

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Avaliação do Desempenho de Membranas Cerâmicas Tubulares para Pós-Tratamento de Água Potável

Autora: Caroline de Barros Duarte

Orientadoras: Prof.^a Isabel Cristina Tessaro

Prof.^a Dr.^a Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre, maio de 2022

Autora: Caroline de Barros Duarte

Avaliação do Desempenho de Membranas Cerâmicas Tubulares para Pós-Tratamento de Água Potável

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Drª Janice Adamski

Porto Alegre

2022

ii

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a Deus, autor e mestre da minha vida, por mais esta realização.

Agradeço aos meus pais, Helena e Cid, e a minha irmã, Ananda, que sempre foram os meus maiores incentivadores e apoiadores, sem eles não teria chegado até aqui.

Agradeço ao meu noivo, que foi essencial para a conclusão desse trabalho, me motivando e não me deixando desistir.

Agradeço as minhas orientadoras, as professoras Isabel e Liliane, por todo o apoio que me deram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pelas análises de TOC realizadas.

Agradeço aos colegas do LASEM que me prestaram grande ajuda na realização dos experimentos.

RESUMO

Com a deterioração dos mananciais de abastecimento de água somada à complexificação dos poluentes, os tratamentos convencionais de água se tornaram insuficientes para remoção desses novos contaminantes, a fim de garantir água de qualidade para o abastecimento da população. Além disso, compostos orgânicos remanescentes após as etapas de floculação e decantação reagem com o cloro adicionado na etapa de desinfecção criando subprodutos halogenados que podem ser nocivos à saúde. Os processos de separação por membranas surgem como uma alternativa de tratamento complementar por apresentar atrativos como alta capacidade de remoção de matéria orgânica e microrganismos e apresentar baixo custo operacional. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de diferentes membranas cerâmicas tubulares, à base de alumina, preparadas pela técnica centrifugal casting, para a redução de matéria orgânica presente na água para uso doméstico. A água foi coletada após as etapas de decantação ou de filtração na Estação de Tratamento de Água Moinhos de Vento na cidade de Porto Alegre. Foram selecionadas 4 membranas com diferentes condições de preparação, tais como velocidade de rotação, concentração de alumina na suspensão e o pH da suspensão. As membranas A e C foram preparadas a 4000 rpm e pH 8, a membrana A com 50% (m/m) de alumina e a C com 60% (m/m). As membranas B e D foram preparadas a 8000 rpm, sendo a membrana B com 40% (m/m) de alumina e pH 8 e a D 60% (m/m) de alumina e pH 9,5. Para a avaliação das membranas foram feitos testes de TOC, turbidez, condutividade elétrica, pH, permeância hidráulica e avaliação da tendência ao fouling. Verificou-se que a membrana C é a mais adequada para a remoção dos compostos orgânicos remanescentes, visto que apresentou uma retenção de 45,6 % enquadrando o TOC para abaixo do limite recomendado (2 ppm). Porém, para obter valores maiores de retenção, membranas de ultrafiltração com poros menores ou de nanofiltração devem ser avaliadas.

Palavras-chave: membranas cerâmicas, centrifugal casting, alumina, matéria orgânica.

ABSTRACT

With the deterioration of water supply sources added to the complexification of pollutants, conventional water treatments have become insufficient to remove these new contaminants, in order to guarantee quality water to supply the population. In addition, organic compounds remaining after the flocculation and decanting steps react with the chlorine added in the disinfection step, creating halogenated by-products that can be harmful to human health. Membrane separation processes has been emerging as an alternative for complementary treatment because it presents attractions such as high capacity of removal of organic matter and microorganisms and low operational cost. This work seeks to evaluate the performance of different tubular ceramic membranes, based on alumina, prepared by the centrifugal casting technique, in the reduction of organic matter present in water for domestic use. The water was collected after the decanting or filtration stages at the Moinhos de Vento Water Treatment Station in the city of Porto Alegre. Four membranes were selected with different preparation conditions, such as rotation speed, alumina concentration in the suspension and the pH of the suspension. Membranes A and C were prepared at 4000 rpm and pH 8, membrane A with 50% (w/w) alumina and membrane C with 60% (w/w). Membranes B and D were prepared at 8000 rpm, membrane B with 40% (w/w) of alumina and pH 8 and membrane D with 60% (w/w) of alumina and pH 9.5. To evaluate the membranes, TOC tests, turbidity, electrical conductivity, pH, hydraulic permeance and evaluation of the fouling tendency were performed. It was found that membrane C is the most suitable for the removal of remaining organic compounds, since it showed a retention of 45.6%, placing the TOC below the recommended limit (2 ppm). However, to obtain higher retention values, ultrafiltration membranes with smaller pores or nanofiltration should be evaluated.

Keywords: ceramics mambranes, centrifugal casting, alumina, organic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas de um Estação de Tratamento de Água para uso doméstico.	4
Figura 2: Representação esquemática da seção transversal de membranas com diferentes morfologias	7
Figura 3: Tamanho de partículas em comparação com o tamanho dos poros das membran que têm por força motriz o gradiente de pressão.	as 8
Figura 4: Retenção das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmos inversa.	se 10
Figura 5: Configurações de operação: filtragem transversal e filtragem tangencial.	10
Figura 6: Principais técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos.	12
Figura 7: Etapas para a formação do tubo cerâmico pela técnica de <i>centrifugal casting:</i> dispersão da suspensão no molde, rotação, secagem e sinterização.	12
Figura 8: Esquema do modo de operação reciclo total.	13
Figura 9: Esquema do modo de operação em batelada.	14
Figura 10: Esquema da formação da camada polarizada	15
Figura 11: Representação esquemática de <i>fouling</i> interno e superficial em uma membrana de ultrafiltração) 16
Figura 12: Fotografias das membranas tubulares A, B, C e D	18
Figura 13: Indicação dos pontos de retirada de água na ETA-Moinhos de Vento do Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) em Porto Alegre.	19
Figura 14: Fluxograma simplificado da unidade de filtração com membranas, com módulo tubular.	20
Figura 15: Micrografia da seção transversal das membranas preparadas com velocidades c rotação de 4000 e de 8000 rpm., concentrações de 40 %, 50 % e 60 % de alumina e pH 8. Ampliação de 50 x.	ງe 25
Figura 16: Micrografias da superfície externa (13.a), da superfície interna (13.b) com ampliação de 100 x e seção transversal (13.c) ampliado 50 x para a membranas sinterizada 1100°C com 60% (m/m) de alumina, rotação de 8000 rpm e pH 9,5.	аа 26
Figura 17: Micrografias da superfície interna das membranas preparadas com velocidades rotação de 4000 e 8000 rpm, com concentração de 40 % (m/m), 50 % (m/m) e 60 % (m/m) de alumina e pH 8,0. Ampliação de 100x	de) 26
Figura 18: Fotografia da seção transversal das membranas tubulares A, B, C e D com indicação da espessura.	27
Figura 19: Permeância hidráulica da membrana A (50 %, 4000 rpm) antes (R²=0,9963) e ar (R²=0,9958) tratamento da água filtrada.	pós 28

Figura 20: Permeância hidráulica da membrana B (40 %, 8000 rpm) antes (R²=0,9984) e após (R²=0,9995) tratamento da água filtrada. 29

Figura 21: Permeância hidráulica da membrana C (60 %, 4000 rpm) antes (R²=0,9923) e após (R²=0,9983) tratamento da água filtrada. 29

Figura 22: Permeância hidráulica da membrana D (60 %, 8000 rpm) antes (R²=0,9994) e após (R²=0,9983) tratamento da água filtrada. 30

Lista de Tabelas

5
3
1
2
3
4
4
5
C
1

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PSM	Processos de Separação por Membranas
ETA	Estação de Tratamento de Água
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgotos
THM	Trialometanos
тос	Carbono orgânico total
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
D	Diálise
ΟΙ	Osmose inversa
PV	Pervaporação
PG	Permeação de gases
ED	Eletrodiálise
MI	Membranas inorgânicas
MMC	Massa molar de corte
J	Fluxo de permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)
Lp	Permeabilidade (L.m ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
е	Espessura da membrana (m)
ΔΡ	Pressão transmembrana (bar)
К	Permeância hidráulica (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
R _{obs}	Retenção observada
C _p	Concentração de um componente na corrente de permeado
C _b	Concentração de um componente na corrente de alimentação

AC	Água clarificada
AF	Água filtrada
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
LASEM	Laboratório de Processos de Separação por Membranas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

