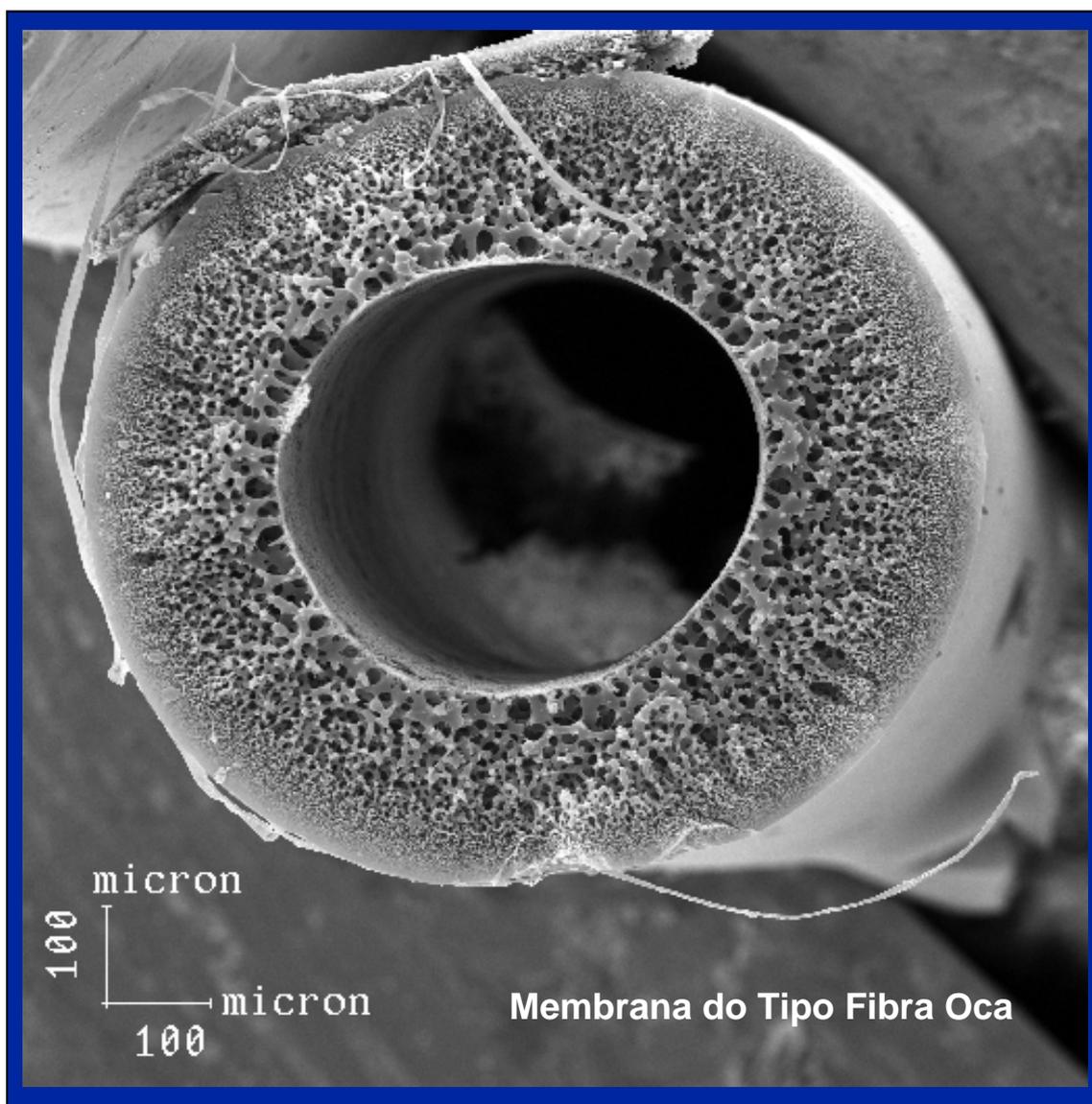




**Universidade Federal de Pernambuco**  
Centro de Tecnologia e Geociências  
Departamento de Engenharia Química

## **CURSO DE INTRODUÇÃO AOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA**



Promoção : ABEQ-PE

Recife, 1 a 5 de Dezembro de 1997

# ÍNDICE

## **1. Aspectos Gerais dos Processos com Membranas**

### **1.1 - Introdução**

### **1.2 - Breve Histórico**

### **1.3 - Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte**

### **1.4 - Mercado**

## **2. Processos Comerciais de Separação com Membranas**

### **2.1. Processos comerciais de separação com membranas**

### **2.2. Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão**

#### **2.2.1 - Introdução**

#### **2.2.2 - Filtração convencional e em fluxo cruzado.**

### **2.3. Microfiltração**

#### **2.3.1 Aplicações da Microfiltração**

### **2.4. Ultrafiltração**

#### **2. 4.1 - Aplicações da Ultrafiltração**

### **2.5. Osmose Inversa**

#### **2.5.1 - Aplicações da Osmose Inversa**

# I - Aspéctos Gerais dos Processos com Membranas

## 1.1 - Introdução

A indústria química é, fundamentalmente, uma indústria de transformação e para se chegar aos produtos finais, com as especificações desejadas, é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações. Este, sem dúvida, tem sido um dos maiores desafios da indústria química, desde seus primórdios.

A partir do início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação como, destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utiliza membranas como barreira seletiva.

*"De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases".*

Não foi por acaso que os processos de separação por membranas, (PSM), atingiram o *status* de processos comerciais. Eles apresentam uma série de vantagens que os permite a competir com as técnicas clássicas de separação. Algumas dessas vantagens são comentadas a seguir:

### ◆ ECONOMIA DE ENERGIA

Os processos de separação por membranas, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis. Esta é uma das razões pela qual seu desenvolvimento coincide com a crise energética dos anos 70, devido ao elevado preço do petróleo na época.

### ◆ SELETIVIDADE

A seletividade é outra característica importante dos processos com membranas. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, processos híbridos, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e eficiente de separação.

### ◆ SEPARAÇÃO DE TERMOLABEIS

Como, via de regra, os processos com membranas são operados a temperatura ambiente eles podem ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termo sensíveis. Por este motivo eles tem sido largamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa de "down stream processes" em biotecnologia.

### ◆ SIMPLICIDADE DE OPERAÇÃO E DE "SCALE UP"

Ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos com membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de "scale up". Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de

uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diversos setores de atividade como na indústria química, com a quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, até na área médica, com a hemodiálise e a dosagem controlada de remédios, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais e municipais. Na **Tabela 1** são apresentados exemplos de aplicação de processos com membranas em algumas das áreas acima mencionadas

**Tabela 1 - Exemplos de Aplicação de Processos com Membranas**

ÁREA	APLICAÇÕES
BIOTECNOLOGIA E FARMACÊUTICA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separação de substâncias termoláveis</li> <li>• Desidratação de etanol</li> <li>• Purificação de enzimas</li> <li>• Fracionamento de proteínas</li> <li>• Esterilização de meios de fermentação</li> <li>• Bio-reatores a membranas</li> </ul>
ALIMENTÍCIA E BEBIDAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de leite</li> <li>• Concentração do soro de queijo</li> <li>• Concentração de sucos de fruta</li> <li>• Clarificação de vinhos e cervejas</li> <li>• Desalcoolização de vinhos e cervejas</li> </ul>
TRATAMENTO DE ÁGUAS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dessalinização de águas</li> <li>• Eliminação de traços de orgânicos</li> <li>• Tratamento de esgotos municipais</li> <li>• Desmineralização de águas p/ caldeiras</li> <li>• Água ultrapura p/ indústria eletrônica</li> </ul>
TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separação água/óleo</li> <li>• Recuperação de índigo e PVA - Têxtil</li> <li>• Recuperação de proteínas - Laticínio</li> <li>• Tratamento águas - Papel e Celulose</li> </ul>
MEDICINA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rim artificial - Hemodiálise</li> <li>• Pulmão artificial - Oxigenadores</li> <li>• Ar enriquecido em oxigênio</li> <li>• Esterilização de soluções injetáveis</li> <li>• Dosagem controlada de remédios</li> </ul>

Um outro aspecto a ressaltar é o carácter multidisciplinar envolvido no desenvolvimento dos processos de separação por membranas. Desde a química de polímeros

no desenvolvimento de novos materiais, até o projeto e otimização de equipamentos que utilizam membranas, passando pela termodinâmica de soluções poliméricas, modelização dos fenômenos de transporte e projeto e construção dos permeadores.

