de 330.

4. Conclusões e trabalho futuro

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que é possível recuperar totalmente as nanopartículas de prata, recorrendo à tecnologia de membranas para esse fim. A ultrafiltração é um processo que apresenta inúmeras vantagens em comparação com outros processos de separação sólido-líquido, como referido anteriormente, e pode substituir esses métodos, como é pretendido com a elaboração deste estudo.

Nos ensaios de permeação elaborados, verifica-se que as membranas testadas de poliétersulfona com *cut off* de 2 e 10kDa, a membrana de poliamida com *cut off* de 2 kDa e a membrana de óxido de zircónio com *cut off* de 15kDa, retêm totalmente as nanopartículas de prata na corrente de retido, enquanto as membranas de dióxido de titânio com *cut off* de 30 nm e poliétersulfona de 30kDa, não possuem esta capacidade.

Das quatro membranas que retêm totalmente as nanopartículas de prata, a membrana de ZrO_2 é a mais permeável, sendo possível obter fluxos aceitáveis recorrendo a diferenças de pressão baixas. Além disso, por ser uma membrana cerâmica, oferece mais vantagens na operação, como referido anteriormente, sendo relevante na economia do processo. Por estas razões, foi a membrana de ZrO_2 a escolhida para estudar o efeito da velocidade de escoamento através de ensaios de concentração.

Relativamente ao estudo de recirculação total, concluiu-se que ao longo do tempo, a pressão transmembranar se manteve constante, o que indica estabilidade no sistema; e que a membrana não permite a passagem de nanopartículas na corrente de permeado.

Nos ensaios de concentração das nanopartículas de prata, de modo a estudar o efeito da velocidade de escoamento, o perfil de fluxos do permeado, a permeabilidade e a resistência do bolo de filtração são praticamente constantes ao longo do decorrer dos ensaios, para as velocidades de escoamento testadas. A execução dos ensaios de concentração de nanopartículas com as velocidades de 0,49 e de 0,61 m/s são as mais indicadas, pois são as situações em que o perfil de fluxos mais se manteve constante. No entanto, a execução da operação com a velocidade de escoamento de 0,49 m/s é a mais indicada, para a economia do processo, pois a permeabilidade é mais elevada (40 l/m².h.bar). Apesar de operar a uma velocidade inferior, a duração do ensaio não é muito mais morosa, apresentando o mesmo valor de fluxo de permeado (11 l/m².h), não sendo necessário operar a uma pressão transmembranar mais elevada, diminuindo deste modo os custos de operação.

Aplicando a equação de Carman-Kozeny foi possível calcular a espessura dos bolos de filtração formados nos ensaios de concentração de nanopartículas para empacotamentos regular e aleatório. O ensaio com a velocidade de escoamento de 0,49 m/s foi o que obteve menor espessura do bolo e conseqüentemente menos camadas sobrepostas na membrana, o que reforça os resultados dos ensaios de concentração que o bolo formado não afecta significativamente o fluxo. Considerando como cenário mais provável de empacotamento aleatório das nanopartículas de prata na superfície da membrana, o sistema *dense*, como destacado anteriormente, a espessura do bolo de filtração formado é de 10 μm , correspondendo a uma estimativa de 330 camadas de bolo.

O processo desenvolvido neste trabalho mostrou ser eficiente quanto aos objectivos propostos, conduzindo a resultados promissores, com o objectivo da sua aplicação a sistemas reais. Assim a sugestão proposta é a de avançar com este processo para uma instalação piloto, de forma a processar a recuperação das nanopartículas de prata em regime contínuo e proceder a um estudo económico do processo, com o intuito de avaliar a sua viabilidade de implementação numa fábrica.

Assim, na instalação piloto será utilizado um módulo membranar com uma membrana cerâmica de óxido de zircónio de 15kDa, de modo a reter totalmente as nanopartículas de prata.

Bibliografia

CHERYAN, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 2nd ed., CRC Press LLC, Estados Unidos da América, 1998.