х

SUMÁRIO

1	Introdu	ıção		1
2	2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica			3
	2.1	nto de água para uso doméstico	3	
	2.2	Processo	os de Separação por Membranas	6
	2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.3	Membra	Classificação das membranas Processos em que a força motriz é o gradiente de pressão Configurações de escoamento anas Cerâmicas	6 8 10 11
	2.3.1 2.4	Modos d	Técnicas de preparo de membranas cerâmicas le Operação e Parâmetros Operacionais	11 13
	2.4.1 2.4.2 2.4.3 2.5 Domés	Uso de F tico	Modos de operação Parâmetros operacionais Polarização por concentração e fouling Processos de Separação com Membranas no Tratamento de Ág	13 14 15 ua para Uso 17
3	Materi	ais e Mét	codos	18
	3.1	Membra	inas Cerâmicas	18
	3.2	Água de	Alimentação	19
	3.3	Equipar	nento	20
	3.4	Metodo	logia Experimental	20
	3.4.1 3.4.2 3.5	Método	Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica Pós-tratamento da água s Analíticos	20 21 21
4	Resulta	ados e Di	scussão	22
	4.1	Pós-trat	amento da Água	22
	4.1.1 4.1.2 4.2	Fluxo de	Membrana C Membranas A, B e D permeado e permeabilidade hidráulica	22 23 28
5	Conclu	sões e Su	igestões para Trabalhos Futuros	32
RE	FERÊNC	CIAS		33

1 Introdução

Com a deterioração da qualidade da água dos mananciais de abastecimento somada à complexificação dos poluentes, os tratamentos convencionais se tornaram insuficientes para garantir água de qualidade para o abastecimento da população. Compostos químicos sintéticos, tais como cosméticos, fármacos, solventes, pesticidas e agentes plastificantes são exemplos de poluentes presentes nos mananciais. Um dos problemas que surgiram são os subprodutos formados na etapa da desinfecção. Os componentes orgânicos que não foram eliminados nas etapas de floculação e decantação reagem com o cloro formando subprodutos halogenados que podem ser nocivos à saúde.

Com isso, vê-se a necessidade de tratamentos complementares da água para uso doméstico a fim de garantir água de qualidade, dentro dos padrões de potabilidade. Os processos de separação por membranas surgem como uma alternativa de tratamento avançado.

Os processos de separação por membranas (PSM) vêm ganhando espaço nas indústrias, sendo usados, por exemplo, no tratamento de efluentes e no tratamento de água. Esse avanço se deve à eficiência desses processos na remoção de microrganismos e turbidez, por ser uma tecnologia limpa e relativamente econômica se comparada a tecnologias alternativas. Algumas estações de tratamento de água (ETAs) já fazem uso dessa tecnologia, como é o caso da ETA Belém Novo do Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre, que conta com uma estação de tratamento 100 % automatizada de ultrafiltração para o tratamento da água.

Porém, essa tecnologia é relativamente nova em termos de aplicação industrial. Apesar de ser conhecida e desenvolvida desde o século XVIII, somente nos anos 1960 os PSM começaram a ser utilizados em escala industrial. Logo, é uma tecnologia ainda em desenvolvimento, mas que possui muito potencial nas mais diversas aplicações.

As membranas podem ser fabricadas a partir de diversos materiais; as mais usadas comercialmente são as membranas poliméricas por apresentarem menor custo de produção. Mas as membranas preparadas a partir de materiais inorgânicos vêm ganhando espaço por apresentarem diversas vantagens. Dentre elas podem-se citar as membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, que possuem vantagens como alta resistência a solventes e estabilidade térmica.

Esse trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho de diferentes membranas cerâmicas, à base de alumina, preparadas pela técnica de *centrifugal casting*, para a redução de matéria orgânica presente na água para consumo doméstico. Essa água foi coletada após a etapa de filtração na Estação de Tratamento de Água da cidade de Porto Alegre-RS.

A partir do objetivo geral os seguintes objetivos específicos foram delineados:

 selecionar as membranas cerâmicas à base de alumina em função das condições de preparação;

- determinar a retenção das membranas selecionadas para redução de carbono orgânico total através de experimentos com água filtrada da ETA;
- relacionar os resultados obtidos com as condições de preparo das membranas selecionadas: concentração de alumina na dispersão e velocidade de rotação do processo de *centrifugal casting*;
- avaliar a tendência ao *fouling* das membranas selecionadas através da determinação da permeabilidade hidráulica das membranas antes e após os experimentos de filtração com a água da ETA.

2 Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão abordados os fundamentos teóricos necessários para a compreensão do trabalho. Inicialmente, serão apresentadas noções sobre o tratamento de água para consumo humano, salientando a necessidade de tratamentos avançados para se obter água de qualidade adequada. Em seguida, os conceitos gerais sobre os processos de separação por membranas (PSM), com ênfase para as membranas cerâmicas e o uso de membranas no tratamento de águas para consumo humano.

2.1 Tratamento de água para uso doméstico

O saneamento básico – definido como o conjunto de serviços, infraestrutura e instalações operacionais de abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza urbana, drenagem urbana, manejos de resíduos sólidos e de águas pluviais – é um direito assegurado pela Constituição Brasileira de 1988 e pela Lei nº. 11.445/2007.

Para garantir o acesso à água potável, conforme a Constituição, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) são as instalações que fazem o tratamento da água que será distribuída à população. As ETAs captam a água bruta de mananciais de abastecimento – fontes de água doce superficiais ou subterrâneas – transformando-as em água potável. Esse tratamento ocorre por meio de processos físicos e químicos. De modo geral, as etapas das ETAs são: captação, floculação, decantação, filtração, desinfecção ou cloração, alcalinização, fluoretação e distribuição. Na Figura 1 está ilustrado o processo de tratamento de água de modo simplificado.

A água bruta captada do manancial de abastecimento, após passar por um gradeamento que retém sólidos de maior volume, passa pelo processo de floculação onde recebe um coagulante primário – como sulfato de alumínio – que possibilita a união das partículas sólidas em suspensão na água formando flocos. Na etapa da decantação, esses flocos formados adquirem peso e se depositam no fundo do decantador obtendo, assim, água clarificada. Na etapa da filtração, a água clarificada passa por filtros compostos por camadas de antracito, areia e pedras de diversos tamanhos que são responsáveis por reter os flocos e impurezas de pequeno tamanho que não decantaram na etapa anterior. Após a filtração, a água filtrada passa pelos processos de desinfecção – em que ocorre a adição do cloro para eliminação de micro-organismos patogênicos –, alcalinização – onde agentes alcalinizantes são adicionados à água para correção do pH – e fluoretação – em que ocorre a adição do flúor para reduzir a incidência de cárie dentária. Após todos os processos, a água tratada é armazenada em reservatório e distribuída para a população.



Figura 1: Fluxograma simplificado das etapas de um Estação de Tratamento de Água para uso doméstico.

Fonte: http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?reg=2&p_secao=172

As ETAs foram projetadas em uma época em que os mananciais de captação de água não se encontravam tão deteriorados como nos dias atuais. A qualidade da água captada nos mananciais vem se deteriorando ao longo dos anos, não só pelo aumento do despejo de poluentes, devido ao desenvolvimento urbano e industrial, mas também pela complexificação desses poluentes. Dentre estes podem se citar produtos farmacêuticos, cosméticos, pesticidas, solventes entre outros, que além de serem tóxicos à saúde humana, também podem interferir no seu sistema hormonal.

Com esse aumento de complexidade, os processos convencionais utilizados pelas ETAs se tornaram insuficientes para remover a nova gama de contaminantes da água. Com isso em vista, tratamentos avançados (complementares) são necessários para assegurar que a água atinja os parâmetros de potabilidade definidos pela PORTARIA GM/MS № 888 DE 4 DE MAIO DE 2021, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Na Tabela 1 estão apresentados alguns desses parâmetros.

A turbidez expressa a transparência de um líquido a partir da medida da dispersão e absorção de luz pelas partículas em suspensão – químicas e biológicas – que podem servir de abrigo para microrganismos patogênicos. Uma alta turbidez na água filtrada pode indicar que os microrganismos patogênicos, como *Giardia* e *Cryptosporidium*, não foram devidamente removidos, além de comprometerem a etapa de desinfecção (WHO,2017). Por isso, os

padrões de turbidez no tratamento de água para consumo humano têm se tornado cada vez mais restritivos. No Brasil, o valor máximo permitido de turbidez é de 1,0 NTU para água filtrada por filtração lenta e de 0,5 NTU para água filtrada por filtração rápida.