## 1.2 - Breve Histórico

As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas de preparo de membranas sintéticas.

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. Na realidade, o primeiro registro que se tem notícia, sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas, data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Nollet. Em sua experiência, Nollet emergiu, em água pura, um copo cheio de um destilado de vinho (para efeito do problema, uma simples mistura de água e etanol), vedado com uma bexiga (membrana) de origem animal. Após um certo tempo ele observou que a bexiga se estufou, chegando mesmo a romper em alguns casos.

Esta experiência evidenciou, pela primeira vez, as características de semi permeabilidade de uma membrana. A interpretação deste fenômeno, hoje, é relativamente simples: a diferença de potencial químico da água entre os dois lados da membrana (bexiga animal) determina um fluxo preferencial da água para dentro do copo. Como a bexiga é elástica, no início ela se expande, mantendo a pressão dentro do copo constante e, aproximadamente igual a pressão atmosférica. Numa etapa posterior sua elasticidade já é menor e a pressão no interior do copo começa a aumentar, fazendo com que o potencial químico da água aumente. Caso a membrana resista esta pressão sem se romper, o potencial químico da água, no interior do copo, pode se igualar ao potencial químico da água do recipiente externo ao copo, atingindo-se, assim, o equilíbrio termodinâmico. A fundamentação teórica para esta explicação, no entanto, é bem mais recente.

Somente em 1855, mais de 100 anos após a experiência de Nollet, Fick publicou sua lei da difusão, que até hoje é utilizada para descrever muitos fenômenos que ocorrem em membranas. Alguns anos mais tarde, Graham estudou a permeação de gases através de borrachas e efetuou as primeiras medidas experimentais de diálise, utilizando membranas sintéticas. Ainda na segunda metade do século passado Traube, Pfeffer e van't Hoff estudaram o fenômeno osmótico, que serviu de base para a descrição termodinâmica deste fenômeno, no caso de soluções diluídas - lei de van't Hoff.

No início deste século, membranas de celulose regenerada, entre outras, foram desenvolvidas por Zsigmond, Bachman e Elford. Bechhold e outros utilizaram estas membranas para filtrar soluções de colóides, numa primeira experiência do que hoje se chama de microfiltração.

Embora os processos de diálise e microfiltração tenham alcançado a escala comercial desde 1930, os processos de separação que utilizam membranas densas (sem poros) não evoluíram com a mesma velocidade, face a espessura elevada das membranas disponíveis e, conseqüentemente, aos valores reduzidos dos fluxos permeados.

Os processos de separação com membranas começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época começou, nos Estados Unidos, um plano de pesquisa em dessalinização de águas que resultou em, pelo menos, duas descobertas importantes: 1) Reid e Breton (1953) relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa, podiam apresentar retenção salina elevada, e 2) Loeb e Sourirajan (1960-1962) aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde chamada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que podia aumentar muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais. A partir destes fatos, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os processos com membranas, em geral, e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era devido a sua morfologia singular. Estas membranas apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, em torno de 2% da espessura global, é chamada de "pele" e não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ( $<0,05 \mu\text{m}$ ), sendo a principal responsável pela seletividade. A região abaixo da pele, chamada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à pele. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas.

Um grande número de investigações têm ocorrido para entender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas. Em relação à estrutura da membrana, dois enfoques têm sido adotados. No primeiro, a ênfase principal é alterar as condições de preparo para obter as propriedades adequadas para a pele e substrato, enquanto que no segundo enfoque a pele e o substrato poroso são obtidos em etapas distintas. O procedimento de preparar a membranas em duas etapas foi sugerido nos trabalhos de Cadotte e Francis em 1966, como uma técnica alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Neste procedimento um filme homogêneo ultrafino ( $< 1 \mu\text{m}$ ) é depositado sobre uma membrana microporosa. Estas membranas, que consistem de dois (ou mais) filmes laminados, são chamadas "compostas" ("composite membranes"). Foi o desenvolvimento dessas membranas compostas que permitiu a exploração comercial de processos com membranas para a separação de misturas gasosas (permeação de gases) e de misturas líquidas (pervaporação). A firma americana Monsanto, no início dos anos 80 e a alemã GFT, no final desta mesma década, foram as pioneiras na aplicação industrial de membranas na separação de gases e de líquidos, respectivamente.

### **1.3 - Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte**

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas as mais variadas. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior mas são bem mais caras do que as poliméricas.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que esta em contato com a solução problema é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ( $\approx 1\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente da tipo de membrana propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos.

No caso de membranas sintéticas, pode ocorrerem três tipos distintos de transporte : transporte ativo facilitado com reação química, transporte passivo facilitado e transporte passivo difusivo.. No transporte passivo a espécie é transportada no sentido do potencial químico decrescente. Caso a membrana contenha alguma substância capaz de formar um complexo com a espécie a ser transportada, com conseqüente aumento de fluxo, o transporte é conhecido como facilitado. Finalmente, uma espécie pode ser transportada contra seu gradiente de potencial químico através da membrana, caso ocorra uma reação com uma outra espécie com liberação de energia. Neste caso o transporte é conhecido como transporte ativo, muito comum nas membranas de células vivas mas, até a presente data, de pouco interesse comercial. O transporte passivo é o predominante em membranas sintéticas.

Os principais processos de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atômicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial. Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva.

Assim, em processos que utilizam membranas porosas a seletividade é definida pela relação de tamanho entre as espécies presentes e os poros da membrana (exemplo: microfiltração, ultrafiltração e diálise). Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração e microfiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o

fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso as espécies se difundem pelos poros da membrana.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérica (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros na interface com a solução a ser processada.

Assim, em função das características da membrana utilizada e do tipo de força motriz aplicada é possível identificar os diferentes processos de separação com membranas. A Tabela 1 relaciona os principais processos comerciais de separação por membranas, a força motriz e exemplos típicos de aplicação, em cada caso.

Uma análise das características de cada processo com membrana, apresentadas na Tabela 2, permite inferir quais os processos clássicos de separação que podem competir com esta nova tecnologia. A Figura 1 apresenta a faixa de atuação dos diferentes processos com membranas bem como de alguns processos clássicos de separação, em função do tamanho das espécies a serem separadas.

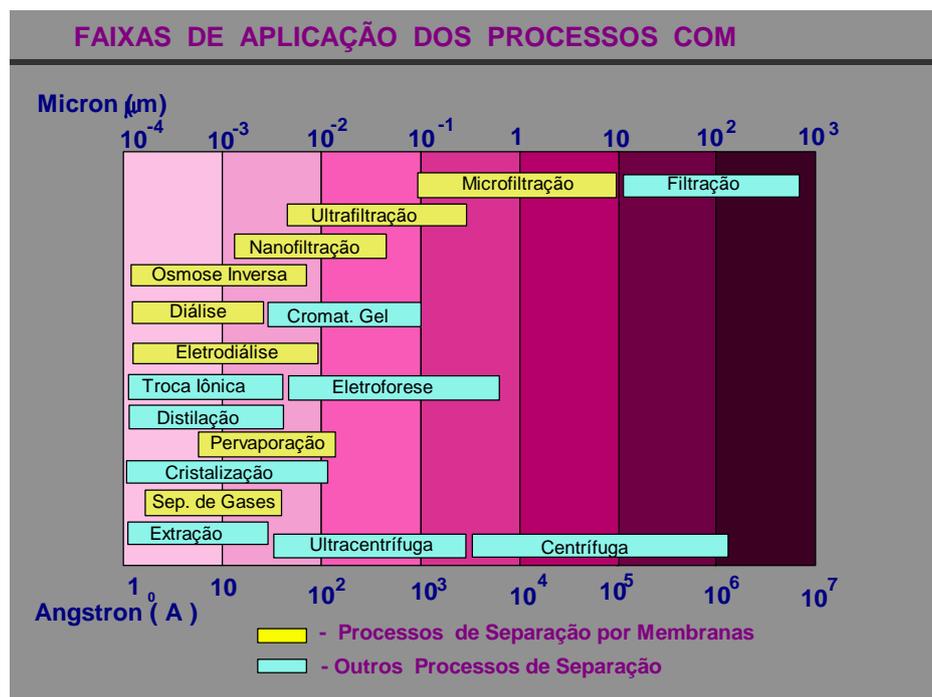


Figura 1 - Quadro Comparativo entre Processos Clássicos de Separação e os Processos com Membranas, em Função das Dimensões das Espécies a serem Separadas.