GREEN, D., PERRY, R., *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill, China, 2007.

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1997.

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., *Coulson's and Richards Chemical Engineering*, 5th ed., Butterworth Heinemann, Inglaterra, 2002.

SOUKUPOVÁ, J., KVÍTEK, L., *Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles prepared via modified Tollens process*; Materials Chemistry and Physics, nº 111, 77 – 81, 2008.

SVAROVSKY, L., *Solid-Liquid Separation*, 4th ed., Butterworth Heinemann, Inglaterra, 2000.

ULLMANN, F., *Ullmann's Processes and Process Engineering*, 6th ed., Alemanha, 2003.

YANG, W., *Handbook of fluidization and fluid-particles systems*, Siemens Westinghouse Power Corporation, Estados Unidos da América, 2003.

Anexos

Anexo A – Propriedades físicas

Tabela A.1- Propriedades físicas da água e do permeado à temperatura de 22°C.

Propriedade física (22°C)	Valor
$\mu_{\text{água}}$ (Pa.s)	$9,33 \times 10^{-4}$
μ_{permeado} (Pa.s)	$9,7 \times 10^{-4}$
$\rho_{\text{água}}$ (g/cm ³)	$9,98 \times 10^{-1}$
ρ_{permeado} (g/cm ³)	1,03

Anexo B - Áreas das membranas

Tabela B.1- Áreas das membranas utilizadas no estudo.

Área	Valor
Área membrana _{célula de ultrafiltração} (m ²)	$3,5 \times 10^{-4}$
Área membrana _{Metcell} (m ²)	$5,3 \times 10^{-3}$
Área _{secção rectado módulo} (m ²)	$2,83 \times 10^{-5}$
Área _{permeado} (m ²)	$11,3 \times 10^{-3}$

Anexo C – Calibração do regulador de velocidade de escoamento da bomba

A calibração do regulador de velocidade da bomba foi realizada por comparação entre a posição do regulador e a velocidade de escoamento, medida manualmente com auxílio de uma proveta e um cronómetro, tendo-se obtido a seguinte relação:

Tabela C.1 - Resultados experimentais da calibração do regulador de velocidade de escoamento da bomba.

Posição do regulador da velocidade de escoamento	Velocidade de escoamento (m/s)
2	0,13
4	0,24
6	0,37
7	0,43
8	0,49
9	0,54
10	0,61

$$V_{\text{esc.}} \text{ (m/s)} = 0,0596 * \text{posição do regulador} + 0,0085$$

$$R^2 = 0,9989$$

A velocidade de escoamento foi obtida através da razão entre o caudal de circulação e a área da secção recta do módulo da membrana.

Anexo D – Resistência da membrana de ZrO₂

Efectuando um estudo da permeabilidade da membrana com água, antes e após passagem da solução de nanopartículas, é possível obter a permeabilidade hidráulica da membrana, representando o fluxo em função da pressão transmembranar.