Parâmetro	Padrão	Unidade
рН	6,0 – 9,5	-
Turbidez da água tratada	Máximo 5	NTU
Turbidez da água filtrada (filtração lenta)	Máximo 1	NTU
Turbidez da água filtrada (filtração rápida)*	Máximo 0,5	NTU
Cloro residual livre	Mínimo 0,2	mg/L
Cloro residual combinado	Mínimo 2	mg/L
Coliformes totais	Ausência em 100 mL	-

Tabela 1: Parâmetros de potabilidade definidos pela Portaria GM/MS Nº 888

* tratamento completo ou filtração direta

Para atender o padrão microbiológico definido pela referida Portaria, as ETAs precisam, necessariamente, submeter a água a um processo de desinfecção. A etapa de desinfecção tem por objetivo a inativação de microrganismos patogênicos remanescentes na água sendo o cloro o produto mais utilizado para esse fim, pois apresenta algumas vantagens, como não ser tóxico aos seres humanos e não conferir sabor e odor à água, quando em baixas concentrações, e apresentar custo razoável. Porém, o cloro residual livre reage com alguns compostos orgânicos naturais formando subprodutos halogenados indesejáveis (WHO, 2000).

Alguns dos principais grupos de subprodutos formados na desinfecção com cloro são os trialometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonitrilas e haletos cianogênicos, sendo os trialometeanos (THM) o grupo mais gerado. Muitos desses subprodutos possuem poder cancerígeno, mutagênico e teratogênico e alguns estudos sugerem um risco aumentado de câncer para pessoas expostas a eles (TOMINANGA; MIDIO, 1999; WHO, 1993; WHO, 1996).

Para reduzir a formação dos subprodutos, a melhor alternativa é a remoção dos compostos orgânicos presentes na água. Segundo Singer (2004), a desinfecção com cloro é mais eficiente quando o teor de carbono orgânico total (TOC) é menor do que 2ppm.

A redução do TOC, nas ETAs, ocorre na etapa de coagulação. Porém, muitos fatores interferem na eficiência dessa etapa – pH de coagulação, concentração de TOC, etc – e com o aumento da complexidade e de tipos de poluentes orgânicos presentes na água bruta captada de mananciais, a coagulação se torna insuficiente para manter o teor de TOC abaixo de 2 ppm. Uma alternativa para a redução desse teor é o uso de tratamentos avançados como os PSM.

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) vêm ganhando cada vez mais espaço nas indústrias como alternativa para o tratamento de água por possuírem diversos atrativos, tais como serem de fácil controle, compactos, consumir menos energia – visto que não há mudança de fase –, por sua alta capacidade de remoção de matéria orgânica e microorganismos e pela capacidade de redução da turbidez. Algumas ETAs já fazem uso de PSM como tratamento avançado para obtenção de água potável.

2.2 Processos de Separação por Membranas

6

Os PSM vêm sendo desenvolvidos desde o século XVIII, com a descoberta do fenômeno da osmose. No século XIX foi desenvolvida a primeira membrana sintética, preparada a partir de nitrato de celulose. Em 1877, a produção de uma membrana cerâmica, a partir da precipitação de ferrocianeto de cobre nos poros de uma porcelana, foi relatada por Pfeffer. Mas foi somente a partir dos anos 1960 que os PSM saíram da esfera dos laboratórios para se tornarem operações industriais. Isso ocorreu devido à disponibilidade de novos materiais e com o desenvolvimento da técnica de fabricação de membranas anisotrópicas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006)

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade, na indústria química, na área médica, passando pela biotecnologia, pelas indústrias alimentícia e farmacêutica e terminando no tratamento de águas industriais e municipais (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.2.1 Classificação das membranas

As membranas podem ser definidas como barreiras seletivas que separam duas fases, limitando parcial ou totalmente o transporte de um ou mais componentes. Essa separação pode ocorrer em processos de misturas líquidas ou gasosas. Quanto às membranas, elas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura. Em relação à sua natureza, elas se dividem em naturais e sintéticas, sendo essas últimas orgânicas (poliméricas e líquidas) ou inorgânicas (metálicas ou cerâmicas). No que tange à sua estrutura, as membranas podem ser porosas ou densas, simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas).

Classificação quanto à estrutura

As membranas isotrópicas possuem uma espessura entre 100 e 200 μ m e podem ser porosas (poros entre 2nm a 10 μ m) ou densas (poros < 2nm). As membranas porosas podem ser classificadas em microporosas (0,5 a 2 nm), em mesoporosas (2 a 50 nm) e em macroporosas (> 50 nm), segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). As membranas anisotrópicas são compostas por uma camada homogênea muito fina (com poros ou não) chamada de pele, entre 0,1 a 0,5 μ m, a qual é responsável pela seletividade da membrana, suportada por uma camada porosa com espessura entre 50 a 150 μ m, cuja principal função é dar resistência mecânica à pele. Quando essas duas camadas são compostas pelo mesmo material a membrana é do tipo anisotrópica integral, se preparada com materiais diferentes, é do tipo anisotrópica composta, como ilustrado na Figura 2. O desenvolvimento das membranas assimétricas compostas foi determinante para o avanço da aplicação industrial de processos de separação com membranas. Figura 2: Representação esquemática da seção transversal de membranas com diferentes morfologias



Membranas Isotrópicas (simétricas)

Fonte: adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário a existência de uma força motriz agindo sobre ela (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006), que pode ser o gradiente de potencial químico e/ou elétrico. O gradiente de potencial químico é dependente da temperatura, da pressão e da composição, porém, em processos à temperatura constante, o gradiente pode ser expresso em termos do gradiente de pressão ou do gradiente de concentração (ou pressão parcial). O transporte das espécies pode ocorrer pelos mecanismos de difusão e/ou convecção, a depender da morfologia da membrana e da força motriz aplicada ao processo de separação. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas a separação ocorre, majoritariamente, por exclusão de tamanho, de tal forma que partículas maiores do que o tamanho dos poros fiquem retidas; o transporte, nesses casos, pode se dar por convecção e/ou difusão. Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). Os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), em que a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, são de natureza convectiva. Em processos como a diálise (D), em que o fluxo de permeado é de natureza difusiva – onde ocorre a difusão dos componentes através dos poros da membrana – o gradiente de concentração das espécies atua como a força motriz do sistema.

As membranas densas, por outro lado, têm seu transporte pelo mecanismo sorção-difusão e o fluxo de permeado é de natureza (exclusivamente) difusiva. Nesse caso, a capacidade seletiva depende da afinidade dos componentes com o material da membrana e de sua difusão por ela. Como exemplo, tem-se a osmose inversa (OI), a pervaporação (PV) e a permeação de gases (PG). Os processos de NF e de D podem ter seu transporte por sorçãodifusão em alguns casos.

Há ainda processos em que a força motriz é dada pelo gradiente de potencial elétrico; é o caso da eletrodiálise (ED). Para que ocorra, ao menos uma das espécies presentes precisa apresentar carga elétrica, e o mecanismo de transporte é denominado exclusão de Donnan.

Classificação quanto à natureza

As membranas sintéticas podem ser de material orgânico ou inorgânico. As de material orgânico são, em geral, sintetizadas a partir de material polimérico, sendo os mais comuns: acetato de celulose, polissulfona, polipropileno, poliamida e poliacrilonitrila.

As membranas inorgânicas (MI) começaram a disputar mercado com a membranas poliméricas nos últimos anos por apresentarem vantagens como uma maior vida útil e facilidade de limpeza. Além disso, os materiais inorgânicos possuem uma maior resistência mecânica, química e térmica – operando em intervalos grandes de pH e temperatura e suportando pressões elevadas. As membranas inorgânicas apresentam potencial para serem utilizadas em diversos processos, tais como, separação de gases, purificação de água e recuperação de CO₂ a partir do gás natural (LI et al., 2015).

As MI possuem algumas limitações, como alto custo de preparação, baixa densidade de empacotamento – que é a relação entre a área da membrana e o volume do módulo –, dificuldade em alcançar altas seletividades, de modo especial as membranas de MF, e também há uma limitação na produção de módulos que apresentem uma boa vedação para operações que ocorrem à altas temperaturas (ULBRICHT; SUSANTO, 2011).

Dentre as MI destacam-se as cerâmicas, que vêm sendo utilizadas em processos de ultra e microfiltração em que resistência ao solvente e estabilidade térmica são necessárias; as metálicas, de modo especial as de paládio, estão sendo consideradas para separação de hidrogênio em misturas gasosas (BAKER, 2004). Também se destacam as membranas de carbono, utilizadas em processos de separação de gases, devido à elevada seletividade, permeabilidade, resistência ao calor e estabilidade em operações corrosivas (KYOTANI, 2000).

Quanto à sua preparação, de modo geral, as MI são preparadas através do processo de calcinação, seguido de sinterização, e revestidas usando deposição de vapor químico, processo sol-gel ou métodos hidrotérmicos (GITIS; ROTHENBERG, 2016).