Tabela 1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais.

<b>PROCESSO</b>	<b>FORÇA MOTRIZ</b>	<b>MATERIAL RETIDO</b>	<b>MATERIAL QUE PERMEIA</b>	<b>APLICAÇÕES</b>
<b>MICROFILTRAÇÃO (MF)</b>	$\Delta P$ ( 0,5 - 2 atm )	Material em Suspensão, Bactérias PM > 500.000 ( 0,01 $\mu$ m )	Água e sólidos dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esterilização Bacteriana</li> <li>• Clarificação de Vinhos e Cervejas</li> <li>• Concentração de Células</li> <li>• Oxigenação de Sangue</li> </ul>
<b>ULTRAFILTRAÇÃO (UF)</b>	$\Delta P$ ( 1-7 atm )	Coloides, Macromoléculas PM > 5000	Água ( Solvente) Sais solúveis de baixo PM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fracionamento e concentração de Proteínas</li> <li>• Recuperação de pigmentos</li> <li>• Recuperação de óleos</li> </ul>
<b>NANOFILTRAÇÃO (NF)</b>	$\Delta P$ ( 5-25 atm )	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	Água, sais e moléculas de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificação de enzimas</li> <li>• Bioreatores a membrana</li> </ul>
<b>OSMOSE INVERSA (OI)</b>	$\Delta P$ ( 15-80 atm )	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dessalinização de águas</li> <li>• Concentração de suco de frutas</li> <li>• Desmineralização de águas</li> </ul>
<b>DIÁLISE (D)</b>	$\Delta C$	Moléculas de PM > 5000	Ions e orgânicos de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hemodiálise - Rim Artificial</li> <li>• Recuperação de NaOH</li> </ul>
<b>ELETRODIÁLISE (ED)</b>	$\Delta V$	Macromoléculas e Compostos não iônicos	Ions	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de soluções salinas</li> <li>• Purificação de águas</li> </ul>
<b>PERMEAÇÃO DE GASES (PG)</b>	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de hidrogênio</li> <li>• Separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></li> <li>• Fracionamento do Ar</li> </ul>
<b>PERVAPORAÇÃO (PV)</b>	Pressão de vapor	Líquido menos Permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desidratação de álcoois</li> <li>• Eliminação de VOC da água</li> </ul>

## 1.4 - Mercado

Do final dos anos 60, quando Loeb e Sourirajan demonstraram, pela primeira vez, a viabilidade econômica de processos como a dessalinização de águas por osmose inversa, até os dias de hoje, o mercado de separação por membranas passou de US\$ 2 milhões/ano para cerca de US\$ 5 bilhões/ano.

## 2. Processos Comerciais de Separação com Membranas

### 2.1. PROCESSOS COMERCIAIS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Conforme discutido anteriormente, em todos os processos de separação com membranas o transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido a existência de uma força motriz. Na maioria dos processos esta força motriz é expressa em termos do gradiente de potencial químico da substância através da membrana. Para sistemas isotérmicos o potencial químico é função da pressão, **P**, e da concentração (ou atividade, **a**, da substâncias na solução a ser separada, ou seja:  $\mu = \mu(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{a})$  .

Para um sistema isotérmico, o potencial químico de um componente *i* em uma mistura é expresso por:  $\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln a_i + V_i P$  , onde  $\mu_0$  representa o potencial químico de referência ( componente puro a T e P do sistema); R, a constante universal dos gases e  $V_i$  o volume molar do componente. O potencial químico juntamente com o potencial elétrico,  $\mu_i^e$  , compõem as forças motrizes de todos os processos com membranas comerciais. Assim, a força motriz entre as duas fases ou os dois lados da membrana será, no seu caso mais geral, expressa por:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial z} = RT \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial z} + V_i \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial \mu_i^e}{\partial z}$$

Os gradientes de potencial químico e de potencial elétrico,  $\mu_i^e$  , compõem as forças motrizes de todos os processo com membranas, os quais, para efeitos didáticos são divididos em três categorias, em função da natureza da força motriz empregada, relacionadas a seguir:

#### 1. Processos cuja Força Motriz é o Gradiente de Pressão

- Microfiltração
- Ultrafiltração
- Nanofiltração
- Osmose Inversa

#### 2. Processos cuja Força Motriz é o Gradiente de Concentração

- Pervaporação
- Permeação de Gases
- Diálise

### **3. Processos cuja Força Motriz é o Gradiente de Potencial Elétrico.**

- Eletrodiálise

## **2.2. Processos cuja Força Motriz é o Gradiente de Pressão**

### **- Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Inversa -**

#### **2.2.1. Introdução**

Processos com membranas para os quais a diferença de pressão é a força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI). A literatura especializada utiliza, também, o termo Hiperfiltração (HF) com uma alternativa para a Osmose. A Nanofiltração (NF) é nome de utilização recente, e define um processo com membranas capaz de efetuar separações de moléculas de peso molecular médio ( entre 500 e 2000 Daltons), situando-se, portanto, entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa . Trata-se, portanto, de um processo de ultrafiltração que utiliza uma membrana "fechada" ou de osmose inversa utilizando uma membrana "aberta".

Os processos de MF, UF, NF e OI podem ser entendidos como um extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes (membranas ) cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores (no caso da osmose inversa admite-se mesmo que não existem poros na superfície da membrana). Na Figura 2 são apresentadas as principais características dos processos com membranas que utilizam a diferença de pressão transmembrana como força motriz.

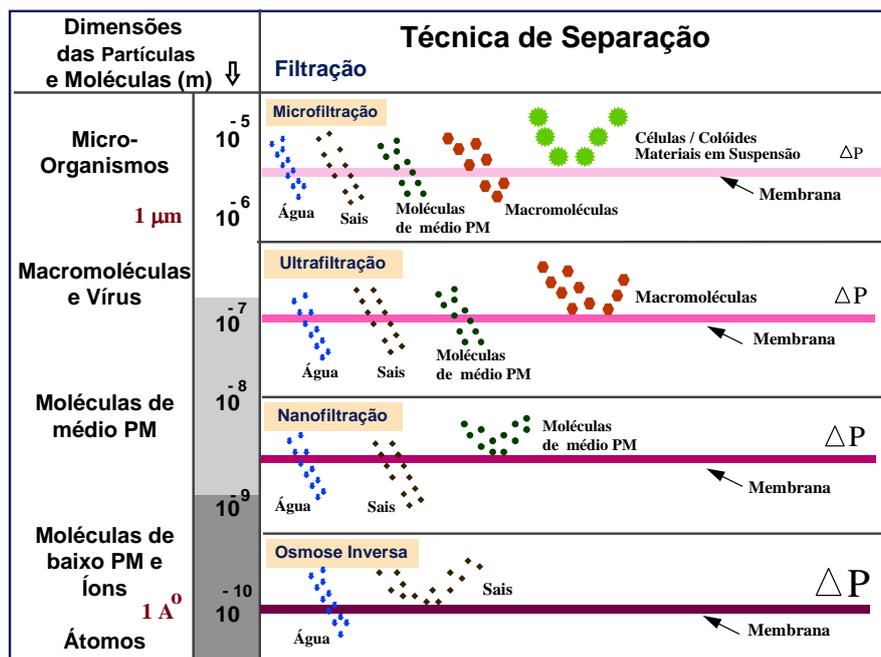


Figura 2 - Principais Características dos Processos que Utilizam Diferença de Pressão como Força Motriz