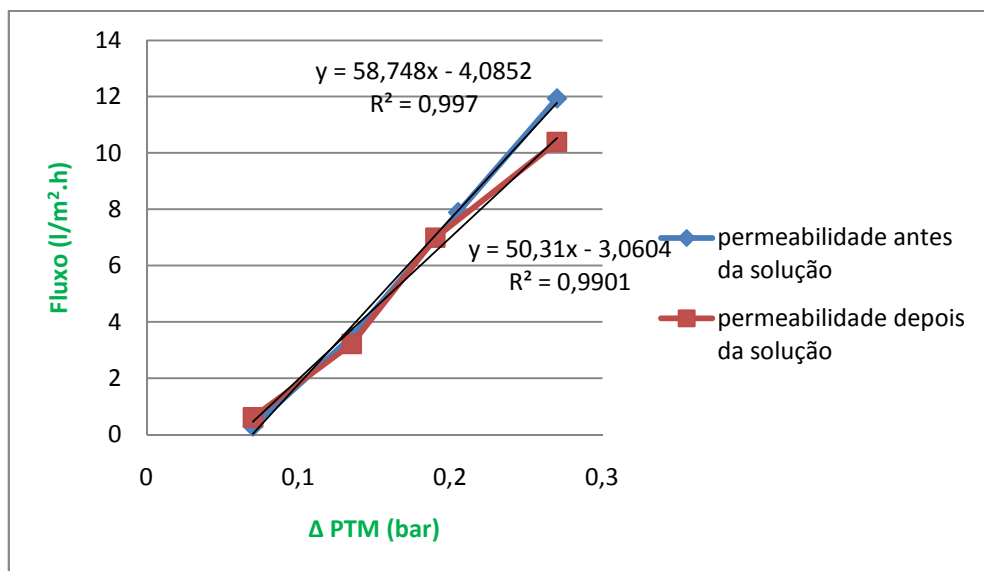


Figura D.1 – Fluxo em função da pressão transmembranar.

A permeabilidade hidráulica é obtida pelo declive das duas rectas. Assim, toma o valor de 58,748 l/m².h.bar antes da passagem da solução de nanopartículas através da membrana. Aplicando a equação 4, é possível calcular a R_m :

$$L_p = \frac{1}{R_m * \mu}$$

O valor de R_m obtido no estudo é de $6,57 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Anexo E – Resultados ensaios de concentração velocidades de escoamento de 0,24 e 0,61 m/s

Os gráficos seguintes, representam os perfis de fluxo, permeabilidade e resistência do bolo obtidos, referentes às velocidades de 0,24 e 0,61 m/s.

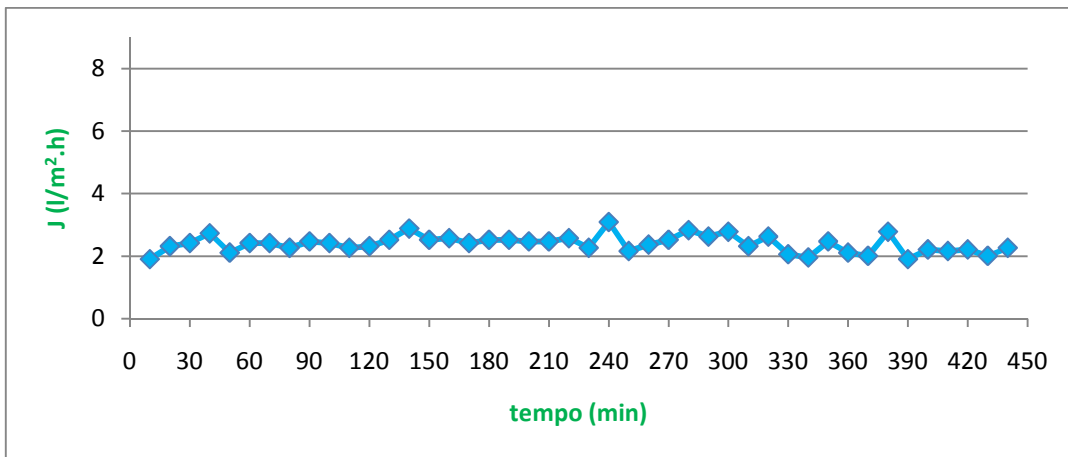


Figura E.1 – Perfil de fluxo ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s.