2.2.2 Processos em que a força motriz é o gradiente de pressão

Os processos em que a força motriz é o gradiente de pressão – MF, UF, NF e OI – são o foco deste trabalho, de modo especial os de micro e ultrafiltração. Esses processos se diferenciam pelo tamanho dos poros das membranas e, como consequência, pela diferença de pressão de operação necessária para que ocorra a separação, pois, para poros menores, maior será a retenção e maior a pressão necessária. Na Figura 3 está relacionada a faixa de tamanho dos poros das membranas com o tamanho de algumas partículas.

As membranas de MF são porosas e possuem diâmetro médio de poros na faixa de 0,1 a 10 µm e são utilizadas para reter partículas em suspensão, sendo capazes de reter bactérias e protozoários. A pressão aplicada é de 0,1 a 2 bar (MULDER, 1996).



Fonte: adaptado de BAKER (2004).

As membranas de UF também são porosas, com poros na faixa de 1 a 100 nm, porém, em comparação às membranas de MF, possuem uma estrutura mais assimétrica. Sua classificação se dá pela massa molar de corte (MMC), que consiste na massa molar daquelas moléculas que ficam 90% retidas na membrana. São capazes de reter vírus, coloides e macromoléculas (massa molar > 2kDa). A diferença de pressão requerida nesses processos varia na faixa de 1 a 10 bar.

No processo de NF, as membranas podem ser densas ou porosas. Quando porosas se assemelham às de UF, tendo sua classificação pela MMC e são capazes de reter moléculas com massa molar inferior a 2kDa. Quando densas, se assemelham às membranas de OI e são caracterizadas pela retenção de íons multivalentes. A diferença de pressão aplicada é de 5 a 20 bar.

As membranas de OI são densas (poros menores do que 2nm) e sua classificação se dá pela retenção de íons monovalentes, podendo variar de 95 a 99,5%. Dentre suas aplicações a principal é a desmineralização da água. A diferença de pressão aplicada é bem mais alta do que as dos outros processos, variando de 10 a 100 bar (MULDER, 1996; BAKER, 2004).

Na Figura 4 está ilustrado a retenção das membranas para os processos que utilizam a pressão como força motriz em função dos diferentes tamanhos de solutos a serem retidos, com indicação do aumento da força motriz (gradiente de pressão) à medida que as membranas se tornam mais fechadas (diminuição do tamanho dos poros).



Figura 4: Retenção das membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

Fonte: <u>https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Processos-de-filtracao-por-membrana-e-as-</u> respectivas-especies-que-sao-retidas-em_fig10_329923638

2.2.3 Configurações de escoamento

Os PSM podem ser operados de duas maneiras, conforme ilustrado na Figura 5, com configuração transversal (*dead-end*) – onde a alimentação escoa perpendicularmente à membrana – ou com configuração tangencial (*crossflow*) – em que a alimentação escoa paralelamente à membrana.

Figura 5: Configurações de operação: filtragem transversal e filtragem tangencial.



Fonte: FARIA (2011)

Na configuração transversal, em que a direção da alimentação é perpendicular à membrana, há a formação de uma torta na superfície da membrana que ocasiona um aumento na resistência do meio filtrante, diminuindo, assim, o fluxo permeado. Na configuração tangencial, em que a alimentação escoa paralelamente à membrana, há a formação de duas correntes: o concentrado, com escoamento paralelo à superfície da membrana, e o permeado, com escoamento perpendicular à membrana. A configuração tangencial torna possível o arraste das substâncias que poderiam se depositar na superfície da membrana, diminuindo a formação da torta e garantindo uma vida útil maior para a membrana (MULDER, 1996).

2.3 Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas começaram a se popularizar nos anos 1970 por sua aplicação no tratamento de águas e efluentes e na separação de gases. No entanto, a primeira aplicação industrial relatada de membranas cerâmicas foi na separação dos isótopos de urânio U-238 e U-235 para fabricação de armas nucleares e combustíveis nas décadas de 1940 e 1950 (BUEKENHOUDT, 2008; GITIS; ROTHENBERG, 2016; MULDER, 1990). Atualmente, possuem uma larga aplicação por possuírem alguns atrativos, tais como resistência a altas temperaturas, resistência química, podendo operar em amplas faixas de pH.

As membranas cerâmicas são uma combinação de um metal com um não metal na forma de óxido, nitreto ou carbeto. As membranas cerâmicas comerciais são comumente produzidas por óxidos metálicos, de modo especial com o óxido de alumínio ou alumina (Al₂O₃) e o dióxido de silício ou sílica (SiO₂), mas também podem ser utilizados materiais como a zircônia, a titânia e as zeólitas.

A α -alumina (α -Al₂O₃) é o material mais utilizado na fabricação dessas membranas. Dentre as suas vantagens podem-se citar a alta resistência à abrasão e ao desgaste, estabilidade térmica e alto custo/benefício (GITIS; ROTHENBERG, 2016). Em relação às outras fases da alumina, a fase α é a que apresenta a maior estabilidade (SILVA; LIMA; RODRIGUES, 2016).

2.3.1 Técnicas de preparo de membranas cerâmicas

Existem diversas técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos como ilustrado na Figura 6. De modo geral, essas técnicas são realizadas em três etapas: (i) dispersão das partículas, (ii) a dispersão é colocada em um molde onde ocorre o empacotamento das partículas, (iii) tratamento térmico a altas temperaturas (LI, 2007). Nesse trabalho o foco será a técnica de *centrifugal casting*.

A técnica de *centrifugal casting* consiste na adição de um pó a um líquido, formando uma suspensão coloidal que é colocada em um molde cilíndrico e submetida à rotação em torno do seu eixo, promovendo a separação das fases e a formação do tubo devido à atuação da força centrífuga. Na etapa da rotação, as maiores partículas da suspensão são depositadas nas paredes do molde, seguidas das partículas menores, o que torna a superfície interna do tubo mais lisa e uniforme do que a externa. Em seguida, o sobrenadante é descartado e o tubo passa pelo processo de secagem e é retirado do molde, sendo denominado corpo verde. Por fim, esse tubo passa pelo processo de sinterização (NIJMEIJER et al., 1998). Na Figura 7 estão ilustradas as principais etapas da técnica de *centrifugal casting*.



Figura 6: Principais técnicas de preparação de membranas e suportes cerâmicos.

Fonte: adaptado de MONASH; PUGAZHENTHI; SARAVANAN (2013).







Algumas vantagens dessa técnica são a formação de tubos de alta qualidade com um empacotamento homogêneo de partículas e uma superfície interna lisa e densa, além do custo reduzido, se comparado a outras técnicas, por ser preparada em uma única etapa. Outra vantagem é a possibilidade de se obterem membranas simétricas ou assimétricas a partir da variação das características iniciais da suspensão coloidal e dos parâmetros do processo. BERTOTTO et al. (2019) concluíram que a temperatura de sinterização é um parâmetro fundamental para controlar as propriedades das membranas cerâmicas – morfologia, porosidade aparente e permeabilidade de gases –, e que pequenas alterações na temperatura têm grande impacto na densificação da membrana.

2.4 Modos de Operação e Parâmetros Operacionais

Nesta seção serão apresentados os principais modos de operação dos PSM e a definição de alguns parâmetros operacionais importantes para o entendimento do trabalho.

2.4.1 Modos de operação

Os principais modos de operação para os PSM são reciclo total, batelada e diafiltração.

No modo reciclo total, Figura 8, tanto o permeado quanto o concentrado retornam ao tanque de alimentação. Esse modo é utilizado para estabelecer as interações membrana-solução e para determinar as melhores condições de operação do sistema.

No modo batelada somente o concentrado retorna para o tanque de alimentação, o permeado é recolhido do sistema, como demonstrado na Figura 9.

No modo diafiltração há a adição de um solvente no tanque de alimentação, ou diretamente na corrente de alimentação, com o objetivo de purificar o concentrado ou aumentar a recuperação de um componente que sai na corrente de permeado. Essa operação pode ocorrer de forma contínua ou em batelada.



Figura 8: Esquema do modo de operação reciclo total.

Fonte: GHIGGI (2011)



Figura 9: Esquema do modo de operação em batelada.

Fonte: GHIGGI (2011)

2.4.2 Parâmetros operacionais

O fluxo de permeado e a seletividade são avaliados para determinar o desempenho e a eficiência dos PSM.

Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Para membranas porosas em que o gradiente de pressão atua como força motriz, é válida a Lei de Darcy, conforme a Equação (1):

$$J = L_P * \frac{\Delta P}{e} \tag{1}$$

sendo J o fluxo de permeado (L.m⁻².h⁻¹), L_p a permeabilidade (L.m⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹), ΔP a pressão transmembrana (bar) e *e* a espessura da membrana (m). A pressão transmembrana é a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão de corrente do permeado, que, geralmente, é a pressão atmosférica.