### 2.2.2. Filtração Convencional e em Fluxo Cruzado

Uma das principais características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado ("*cross flow filtration*") além da operação clássica do tipo "dead end filtration". Na operação do tipo "dead end" uma solução ou suspensão é pressionada contra a membrana. O permeado passa pela membrana e soluto ou materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na interface membrana/solução, no fenômeno chamado polarização de concentração. No caso da microfiltração, da mesma maneira que na filtração clássica, ocorre a formação de uma torta. Trata-se de um modo de operação fundamentalmente transiente, uma vez que a polarização aumenta sempre. Na filtração de fluxo cruzado a solução escoou paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Neste caso é possível operar o sistema nas condições de regime estabelecido de transferência de massa. A polarização de concentração continua presente mas, neste caso, é possível minimizar o seu efeito, em particular alterando-se a hidrodinâmica de escoamento da corrente de alimentação. Na Figura 3 são apresentadas esquematicamente os dois modos de operação discutidos, bem como curvas típicas de fluxo permeado em função do tempo, em cada caso

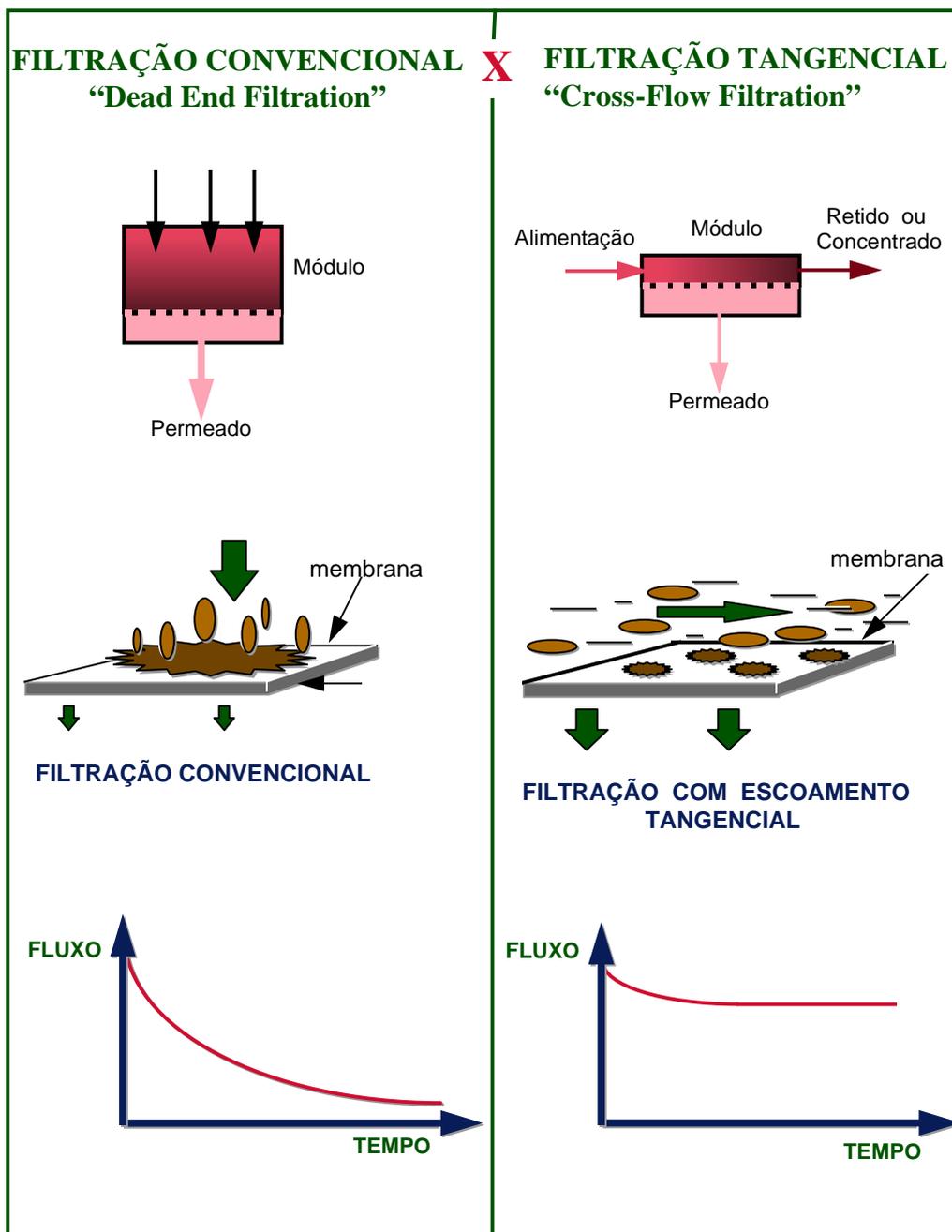


Figura 2.3 - Filtração Convencional ("Dead End") x Filtração Tangencial ou em Fluxo Cruzado ("Cross Flow").

### 2.3. MICROFILTRAÇÃO

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10  $\mu\text{m}$  (100 e 10000 nm), sendo, portanto processos indicados para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de microfiltração são relativamente abertas, as pressões transmembrana empregadas como força motriz para o transporte

são pequenas, não ultrapassando 3 bar. Na microfiltração o solvente e todo o material solúvel permeia a membrana. Apenas o material em suspensão é retido. As características básicas do processo de microfiltração são resumidas na Figura 3.

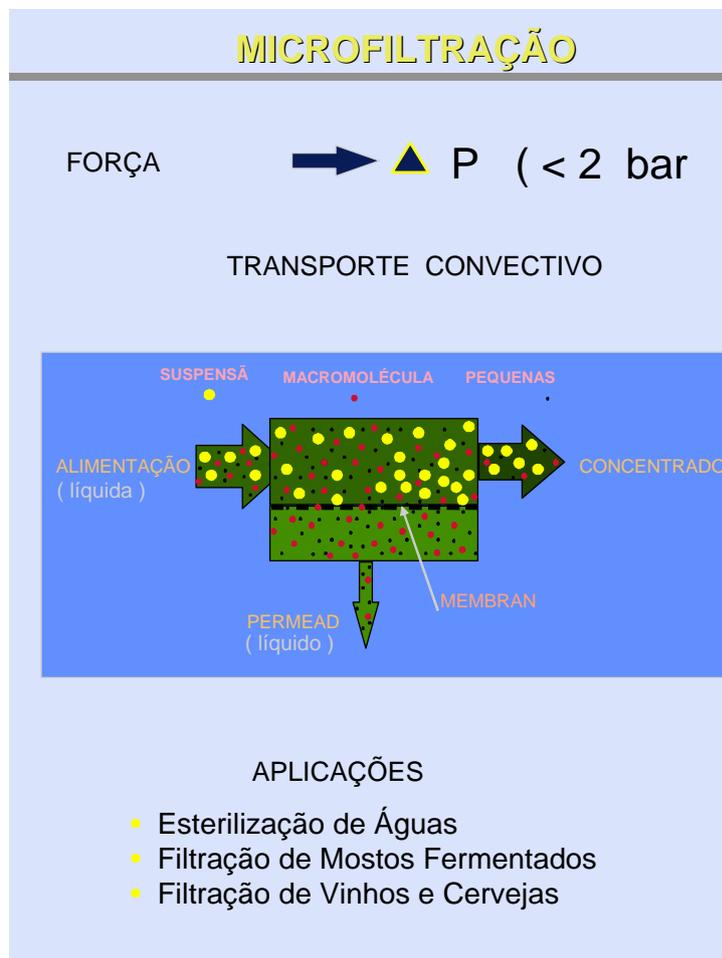


Figura 3 - Características Básicas da Microfiltração

O mercado da microfiltração está por volta de 1 bilhão de dólares, sendo o maior mercado de processos com membranas depois da hemodiálise (rim artificial). Os maiores mercados da microfiltração são: esterilização de líquidos e gases; aplicações na medicina; aplicações na biotecnologia e na purificação de fluidos.