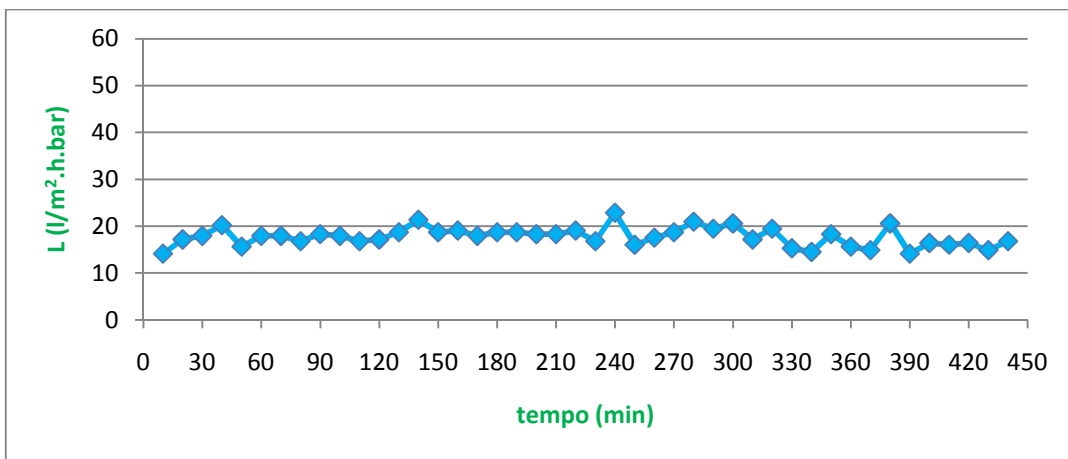


Figura E.2 – Permeabilidade ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s.

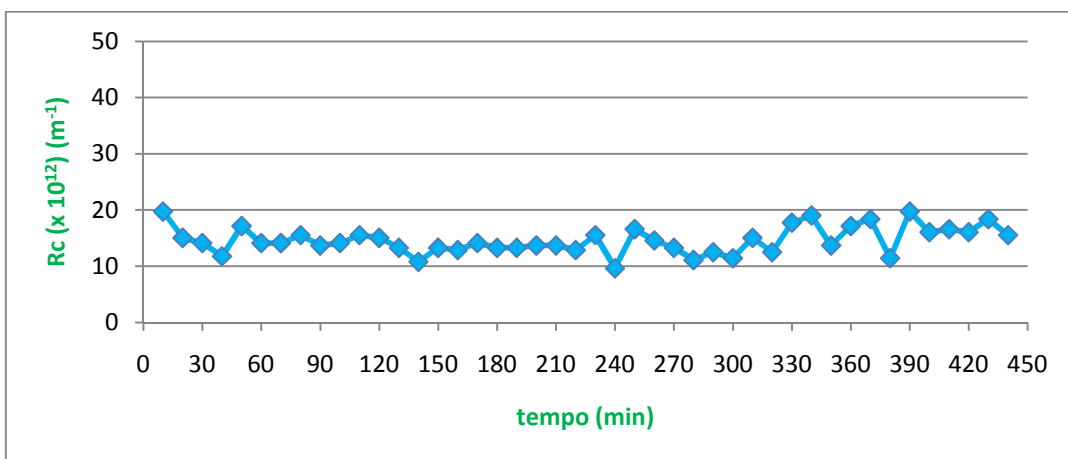


Figura E.3 – Resistência do bolo de filtração ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,24 m/s.

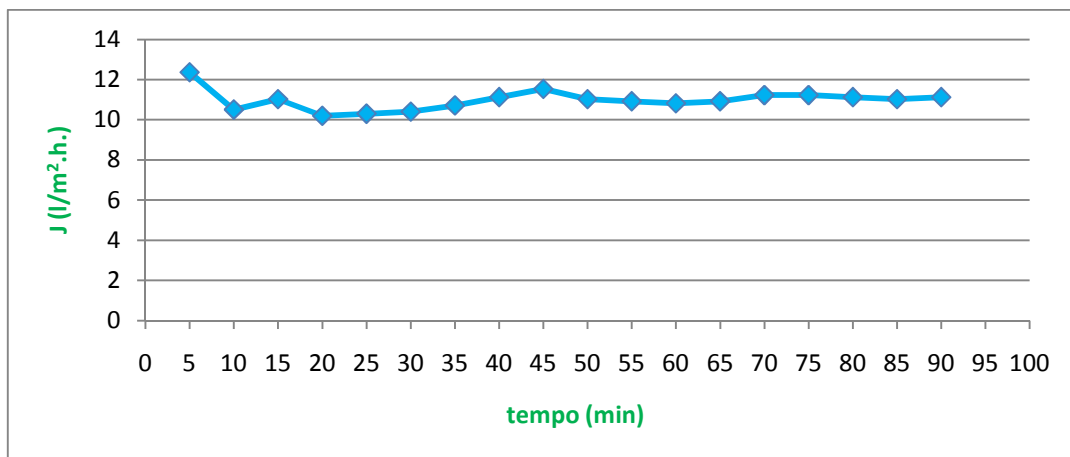


Figura E.4 – Perfil do fluxo ao longo do tempo para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s.