Quando o fluido utilizado é água, o coeficiente L_p é denominado permeabilidade hidráulica. Quando a espessura da membrana não está bem definida, utiliza-se a permeância hidráulica (K), que é expressa como a razão entre a permeabilidade hidráulica (L_p) e a espessura da membrana (e), como mostrado na Equação 2:

$$K = \frac{L_P}{e} \tag{2}$$

Logo, o fluxo de permeado (J) pode ser expresso pela Equação 3. A permeância hidráulica é o coeficiente angular da reta que representa o fluxo de permeado em função da pressão transmembrana.

$$J = K * \Delta P \tag{3}$$

Retenção

A retenção observada (R_{obs}) – fração retida pela membrana – pode ser medida pela razão entre a concentração de um componente na corrente de permeado (C_p) e de sua concentração na corrente de alimentação, (C_b), conforme a Equação 4.

$$R_{obs} = 1 - \frac{c_p}{c_b} \tag{4}$$

2.4.3 Polarização por concentração e fouling

A polarização por concentração é caracterizada pelo aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, independente da configuração do escoamento – tangencial ou frontal (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). É um fenômeno de camada limite inerente aos processos de transporte seletivo que promove uma resistência adicional ao transporte através da membrana e, consequentemente, uma redução no fluxo de permeado. Na Figura 10 está ilustrado o esquema da formação da camada polarizada.

A concentração por polarização é um fenômeno reversível e, em escala laboratorial, pode ser minimizado aumentando a velocidade de escoamento da alimentação. Porém, em escala industrial, além do controle da vazão de alimentação nos módulos, deve-se melhorar o *design* dos módulos de membrana (BAKER, 2004).

Outro fenômeno comum nos PSM, particularmente naqueles que utilizam membranas porosas, é o *fouling*. O *fouling* promove uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo – podendo levar horas ou mesmo dias para se estabilizar, quando se estabiliza – devido ao acúmulo de sólidos na superfície ou na matriz da membrana (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). Na Figura 11 está ilustrado o *fouling* em uma membrana de UF.



Figura 10: Esquema da formação da camada polarizada

Fonte: adaptado de CHEN et al. (2004)



Figura 11: Representação esquemática de fouling interno e superficial em uma membrana de ultrafiltração

Fonte: adaptado de BAKER (2004).

Dentre os diversos fenômenos que contribuem para o *fouling*, destacam-se: adsorção das moléculas de soluto na superfície ou na matriz da membrana devido a interações físicoquímicas com o material da membrana, entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão – podem ocorrer na superfície da membrana ou em seu interior – e formação de uma torta de filtração – formada pelo depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). Nas membranas de OI também pode ocorrer a precipitação de sais na superfície da membrana, fenômeno conhecido como *scale* (BAKER; 2004).

Os fenômenos que constituem o *fouling* são totais ou parcialmente irreversíveis, mas podem ser minimizados. Por se tratar de um fenômeno complexo, cada sistema requer um tratamento específico para a redução do *fouling*, entretanto algumas abordagens se destacam como o pré-tratamento adequado da alimentação, mudança nas propriedades das membranas, condições de processo e limpeza periódica e adequada do sistema (MULDER, 1994).

O percentual de *fouling* pode ser calculado comparando o coeficiente de permeância hidráulica da água antes e depois da filtração, através da Equação 5 apresentada a seguir (MÄNTTÄRI; VIITIKKO; NYSTRÖM, 2006).

$$\% fouling = \left[1 - \left(\frac{K_d}{K_a}\right)\right] * 100 \tag{5}$$

onde K_d e K_a são a permeância hidráulica depois e antes da filtração, respectivamente, ambos em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$.

2.5 Uso de Processos de Separação com Membranas no Tratamento de Água para Uso Doméstico

Os PSM vêm sendo cada vez mais utilizados para o tratamento de água por apresentarem várias vantagens, tais como, alta eficiência na remoção de matéria orgânica, baixo custo de operação, dentre outras já citadas. Por isso, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas para contornar as limitações desses sistemas e tornar os processos de tratamento de água mais eficientes.

Para a redução do efeito do *fouling* em PSM de baixa pressão (MF e UF) para tratamento de água potável, pré-tratamentos têm sido empregados nesses processos. Em um artigo de revisão, Huang, Schwab e Jacangelo (2009) analisaram a eficiência de diversos pré-tratamentos e seus impactos na redução do *fouling* – coagulação, adsorção em carvão ativado, pré-oxidação e pré-filtração – e concluíram que a coagulação apresenta os resultados mais promissores para esse fim.

Outra limitação encontrada para os PSM de baixa pressão é a dificuldade de remoção de contaminantes de baixo peso molecular. Zheng et al. (2018) desenvolveram um sistema de filtração por membrana cerâmica eletroquímica (ECMF) e testaram sua eficiência na remoção da p-cloroanilina (PCA). Os resultados obtidos mostraram que houve uma eficiente remoção de PCA nas águas contaminadas pelo sistema ECMF. Também foi analisado o custo energético do sistema e a conclusão foi que o sistema ECMF possui potencial para a purificação da água com boa relação custo-benefício.

O mercado global de membranas de UF tem crescido ao longo dos anos e a estimativa é que aumente de 0,95 bilhões de dólares em 2017 para 2,14 bilhões em 2023. Na aplicação ao tratamento de água, as membranas poliméricas dominam o mercado. Contudo, a aplicação da tecnologia de membranas cerâmicas vem crescendo rapidamente e espera-se que atinja uma taxa de crescimento anual de 12% (ASIF; ZHANG, 2021). Esse crescimento é devido a diversas vantagens que essas membranas apresentam em comparação com as poliméricas, como estabilidade química/térmica e baixa propensão à incrustação. Apesar do custo mais elevado, possuem um ciclo de vida muito maior do que as membranas poliméricas. Além disso, as membranas cerâmicas podem ser integradas com processos de oxidação avançados. Devido a essas vantagens, muitas ETAs utilizando essa tecnologia têm sido instaladas em países como Japão, Estados Unidos e Reino Unido (ASIF; ZHANG, 2021).

No Brasil, algumas ETAs já fazem uso de PSM, como é o caso da ETA Belém Novo de Porto Alegre, que conta com uma estação de tratamento compacta 100 % automatizada de ultrafiltração para o tratamento da água. Essa unidade foi projetada para ampliar o abastecimento de água na Zona Sul e possui uma capacidade de 300 L por segundo (DMAE, 2019).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo estão descritos os materiais e equipamentos utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, bem como a metodologia experimental aplicada para os testes de desempenho das membranas.

3.1 Membranas Cerâmicas

Foram selecionadas 4 membranas cerâmicas tubulares à base de alumina, preparadas no Laboratório de Processos de Separação por Membranas (LASEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com diferentes especificações para serem testadas. Todas as membranas foram preparadas com uma suspensão de alumina comercial (CT3000SG) e água destilada em diferentes concentrações, e foram sinterizadas a uma temperatura de 1100°C. Na Tabela 2 e na Figura 12 estão apresentadas as especificações e as fotografias das membranas selecionadas, respectivamente.

Estas membranas foram preparadas em um estudo de tese de doutorado (Bertotto, 2019) e foram escolhidas com diferentes condições de preparo para avaliar a influência do pH, da velocidade de rotação e da concentração mássica na retenção das membranas.

	Concentração	Rotação		Espessura
	(% mássico de	(rpm)	рН	(mm)
Membrana	alumina)			
А	50	4000	8	1,58
В	40	8000	8	1,03
С	60	4000	8	2,56
D	60	8000	9,5	2,38

Tabela 2: Especificações das membrana selecionadas

Figura 12: Fotografias das membranas tubulares A, B, C e D



Fonte: autora

3.2 Água de Alimentação

As amostras coletadas para o teste foram de água clarificada (AC) – após o processo de decantação – e água filtrada (AF) – após o processo de filtragem – na ETA Moinhos de Vento do Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) em Porto Alegre. Os pontos de coleta estão indicados na Figura 13.

Figura 13: Indicação dos pontos de retirada de água na ETA-Moinhos de Vento do Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) em Porto Alegre.



Fonte: adaptado http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?reg=2&p_secao=172

3.3 Equipamento

O sistema de filtração com membranas é composto de um módulo para membrana tubular, um tanque de alimentação com capacidade para 1 litro, uma bomba diafragma (SHURflo 8030-813-239), um medidor de vazão, dois manômetros para medidas de pressão e duas válvulas – uma para regular a vazão de concentrado e outra para a vazão de recirculação. Na Figura 14 está apresentado o fluxograma simplificado do sistema utilizado.