Na maioria das aplicações da microfiltração utiliza-se a operação do tipo escoamento. Um dos critérios utilizados para se operar o sistema em "cross flow" é a concentração de sólidos que deve ser retida pelo microfiltro. Para concentração elevadas ( $> 0,5\%$ ) de material em suspensão deve-se utilizar o sistema de filtração tangencial. Fluidos contendo cargas de sólido  $< 0,1\%$  são processados, via de regra, por filtração convencional ("dead end flow"). Membranas preparadas pela técnica de bombardeamento e gravação ("track-etched") dominaram, por algum tempo o mercado para este tipo de aplicação. Hoje, vários outros tipos de membranas estão disponíveis comercialmente, em particular, membranas assimétricas.

As membranas assimétricas apresentam poros na forma cônica, sendo que a parte mais estreita do cone se encontra na superfície da membrana. Esta morfologia de membrana apresenta um menor possibilidade de entupimento dos poros pelas partículas em suspensão pois as menores dimensões dos poros encontram-se na superfície da membrana em contato com a solução a ser tratada.

### **2.3.1. Aplicações da Microfiltração:**

- **Esterilização**

Uma dos maiores campos de aplicação da microfiltração é a esterilização. Ela é particularmente útil na indústria farmacêutica e na biotecnologia uma vez que a microfiltração é operada em temperatura ambiente adequada, portando, ao processamento de substância termosensíveis. A esterilização, por microfiltração, de produtos farmacêuticos como antibióticos, de meios de cultura e de soros vem sendo utilizada com uma frequência cada vez maior pelas indústrias do ramo. A esterilização de ar também se constitui em uma grande aplicação da microfiltração, em particular para se alimentar bioreatores onde ocorre fermentações aeróbicas.

- **Clarificação**

A clarificação de vinhos, cervejas e sucos vem se constituindo em um outro grande campo de aplicação da microfiltração. A vantagem, neste caso, é que a microfiltração, além de ser eficiente, não altera as propriedades organolépticas desses produtos. São empregadas, normalmente membranas com poros nominais de  $0,45\mu\text{m}$ . Dependendo da origem do produto pode ser necessário uma pré-filtração como proteção ao módulo de membrana.

- **Purificação de Águas**

Recentemente a microfiltração começou a ser utilizada na purificação de águas superficiais visando a produção de água potável. Este certamente será o grande mercado da microfiltração no futuro. Na indústria a microfiltração também pode ser usada para purificar águas. Um exemplo é a indústria de semicondutores. Segundo a Millipore, 58% de todos os circuitos integrados apresentam defeitos devido a contaminações dos fluidos utilizados no seu processamento, em particular da água. Só para se ter uma ideia, mesmo uma água ultrapura, com impurezas de apenas 1 parte por bilhão, contém cerca de  $2 \times 10^{12}$  partículas por metro cúbico.

- **Substituição do Uso de Terras Diatomáceas**

Uma outra aplicação da microfiltração é a sua utilização em substituição aos processos de filtração que empregam terra diatomácea como auxiliar de filtração. Embora eficiente, a filtração auxiliada gera montanhas de rejeitos formados pela torta de filtração, constituída pelo material retido e, principalmente, pela auxiliar de filtração. Um exemplo de aplicação, neste caso, é a filtração do mosto fermentado na produção de antibióticos. Neste caso o rejeito, formado apenas pela biomassa retida pela membranas pode se utilizada como ração animal, ao contrário do que ocorre no

caso da filtração auxiliada onde, devido a presença da terra diatomácea, a torta não pode ser aproveitada, criando um enorme problema ambiental.

## 2.4. ULTRAFILTRAÇÃO

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 1 e 100 nm, portanto mais fechadas do que as membranas de microfiltração. Soluções contendo solutos numa ampla faixa de peso molecular ( $10^3$  -  $10^6$  Daltons) podem ser tratadas por este processo. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, é necessário uma maior força motriz para se obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente. Por sete motivo as diferenças de pressão transmembrana variam na faixa de 2 a 10 bar. Na Figura 4 são apresentadas as características básicas do processo de ultrafiltração.

Tendo em vista que as membranas de ultrafiltração apresentam uma distribuição de tamanho de poros elas podem reter de maneira distinta, solutos de pesos moleculares diferentes. O Coeficiente de rejeição,  $R$ , de uma membrana para um dado soluto é definido pela relação:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

onde  $C_p$  e  $C_0$  representam o concentração do soluto no permeado e na alimentação, respectivamente.

As membranas de ultrafiltração normalmente são especificadas através de seu peso molecular de corte ou "cutt off". O "cutt off" de uma membrana é definido como sendo o valor do peso molecular para o qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%. Assim uma membrana de corte 15.000 (por exemplo: membrana B na figura 5.6) é aquela capaz de rejeitar 95% das moléculas presentes em uma solução de um soluto de peso molecular 15.000 Daltons.

Os fluxos permeados em UF estão, em geral, na faixa de 150 a 250 l/h.m<sup>2</sup>. Fluxos permeados bem menores podem ser obtidos em função do nível de polarização de concentração e de "fouling "a que fica submetida a membrana, em função da natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema.

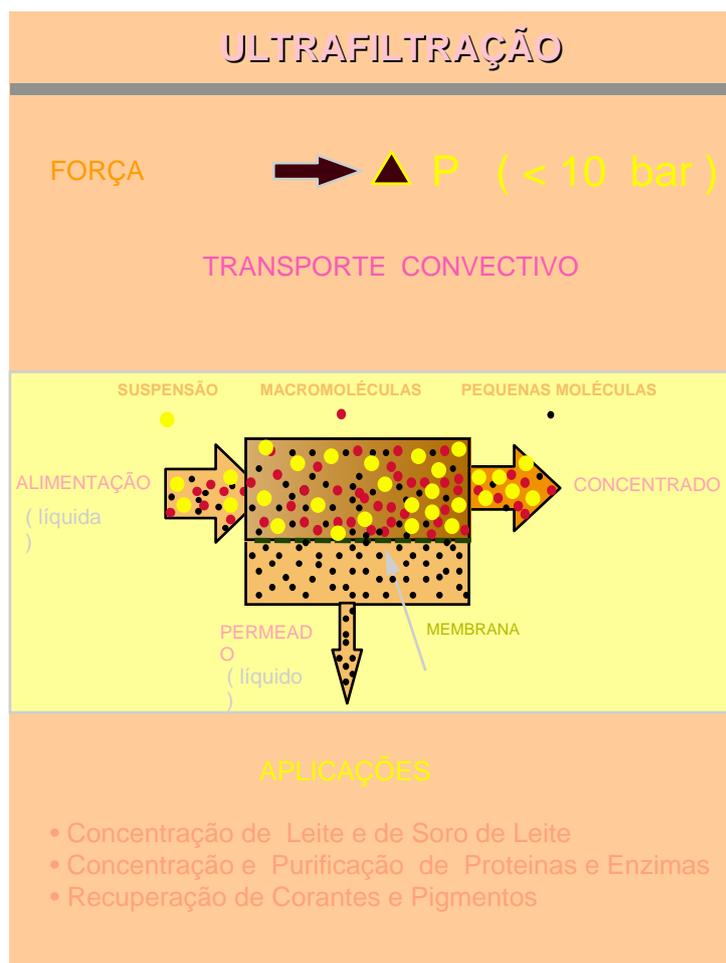


Figura 4 - Características Básicas da Ultrafiltração

A Tabela 2, abaixo mostra o fluxo o fluxo permeado e a rejeição de algumas membranas comerciais, operando com uma solução teste com 1% de dextrana com peso molecular de 10 KDalton.