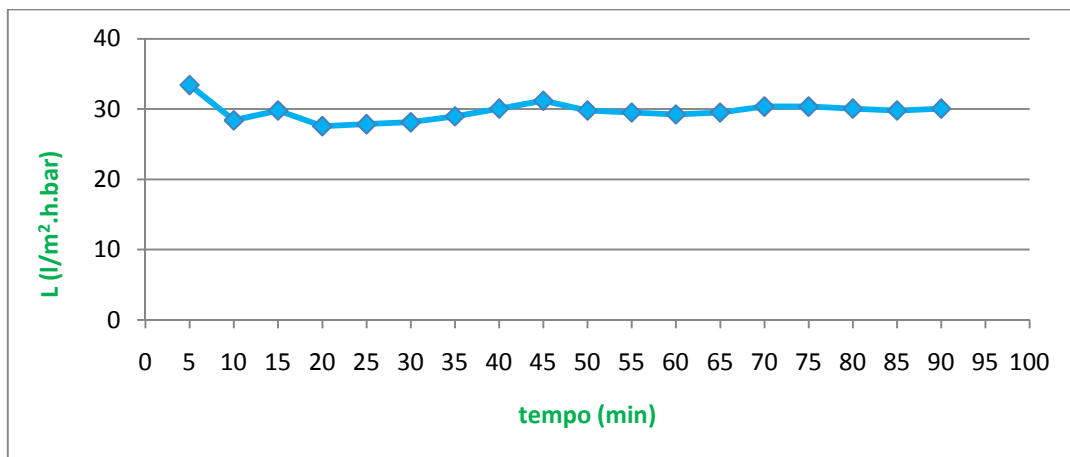


Figura E.5 – Permeabilidade ao longo do tempo ensaio para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s.

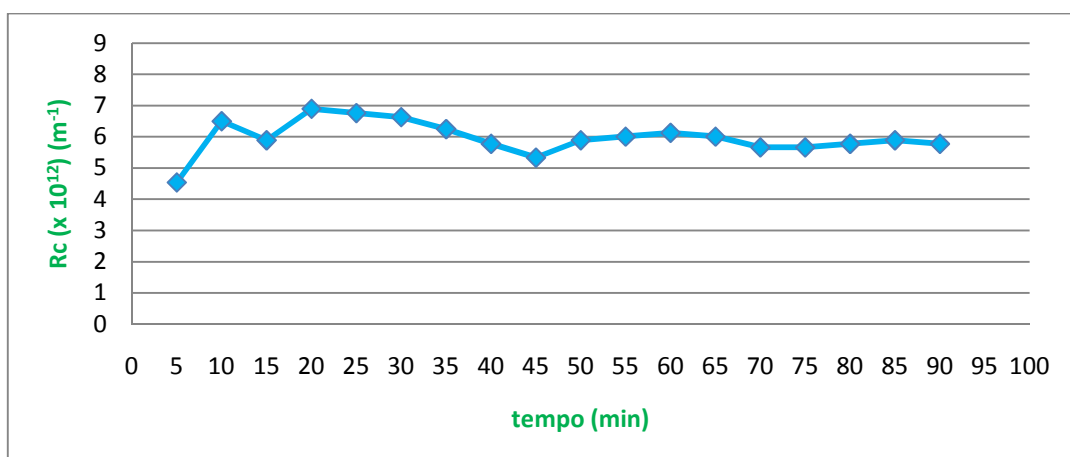


Figura E.6 – Resistência do bolo de filtração ensaio para a velocidade de escoamento de 0,61 m/s.