Figura 14: Fluxograma simplificado da unidade de filtração com membranas, com módulo tubular.



Legenda: (1) módulo para membrana tubular, (2) tanque de alimentação de 1,0 L, (3) bomba diafragma, (4) válvulas para controle da vazão das correntes de concentrado e de (5) recirculação, (6) dois manômetros para as medidas de pressão e (7) medidor de vazão.

Fonte: adaptado de BERTOTTO (2019)

3.4 Metodologia Experimental

Todos os experimentos foram realizados no modo batelada – com a corrente de concentrado retornando ao tanque de alimentação e a corrente de permeado sendo retirada no sistema.

3.4.1 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Para caracterizar as membranas quanto às suas permeabilidades hidráulicas, foram realizadas medidas dos fluxos de permeado, sob diferentes pressões, antes e após o experimento, utilizando água destilada. Para fazer a medida do fluxo de permeado cronometrou-se o tempo para permear 10 mL de água. As pressões utilizadas foram distintas para cada membrana assim como a quantidade de pontos medidos, uma vez que possuem diferentes especificações e também por limitações experimentais. Essas pressões estão apresentadas na Tabela 3.

Membrana	Pressão (bar)				
А	1,1	0,9	0,7	0,5	-
В	0,6	0,4	0,2	-	-
С	1,2	1,1	1	0,7	-
D	1,5	1,3	1,1	0,8	0,5

Tabela 3: Pressões utilizadas nas medidas de fluxo de permeado para determinação da permeância hidráulica.

3.4.2 Pós-tratamento da água

Para os testes de tratamento de água o primeiro passo foi a escolha da água a ser tratada, água clarificada (AC) ou água filtrada (AF). Para isso foram realizados testes com as duas qualidades de água utilizando a Membrana C. Para cada qualidade de água utilizou-se cerca de 3 litros, sendo que 1 litro é utilizado para a ambientação do sistema e aproximadamente 100 mL ocupa o volume morto do sistema. Foram coletadas amostras da água de alimentação e do permeado para os testes analíticos – pH, turbidez, TOC e condutividade elétrica. Depois da análise dos resultados, que serão discutidos no capítulo 4, a AF foi escolhida para ser utilizada nas demais membranas.

Os testes de desempenho das membranas A, B e D foram realizados da mesma maneira, utilizando aproximadamente 3 L de AF e recolhendo amostras da alimentação e do permeado. Foram realizadas as mesmas análises, sendo TOC a mais importante, para comparar a eficiência das membranas na remoção dos compostos orgânicos remanescentes na água filtrada.

3.5 Métodos Analíticos

Foram feitas análises de condutividade elétrica (Condutivímetro Digimed DM-32), pH (pHmetro Digimed DM20) e turbidez (Turbidímetro Policontrol AP2000), tanto na água de alimentação quanto no permeado para caracterização das amostras. As amostras também foram enviadas para a Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS para a obtenção das medidas do TOC (analisador Shimadzu TOC-V CSH - combustão catalítica a 680 °C e detector infravermelho não-dispersivo).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Na primeira seção são relatados os resultados obtidos nos testes de desempenho das membranas selecionadas e na segunda seção o desempenho hidráulico das mesmas.

4.1 Pós-tratamento da Água

4.1.1 Membrana C

Para a membrana C foram realizados testes com os dois tipos de água, AC e AF. A pressão de operação foi fixada em 0,8 bar e foram coletados cerca de 130 mL de permeado. Os testes de condutividade elétrica, turbidez, pH e TOC foram realizados na água de alimentação e no permeado. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das análises realizadas.

Membrana C		Água de alimentação	Permeado	Percentual de redução (%)
TOC (nom)	AC	3,37	1,79	46,9
TOC (ppin)	AF	3,29	1,79	45,6
pH a 25°C	AC	6,44	7,38	-
	AF	6,47	7,18	-
Turbidoz (NTU)	AC	1,32*	0,4	69,7
	AF	0,19*	-	-
Condutividade	AC	141,5	140,2	0,9
elétrica (μS/cm) a 25°C	AF	134,4	126,5	5,9

Tabela 4: Resultados das análises realizadas para as correntes de alimentação e permeado utilizando a Membrana C

* - valores fornecidos pelo DMAE

O turbidímetro utilizado não apresenta sensibilidade para valores muitos baixos de turbidez – valores abaixo de 1 NTU. Os valores de turbidez da água de alimentação apresentados na Tabela 3 foram fornecidos pelo DMAE, quando testadas no laboratório o valor da turbidez da AC foi de 1,35 NTU – próximo do valor fornecido – e o do permeado foi de 0,4 NTU. Não foi possível obter valores de turbidez da AF em nenhum dos casos. Porém, o valor fornecido pelo DMAE já se encontra dentro dos limites de potabilidade definidos pela PORTARIA GM/MS Nº 888 DE 4 DE MAIO DE 2021, do Ministério da Saúde, que define que a turbidez da água filtrada deve estar abaixo de 1 NTU. A AC também atingiu o padrão de turbidez exigido pela Portaria, após o processo de filtração com membranas.

Há, ainda, uma recomendação de que se mantenha a turbidez abaixo de 0,5 NTU para garantir a eficiência na remoção de enterovírus, oocistos de *Cryptosporidium* spp.e de *Giardia* spp.. Em ambos os casos essa recomendação foi atingida.

Em relação ao pH, a Portaria define que deve ser mantido na faixa de 6,0 a 9,5. Para os dois tipos de água, AC e AF, houve um aumento do pH na corrente de permeado, indicando que pode ter ocorrido alguma interação dos íons H+ presentes na água com a membrana ou a retenção, mesmo muito baixa, de alguns compostos com características mais ácidas. Vale ressaltar que, para todos os experimentos o pH da corrente de permeado foi mantido na faixa recomendada pela Portaria.

Quanto à condutividade elétrica, no caso da AC, não houve uma redução significativa. Já na AF houve uma redução de 5,9 %, porém não foi possível avaliar a variabilidade experimental, pois foi realizado apenas uma medida. A Portaria não define valores padrões para a condutividade elétrica.

Em relação ao carbono orgânico total, a retenção (R_{TOC}) da membrana foi de 46,9 % para a AC e de 45,6 % para a AF. Apesar do TOC não ser um parâmetro analisado para a potabilidade de água, Singer (2004) recomenda que esse valor seja menor do que 2 ppm, pois reduz os subprodutos formados na etapa de cloração. Em ambos os casos, o valor de TOC alcançado com o PSM foi menor do que 2 ppm.

De acordo com os resultados obtidos com a Membrana C, a AF foi a escolhida para os testes com as demais membranas, pois para os dois tipos de água testados os resultados obtidos, em relação aos parâmetros avaliados, foram similares. A intenção, neste caso, é o pós tratamento da água filtrada com membranas com o objetivo de fornecer um polimento para a água de abastecimento, anterior à cloração.

4.1.2 Membranas A, B e D

Para as três membranas A, B e D foram coletados aproximadamente 130 mL de permeado para realização dos testes. A pressão de operação foi de 1, 0,5 e 1,2 bar para as membranas A, B e D, respectivamente. Nas Tabelas 5, 6 e 7 estão apresentados os resultados de fluxo permeado, retenção em relação à matéria orgânica e valores para os parâmetros analisados (TOC, pH, turbidez e condutividade elétrica) obtidos para a corrente de alimentação e de permeado.

Membrana A	Alimentação	Permeado	Percentual de redução (%)
TOC (ppm)	3,19	3,08	3,4
pH a 25°C	6,51	7,21	-
Turbidez (NTU)	0,2*	-	-
Condutividade elétrica (μS/cm) a25°C	118,86	111,88	5,9

Tabela 5: Resultados obtidos para os experimentos de filtração utilizando água filtrada e a membrana A

* - valor fornecido pelo DMAE

Membrana B	Alimentação	Permeado	Percentual de redução (%)
TOC (ppm)	2,43	2,52	-
pH a 25°C	6,76	7,2	-
Turbidez (NTU)	0,19*	-	-
Condutividade elétrica (µS/cm) a25°C	138,18	135,9	1,7

Tabela 6: Resultados obtidos para os experimentos de filtração utilizando água filtrada e a membrana B

* - valor fornecido pelo DMAE

Tabela 7: Resultados obtidos para os experimentos de filtração utilizando água filtrada e a membrana D

Membrana D	Alimentação	Permeado	Percentual de redução (%)
TOC (ppm)	2,97	2,56	13,8
pH a 25°C	6,49	7,38	-
Turbidez (NTU)	0,19*	-	-
Condutividade elétrica (μS/cm) a25°C	139,05	133,35	4,1

* - valor fornecido pelo DMAE

Assim como para a Membrana C, em todas as demais membranas foi notado um aumento nos valores de pH na corrente de permeado, mas se mantendo dentro da faixa recomendada pela Portaria. Também houve uma redução nos valores de condutividade elétrica, obtendose reduções de 5,9 %, 1,7 % e 4,1 % para as membranas A, B e D, respectivamente.