Tabela 2: Propriedade de Membranas de UF testadas com dextrana 10 KDalton, 1%

Membrana*	Fluxo (l/m <sup>2</sup> h)	Rejeição (%)
PES-4/PP60	30 - 50	92 - 94
PES-8	70 - 12	87 - 92
PS-100/PP-100	300 - 500	80 - 90
PS-200 M/PP 100	500 - 1000	0 - 10
CA-5/PP 60	30 - 40	97 - 98
CA-100/PET 100	250 - 400	86 - 92

\* ( PES - polietersulfona; PS - polisulfona e CA - acetato de celulose, PP - polipropileno)

### 2.4.1. Aplicações da Ultrafiltração

As principais aplicações da UF são a clarificação, concentração de solutos e fracionamento de solutos. A separação é eficiente quando existe pelo menos uma

diferença de 10 vezes no tamanho das espécies. A UF é largamente utilizada na indústria de alimentos, bebidas e laticínios, assim como em aplicações na biotecnologia e na área médica. Alguns exemplos são apresentados a seguir:

- **Recuperação de Tintas Coloidais Utilizadas na Pintura de Veículos**

A proteção contra corrosão utilizada na indústria automobilística é depositada por um processo eletroforético. As peças metálicas, imersas em um tanque de pintura, são conectadas a um eletrodo e a tinta coloidal se deposita na superfície do metal. O excesso de tinta depositada é removido por jatos de vapor, resultando numa solução diluída da tinta coloidal, difícil de ser concentrada e de ser tratada como rejeito. Esta corrente é concentrada por ultrafiltração. O concentrado retorna ao tanque de pintura e o permeado é reutilizado na lavagem de novas peças. A economia é de cerca de US\$4.00/veículo. Uma unidade típica, com 150m<sup>2</sup> de área de membrana produz 3m<sup>3</sup>/hora de permeado.

- **Recuperação de Proteínas do Soro de Queijo**

Na produção de queijo, cerca de 90% do volume de leite utilizado deixa o processo na forma de soro. O soro é constituído basicamente de água mas é rico em proteínas e sais minerais. A ultrafiltração vem sendo utilizada para recuperar parte desta proteína. O concentrado proteico é usado como aditivo em diversos produtos da indústria leiteira com sensíveis melhorias na qualidade desses produtos. Uma unidade de UF, de grande porte, para tratar 1000 m<sup>3</sup>/dia de soro emprega cerca de 1800 m<sup>2</sup> de membrana. Membranas inorgânicas tem sido utilizadas, para este fim, em particular pela maior facilidade de limpeza e esterilização dos equipamentos. Membranas poliméricas também são empregadas. A vantagem, neste caso, é o seu custo.

- **Produção de Queijo**

Mais recentemente um novo processo de produção de queijo foi desenvolvido no qual a ultrafiltração é utilizada na concentração do leite, antes da etapa de coagulação. Deste modo, o volume de soro produzido é muito menor e, como boa parte da proteína fica retida durante a concentração do leite, há um aumento de produtividade de cerca de 20% em termos da massa de queijo produzida por unidade de volume de leite alimentado ao processo..

- **Recuperação da Goma na Indústria Têxtil**

Na indústria têxtil os tecidos recebem, na etapa de acabamento, um tratamento com uma substância que promove uma espécie de lubrificação e atua como proteção contra a abrasão. A engomagem, como é conhecida esta etapa, é efetuada pela passagem do tecido através de um banho contendo uma solução aquosa da goma, normalmente o PVA (poliálcoolvinílico). A ultrafiltração foi originalmente utilizada, neste caso, com o objetivo de recuperar o PVA, da solução diluída que resultava no final deste processo. O concentrado retorna ao tanque para as novas operações e o permeado retorna ao processo em etapas de lavagem do tecido. Atualmente, com o aumento do custo da água, a sua recuperação tornou-se mais importante do ponto de

vista econômico do que a do próprio PVA. Uma unidade típica para este, processo 60 m /hora e emprega cerca de 10 000 m de membrana.

Ainda na indústria têxtil, quando se produz o "jeans", processo idêntico pode ser utilizado para recuperar o índigo (corante que dá a cor azul à estes tecidos) e, principalmente, a água para retornar ao processo.

- **Concentração de Gelatina**

No processo de extração de gelatina a corrente de interesse é uma solução diluída de calógeno a qual deve ser concentrada, numa primeira etapa, até cerca de 30% de sólidos. A água pode ser retirada tanto por evaporação como por ultrafiltração. Muito embora com a ultrafiltração não seja possível atingir a concentração de 30%, ela pode remover até 90% da água com um consumo energético menor do que o necessário para evaporação. Deve ser ressaltado, no entanto, que quando se usa a UF é necessário um tratamento posterior por troca iônica, para eliminar os sais que permanecem no concentrado.

- **Recuperação de Óleos**

Nas indústrias mecânicas, as ferramentas de corte são refrigeradas e lubrificadas por uma emulsão de óleo em água. A ultrafiltração é a principal tecnologia que vem sendo empregada para tratar esta corrente, produzindo um permeado com qualidade aceitável para ser lançado como despejo e uma corrente concentrada com teor de óleo suficiente para sua combustão ou, dependendo da qualidade, para ser recirculado no processo.

- **Substituir a Microfiltração.**

Muitos dos processos que utilizam a Ultrafiltração deveriam, em princípio, pelas suas características, fazer uso da Microfiltração. Um exemplo é a clarificação do suco de maçã onde a UF vem substituindo a filtração auxiliada por terra diatomácea, para remover partículas coloidais. O caso da recuperação de tinta da eletro deposição na indústria automobilística é um outro exemplo pois trata-se de uma suspensão de partículas dentro da faixa de aplicação da Microfiltração. O fato é que a UF se mostra mais eficiente do que a MF nesta e em outras aplicações. A razão principal é a natureza deformável das partículas a serem retidas pela membrana. Se a dimensão dos poros da membrana não forem bem menores do que o tamanho médio das partículas estas podem se deformar e passar pela membrana ou entupir seus poros. Assim, nestes casos, embora a Microfiltração possa ser a escolha óbvia, a Ultrafiltração é a escolha correta.

## **2.5. OSMOSE INVERSA**

A osmose inversa é um processo de separação com membranas usado quando se deseja reter solutos de baixo peso molecular tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose. A diferença entre OI e UF no tamanho

do soluto retido. Por este motivo as membranas de OI devem ser mais fechadas apresentando, portanto, uma maior resistência a permeação. Por este motivo pressão mais elevadas do que as utilizadas em UF são necessárias nos processos de OI. Na verdade as membranas de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas usadas em MF e UF e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases. O nome Osmose Inversa se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado é no sentido contrário do fluxo osmótico normal.

### **Osmose, Equilíbrio Osmótico e Osmose Inversa**

Quando uma solução de um determinado soluto é separada do solvente puro ou de uma solução de menor concentração, através de uma membrana semi permeável (membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto), haverá um fluxo de solvente no sentido solvente puro→solução ou solução diluída→solução concentrada (ver Figura 5a). Isso ocorre pois a presença do soluto ocasiona uma queda no potencial químico do solvente na solução, provocando um gradiente de potencial química entre os dois lados da membrana.

O fluxo de solvente continua neste mesmo sentido até que o equilíbrio seja estabelecido. Em se tratando de solvente puro, este equilíbrio jamais pode ser atingido por igualdade de concentração uma vez que a membrana é considerada impermeável ao soluto. Em qualquer caso, no entanto, a medida que o solvente passa para a solução aumenta a pressão na membrana, no lado da solução. Como o potencial químico também é função da pressão (aumenta com o aumento da pressão), pode-se chegar a uma situação onde a queda do potencial químico do solvente, devido a presença do soluto é equivalente ao aumento de potencial químico devido ao aumento de pressão do sistema. Nesta situação não haverá mais força motriz para o transporte preferencial do solvente no sentido solvente puro→solução ou solução diluída→solução concentrada. Diz-se, então, que o equilíbrio osmótico foi atingido e, a diferença de pressão entre os dois lados da membrana, necessária para tanto, é definida como sendo a diferença de pressão osmótica,  $\Delta\pi$ , (ver figura 5b), entre as duas soluções. Caso haja solvente puro em um dos lados da membrana a diferença de pressão representará a pressão osmótica da solução.

Ao se aplicar pelo lado da solução mais concentrada uma diferença de pressão entre as duas soluções,  $\Delta P > \Delta\pi$ , o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente na solução mais diluída. A consequência é uma inversão no sentido do fluxo osmótico, ou seja, o solvente escoar do lado da solução concentrada para o lado do solvente puro (ver Figura 5c).

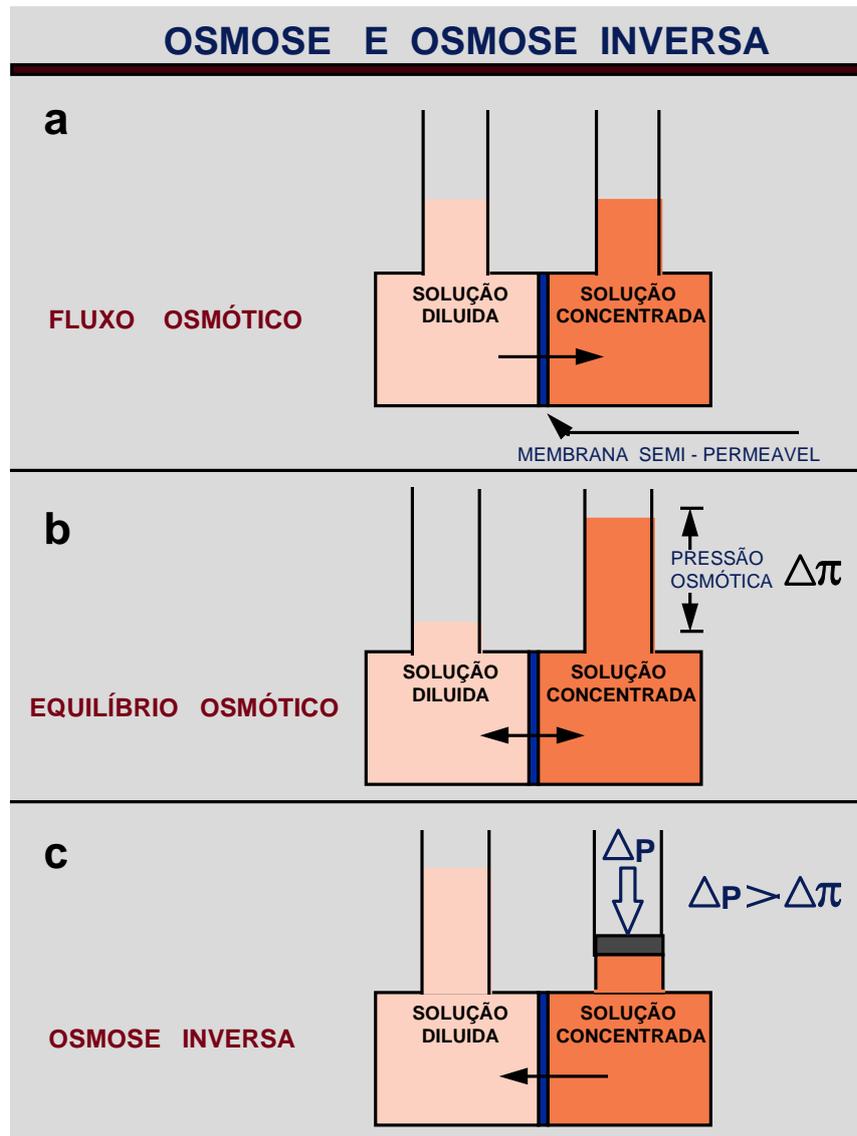


Figura 5 - O Processo de Osmose e a Osmose Inversa

O potencial químico é uma função da concentração, temperatura e pressão, ou seja:  $\mu_i = \mu_i(T, P, x_i)$ . Por outro lado, o potencial químico de um componente numa solução é expresso por:  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i)$ , onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico do solvente puro na temperatura do sistema e  $a_i$  a atividade do componente  $i$  na solução.

Se o componente  $i$  for o solvente, no equilíbrio osmótico tem-se:

$$\mu_{i,1}(T, P_1, x_{i,1}) = \mu_{i,2}(T, P_2, x_{i,2})$$

onde os índices 1 e 2 representam cada um dos lados da membrana. Para um sistema isotérmico tem-se:

$$P_1 - P_2 = \Delta\pi = -\frac{RT}{V_i} \ln\left(\frac{a_{i,1}}{a_{i,2}}\right)$$

No caso particular de soluções diluídas a seguinte aproximação pode se efetuada:

$\ln a_i \cong (1 - x_i) \cong -x_i$ , ou seja:  $\pi_i = c_i RT$ , conhecida como equação de van't Hoff.

A equação de van't Hoff descreve bem o comportamento de soluções sem dissociação (componentes orgânicos). Para sais, ácidos e bases, foi introduzida uma constante empírica  $\beta$  e a pressão osmótica passa a ser expressa por:

$$\pi_i = \beta \cdot c_i RT, \text{ onde}$$

$\beta = 1 + (\nu - 1)\alpha$ , para eletrólitos fracos (Arrhenius), sendo  $\nu$ , o grau de dissociação e  $\alpha$ , o coeficiente estequiométrico.

Eletrólitos fortes sempre dissociam completamente, a interação entre os íons leva a que  $\beta$  fique menor. Desta forma introduz-se um coeficiente  $f_0$ , tal que  $\beta = f_0 \cdot \nu$

Soluções com solutos de alto PM apresentam desvios em relação ao comportamento ideal, mesmo mesmo em diluições elevadas. Nestes casos utiliza-se, normalmente, expressões do tipo:

$$\pi_i = B_1 \cdot c_i + B_2 \cdot c_i^2 + B_3 \cdot c_i^3$$

onde os coeficientes  $B_j$  são determinados experimentalmente.

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa e, portanto, depende do número de íons, moléculas ou partículas presentes na solução. Assim, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de soluções de solutos de baixo peso molecular será muito maior do que as de soluções de macromoléculas ou de suspensões. Por esta razão as pressões de operação em osmose inversa são bastante elevadas, ou seja, na ordem de dezenas de Bar. No caso da ultrafiltração o fenômeno osmótico também ocorre. Neste caso, porém, os solutos são de peso molecular mais elevados ( macromoléculas ) e a pressão osmótica a vencer é bem menor, quando não desprezível. A Tabela 3 apresenta o valor da pressão osmótica para três casos distintos. Os valores foram calculados com base na equação de van't Hoff.

Tabela 2.2-Exemplos de cálculo de Pressão Osmótica de algumas soluções aquosas.

<b>Exemplo</b>	<b>Pressão Osmótica, <math>\pi</math>, (Bar)</b>
Solução contendo 3%, em peso, de NaCl (M=58,45)	25,4
Solução contendo 3%, em peso, de Albumina ( M = 65.000 )	0,01
Suspensão contendo 30g/l de um sólido (partículas de 1ng = 10 <sup>-9</sup> g )	10 <sup>-12</sup>

Assim, no caso particular da dessalinização da água do mar ( concentração de Na Cl em torno de 3%), a primeira grande aplicação da osmose inversa, é necessário se aplicar no compartimento onde se encontra a água da mar uma pressão superior a

25,4 bar. Pressões inferiores não irão produzir uma gota sequer de permeado (água dessalinizada).

Na Figura 6 são apresentadas algumas das principais características do processo de osmose inversa.

### **2.5.1. Aplicações da Osmose Inversa**

O desenvolvimento, relativamente, recente de novas gerações de membranas, resistentes à ampla faixa de pH, altas temperaturas, e à presença de produtos cáusticos, além de fluxos permeados mais elevados, ampliou o campo de aplicação do osmose inversa. Assim, em adição sua aplicação tradicional na dessalinização de águas salobras e do mar, a OI tem sido utilizada no tratamento de águas, na produção de água ultrapura, na tratamento de águas duras, na indústria alimentícia e em muitas outras aplicações. A OI pode também ser usada em combinação com a ultrafiltração, pervaporação, destilação e outros processos clássicos de separação, nos chamados processos híbridos de separação, mais eficientes do que cada uma dessas técnicas isoladamente.