Em relação à turbidez, os valores da alimentação apresentados foram fornecidos pelo DMAE, novamente não foi possível medir os valores de turbidez no laboratório devido à sensibilidade do equipamento para valores muitos baixos. Porém, o valor da água de alimentação já se encontrava abaixo da recomendação de 0,5 NTU.

Quanto à retenção de TOC, para as três membranas os resultados não foram satisfatórios. Dentre as três, a membrana D foi a que apresentou a melhor retenção (13,8 %), porém não atingiu a recomendação de 2 ppm. Para as membranas A e B, os valores de TOC na alimentação e no permeado foram praticamente os mesmos, ou seja, não ouve retenção da matéria orgânica remanescente na água filtrada.

De acordo com os resultados apresentados, a membrana mais eficiente para remoção da matéria orgânica remanescente foi a membrana C.

Como mencionado, o método de preparo das membranas tubulares foi o *centrifugal casting*, que proporciona a obtenção de diferentes estruturas. A rotação empregada no processo de formação da membrana e a concentração de alumina na dispersão influenciam diretamente no tamanho e distribuição dos poros e, consequentemente, no seu poder de retenção.

Na Tabela 8 está apresentada a retenção das membranas testadas neste trabalho de acordo com as suas especificações.

Tabela 8: Retenção observada para TOC em relação à rotação e à concentração de alumina na dispersão para membranas sinterizadas à 1100°C

Detecão	Retenção TOC (%)			
KULAÇAU	40% (m/m) Al ₂ O ₃	50% (m/m) Al ₂ O ₃ 3,4 (A)	60% (m/m) Al ₂ O ₃	
4000 rpm	-	3,4 (A)	45,6 (C)	
8000 rpm	0 (B)	-	13,8 (D)	

Legenda: (A) – membrana A; (B) – membrana B; (C) – membrana C e (D) – membrana D.

Tomando como referência a membrana C, que foi preparada com rotação de 4000 rpm e concentração de 60% (m/m) de alumina (Al₂O₃), observa-se que a retenção da membrana é muito superior em relação à retenção da membrana preparada a 8000 rpm, para uma mesma concentração de alumina na dispersão – membrana C e membrana D. Isso pode ser devido à diferença nos arranjos dos poros nas estruturas. Na velocidade maior há uma maior seleção de tamanhos das partículas da suspensão, as que possuem maior velocidade terminal se depositam junto à parede do tubo e as menores partículas se depositam na parte interna formando, assim, uma estrutura assimétrica. Para baixas velocidades, a estrutura é simétrica, e as partículas se organizam de uma maneira mais homogênea, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 15. As imagens se referem às membranas que foram preparadas nas mesmas condições das membranas A (4000 rpm, 50 % (m/m) Al2O-3), B (8000 rpm, 40 % (m/m) Al2O-3) e C (4000 rpm, 60 % (m/m) Al2O-3). Observa-se que para todas as concentrações, as membranas preparadas na velocidade de rotação de 4000 rpm apresentam estrutura simétrica. Na Figura 16 está ilustrada a morfologia das superfícies externa, interna e da seção transversal de uma membrana similar à membrana D (8000 rpm, 60 % (m/m), pH 9,5) e, que assim como nas membranas preparadas com pH 8 com a mesmas especificações, observa-se uma estrutura assimétrica.

Figura 15: Micrografia da seção transversal das membranas preparadas com velocidades de rotação de 4000 e de 8000 rpm., concentrações de 40 %, 50 % e 60 % de alumina e pH 8. Ampliação de 50 x.



Fonte: BERTOTTO (2019)

Figura 16: Micrografias da superfície externa (13.a), da superfície interna (13.b) com ampliação de 100 x e seção transversal (13.c) ampliado 50 x para a membranas sinterizada a 1100°C com 60% (m/m) de alumina, rotação de 8000 rpm e pH 9,5.



Fonte: adaptado de BERTOTTO (2019)

No caso da membrana C, há a formação de aglomerados, provavelmente devido à alta viscosidade da suspensão, ocasionando uma maior rugosidade na parede interna da membrana, uma vez que a baixa velocidade não é suficiente para mover os aglomerados para a parede externa do molde, como pode ser observado na Figura 14 em destaque (BERTOTTO, 2019). Na Figura 17 está apresentada a micrografia da superfície interna das membranas preparadas nas duas velocidades de rotação com diferentes concentrações de alumina. Podese observar que a rugosidade da superfície interna das membranas aumenta com o aumento da concentração para a rotação de 4000 rpm e que para a rotação de 8000 rpm, aparentemente, a rugosidade não é alterada.





Fonte: adaptado de BERTOTTO (2019)

Também pode-se notar a influência da velocidade de rotação na espessura das membranas, sendo a espessura da membrana C de 2,56 mm e a da membrana D de 2,38 mm. Nota-se que o aumento da velocidade resulta em uma menor espessura, o que também pode ser explicado pela conformação das partículas durante a rotação, efeito combinado da viscosidade da suspensão, tamanho de partículas e velocidade de rotação do equipamento (BERTOTTO, 2019).

Em relação à influência da concentração de alumina na dispersão, pode-se notar, para as duas velocidades, que a retenção aumenta com o aumento da concentração, assim como há um aumento na espessura. A concentração de alumina influencia diretamente na estrutura da membrana; quanto menor a concentração, menor será a retenção, o que é sustentado pelos resultados obtidos experimentalmente.

Para a rotação de 4000 rpm observa-se que ocorre um aumento da espessura à medida que o teor de alumina na dispersão aumenta. A membrana A – 50 % (m/m) de alumina –, apresenta uma espessura de 1,58 mm, enquanto a membrana C – 60 % (m/m) de alumina – apresenta uma espessura de 2,56 mm (média entre a maior e a menor espessura), um percentual de aumento de 62 %. Na velocidade de 8000 rpm, a membrana B, de menor concentração (40% (m/m) de alumina), possui uma espessura de 1,03 mm (média entre a maior e a menor espessura), enquanto a espessura da membrana D (60% (m/m) de alumina) é 2,38mm. Na Figura 18 estão apresentadas fotografias da seção transversal das membranas, ilustrando a diferença de espessura.

Figura 18: Fotografia da seção transversal das membranas tubulares A, B, C e D com indicação da espessura.



Fonte: autora

Os resultados de retenção obtidos neste trabalho estão de acordo com resultados obtidos no trabalho de Bertotto (2019), pois apresentaram a mesma tendência. A partir desses resultados é possível inferir que as membranas selecionadas pertencem a classe de MF ou UF mais aberta (membrana C). Segundo Singer (1994), para alcançar remoções de carbono

orgânico residual superiores a 75 % é necessário o emprego de membranas de NF ou de UF mais fechadas.

4.2 Fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica

Nas Figuras 19 a 21 estão apresentados os gráficos do fluxo de permeado, utilizando água destilada, para cada uma das membranas testadas antes e após o tratamento com água filtrada.

O valor da permeância hidráulica (K) das membranas, antes e após o tratamento da água filtrada, é calculado pelo coeficiente angular da linha de tendência linear de cada curva. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de permeância hidráulica para as membranas testadas.





Fonte: autora





Fonte: autora

Figura 21: Permeância hidráulica da membrana C (60 %, 4000 rpm) antes (R²=0,9923) e após (R²=0,9983) tratamento da água filtrada.



Fonte: autora





Fonte: autora

Tabela 9: Valores de permeância e de permeabilidade hidráulica das membranas antes e após o tratamento da água e percentual de *fouling*.

		Antes	Depois	
Membrana	e (m)	Permeância	Permeância	fouling
		L/m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹	L/m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹	%
А	0,00158	79,6	64,1	19,5
В	0,00103	76,5	72,9	4,7
С	0,00256	52,0	54,4	-
D	0,00238	58,4	56,6	3,1

A variação dos valores de permeância antes e depois dos experimentos foi pequena, ou seja, para essas condições do experimento, apenas a membrana A apresentou um percentual de *fouling* relevante (19,5 %). Para as outras membranas os valores encontrados são baixos e podem ser desprezados, considerando o erro de medida e a variabilidade na estrutura das membranas obtidas para uma mesma condição. Além disso, os experimentos não foram longos o suficiente para avaliar esse efeito em operações a longo termo.