Em adição as membranas tradicionais de Osmose Inversa, tem-se hoje as membranas de Nanofiltração (NF). Mais abertas e, portanto, com baixa rejeição ao sal, mas com fluxo permeado elevado, e podendo ser operada em pressões mais baixas, a NF vem sendo utilizada num número crescente de aplicações.

- **Dessalinização de Água do Mar e Águas Salobras**

A dessalinização de águas para se produzir água potável é, sem dúvida a grande aplicação da OI. Este processo vem sendo utilizado, com sucesso, nas duas últimas décadas, em todo mundo. Levantamento recente revela que os processos de OI representam cerca de 24% dos 11,5 bilhões de m<sup>3</sup>/dia de água potável produzida no mundo por todos os processos de dessalinização. As capacidades das plantas instaladas variam de 2.300 a 57.000 m<sup>3</sup>/dia de água potável produzida, ambas instaladas na Arábia Saudita. Competem com a OI, a evaporação por "flash" multiestágio (MSF), a compressão de vapor (VC), a destilação multiestágio (MED), a evaporação solar, o processo de congelamento e a eletrodialise. As vantagens da OI incluem o baixo consumo energético, custos de capital e de operação relativamente baixos, necessidade de pequenas espaços e facilidades na construção, operação e manutenção, devido a natureza modular do processo.

Um fluxograma típico de um processo de dessalinização de água por OI é apresentado na Figura 7. Deve ser salientado a necessidade de pré tratamentos e diversas natureza, dependendo da origem da água. Além disso, como o não permeado ( concentrada em sal ) deixa a unidade de OI sob pressão, é necessário uma etapa de recuperação desta energia, sem a qual o processo torna-se economicamente inviável.

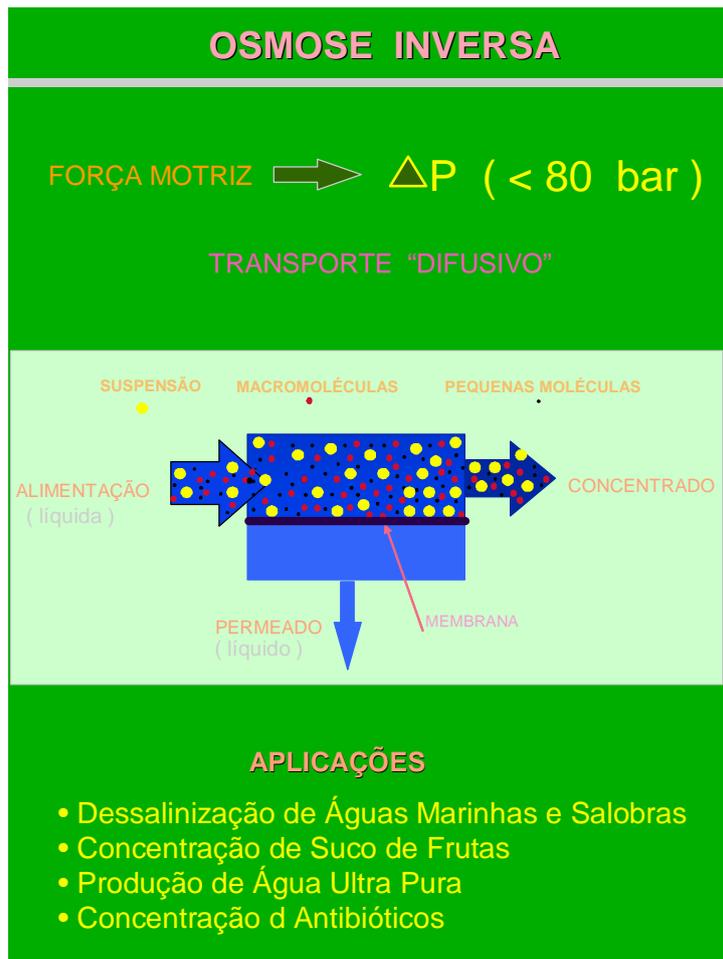


Figura 6 - Características Básicas da Osmose Inversa

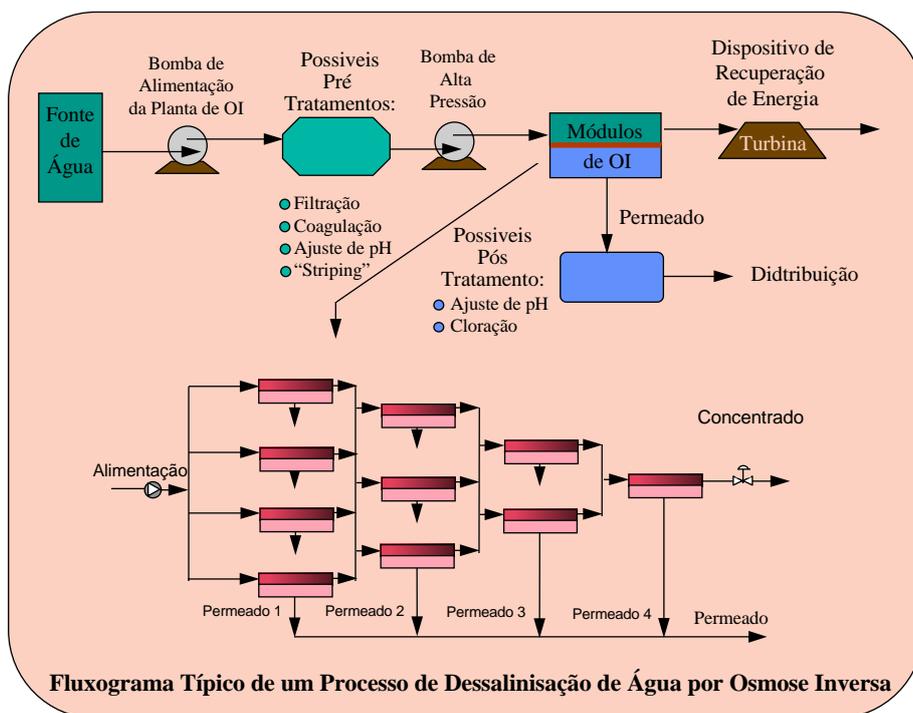


Figura 7 - Fluxograma Típico de um Processo de Dessalinização de Água por OI

- **Aplicações na indústria de Alimentos**

A Tabela 4 apresenta um resumo das principais aplicações da Osmose Inversa na indústria de alimentos

Tabela 4 - Aplicações da Osmose Inversa na Indústria de Alimentos\*

<b>Tipo de Separação</b>	<b>Exemplo</b>
<b>Tratamento de Água</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pré Tratamento de água de caldeira</li> <li>• Reciclo de águas de processo</li> <li>• Tratamento de águas duras</li> </ul>
<b>Recuperação de Produtos e Insumos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recuperação de açúcares e ácidos de águas de lavagem de frutas</li> <li>• Recuperação de insumos cáusticos utilizados para retirar a pele de frutas.</li> </ul>
<b>Concentração</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de sucos ( tomate, laranja, maçã e uva).</li> <li>• Concentração e leite e de soro de queijo.</li> </ul>
<b>Fracionamento</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Clarificação de suco de frutas.</li> <li>• Recuperação de aromas, fragrâncias, pectinas e proteínas.</li> <li>• Remoção do limoneno do suco de laranja.</li> <li>• Remoção de álcool do vinho</li> </ul>

\* Membrane Handbook, W. S. Winston Ho e K. K. Sirkar,1992.

**Nota Bibliográfica:**

O conteúdo desta apostila foi extraído do curso de Porcessos de Separação por membranas, ministrado pelos Prof. Cláudio Habert, Ronaldo Nóbrega e Cristiano Borges, da COPPE/UFRJ.