As membranas A e B foram as que apresentaram maiores valores de permeância hidráulica, indicando uma estrutura mais aberta. A membrana A apresentou a maior redução no valor da permeância (19,5 %) antes e após o teste de desempenho, apesar da baixa retenção. Além disso, observa-se que a permeância hidráulica diminui com o aumento da concentração de alumina para a mesma velocidade de rotação.

A membrana C, que teve o melhor desempenho na retenção de carbono orgânico remanescente, apresenta os menores valores de permeância e permeabilidade hidráulica, significando que possui uma morfologia que apresenta maior resistência à passagem, provavelmente o tamanho dos poros são menores na camada seletiva.

Apesar dos valores de permeância da membrana D serem próximos aos da membrana C, seu desempenho na retenção do carbono orgânico remanescente foi muito inferior. Esse resultado pode ser explicado pela morfologia das membranas, a membrana C apresenta uma estrutura simétrica, enquanto a membrana D apresenta uma estrutura assimétrica. Além disso, essas duas membranas foram preparadas em pHs da dispersão diferentes. Comportamento semelhante foi encontrado por Bertotto (2019), conforme dados apresentados na Tabela 10. Observa-se que para as membranas preparadas na rotação de 8000 rpm e com concentração de 60 % (m/m) de alumina, a retenção da dextrana foi inferior ao das membranas com mesma concentração, produzidas a 4000 rpm.

Concentração de Al₂O₃% (m/m)	Permeância hidráulica (L/m² h bar)		Retenção da dextrana 500 kDa (%)	
	4000 rpm	8000 rpm	4000 rpm	8000 rpm
40 (pH 8)	106,2 ± 0,1 ^{a,A}	102,1 ± 0,1 ^{a,b,B}	6 ± 1 ^{c,A}	5 ± 1 ^{c,A}
50 (pH 8)	81 ± 3 ^{b,A}	77 ± 2 ^{b,A}	70 ± 3 ^{b,A}	38 ± 4 ^{b,B}
60 (pH 8)	70 ± 1 ^{c,B}	116 ± 8 ^{a,A}	97 ± 1 ^{a,A}	64 ± 1 ^{a,B}
60 (pH 9,5)	-	85 ± 4 ^b	-	91 ± 2ª

Tabela 10: Permeância hidráulica e retenção de dextrana (500 kDa) em membranas cerâmicas sinterizadas a 1100°C em diferentes velocidades de rotação, concentração de alumina e pH.

Fonte: adaptado de BERTOTTO (2019)

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a realização deste trabalho foram selecionadas 4 membranas preparadas em diferentes condições para avaliar a influência da velocidade de rotação, do pH e da concentração de alumina na retenção das membranas. Com base nos resultados pode-se concluir que há uma influência da concentração de alumina presente na dispersão e da velocidade de rotação sobre a retenção das membranas. A melhor retenção foi observada na membrana que foi preparada com 60 % (m/m) de alumina e velocidade de rotação de 4000 rpm. Também observou-se que, no caso das membranas preparadas na velocidade de 4000 rpm, houve uma diminuição na retenção do TOC quando a concentração de alumina foi reduzida em 10 % – membrana A com 50 % (m/m) de alumina.

Nas membranas preparadas a 8000 rpm o comportamento foi semelhante, nas maiores concentrações houve um aumento da retenção, mas, mesmo na membrana D – que possui 60 % (m/m) de alumina –, a retenção observada foi baixa (13,67 %).

Também se notou uma influência da espessura da membrana com os resultados obtidos de retenção, as maiores espessuras obtiveram os melhores resultados.

A membrana que apresentou os melhores resultados em termos de redução de matéria orgânica foi a membrana C que alcançou uma retenção de 45,6 %, enquadrando o valor do TOC para abaixo do limite de 2 ppm. Este resultado sugere que a membrana cerâmica tubular com estrutura simétrica é a mais adequada dentre as estudadas neste trabalho. No entanto, para reduzir o problema de subprodutos formados na etapa de desinfecção é necessário utilizar membranas com maior retenção a compostos orgânicos remanescentes das etapas anteriores do tratamento, tais como membranas de ultrafiltração mais fechadas ou de nanofiltração.

A partir dos resultados obtidos e das dificuldades encontradas neste trabalho sugere-se para trabalhos futuros:

- realizar testes mais longos com as membranas para avaliar o efeito do fouling;
- testar membranas com diferentes temperaturas de sinterização;
- avaliar a influência do pH da dispersão sobre a retenção;
- realizar testas com membranas preparadas com diferentes velocidades de rotação.

REFERÊNCIAS

ASIF, M. B.; ZHANG, Z. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects. Chemical Engineering Journal, v. 418, 2021.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Califórnia: John Wiley & Sons, 2004.

BERTOTTO, R. **Membranas Tubulares a Base de Alumina Preparadas por Centrifugal Casting.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 159. 2019.

BERTOTTO, R. et al. Influence of sintering temperature on the development of alumina membrane shaped by centrifugal casting for gas separation. Cerâmica. São Paulo. Vol. 65, Supl. 1. (jan. 2009), p. 99-103

BRASIL. Portaria n.º518, de 25 de março de 2004. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CHEN, J. C.; ELIMELECH, M. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. Advances in Colloid and Interface Science, v. 107, p. 83-108, 2004.

BUEKENHOUDT, A. **Stability of porous ceramic membranes**. Membrane Science and Technology, v. 13, n. 7, p. 1–31, 2008.

FARIA, P. C. de. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS COM PELE DENSA À BASE DE POLIACRILONITRILA.** Tese (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, p. 80. 2011.

GITIS, V.; ROTHENBERG, G. Ceramic Membranes: New Opportunities and **Practical Applications**. Amsterdam, Netherlands: Wiley-VCH, 2016.

GHIGGI, Fernanda Formoso. **Tratamento de Água para Uso Doméstico com Membranas de Ultrafiltração**. Orientadora: Isabel Cristina Tessaro. 2011. 39 f. TCC (graduação) Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. HUANG, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J. G.; **Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review**. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 9, 3011–3019.

KYOTANI, Takashi. **Control of pore structure in carbon.** Carbon, v. 38, p 269-286, 2000.

LI, H. et al. Inorganic microporous membranes for H2 and CO2 separation - Review of experimental and modeling progress. Chemical Engineering Science, v. 127, n. 1, p. 401–417, 2015.

LI, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. London: John Wiley & Sons, 2007.

MÄNTTÄRI, M.; VIITIKKO, K.; NYSTRÖM, M. **Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry**. Journal of Membrane Science, v. 272, n. 1-2, p. 152–160, 2006.

MONASH, P.; PUGAZHENTHI, G.; SARAVANAN, P. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. Reviews in Chemical Engineering, v. 29, n. 5, p. 357–383, 2013.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic, 1996.

NIJMEIJER, A. et al. **Centrifugal casting of tubular membrane supports**. The American Ceramic Society Bulletin, v. 77, p. 95–98, 1998.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsita-boemita-gama/alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60, 2016, Águas de Lindóia. Anais...Águas de Lindóia: ABCERAM, 2016. p. 69-79.

SINGER, P.C. **Control of disinfection by-products in drinking water**. Journal of Environmental Engineering, v.120, n.4, p.727-744, 1994.

TOMINAGA, Y.T.; MIDIO, A.F. **Exposição humana a trialometanos presentes em água tratada**. Revista de Saúde Pública, v.33, n.4, p.413-421, 1999.

ULBRICHT, M.; SUSANTO, H. Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection. 1. ed. Atrium: John Wiley & Sons, 2011.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**, v.1, 2.ed, Geneva, 1993. 188 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Disinfectants and disinfectant by-products**. Geneva, 2000. 499 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION . Water quality and health – Review of turbidity: Information for regulators and water supplies. Technical brief. Geneva: WHO, 2017 (WHO/FWC/ WSH/17.01).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**, v.2, 2.ed, Geneva, 1996. 973 p.

ZHENG, J.; WANG, Z.; MA, J.; XU, S.; WU, Z. **Development of an Electrochemical Ceramic Membrane Filtration System for Efficient Contaminant Removal from Waters**. Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 7, 4117–4126

Marchezan visita obras da Estação Compacta do Belém Novo. 2019. Disponível em: https://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?p_noticia=999207395&MARCHEZAN +VISITA+OBRAS+DA+ESTACAO+COMPACTA+DO+BELEM+NOVO. Acesso em: 26 de abril de 2022.

https://www.researchgate.net/figure/Figura-6-Processos-de-filtracao-por-membrana-e-asrespectivas-especies-que-sao-retidas-em fig10 329923638. Acesso em: 26 de abril de 2022.

http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?reg=2&p_secao=172. Acesso em: 20 de março de 2022.