



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração

Rafael Scheer Trindade
00135875

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Junho de 2010

RAFAEL SCHEER TRINDADE

Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à banca do Curso de
Engenharia de Materiais da UFRGS, para
obtenção do título de Engenheiro de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 2010.

RAFAEL SCHEER TRINDADE

Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração

COMISSÃO JULGADORA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE
MATERIAIS

Orientador:

1° Examinador: Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira

2° Examinador: Prof^a. Dra. Andréa Moura Bernardes

3° Examinador: Prof^a. Dra. Ruth M. Campomanes Santana

4° Examinador: Prof^a. Dra Vânia Caldas de Souza

Porto Alegre, 23 de Junho de 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, nas pessoas da minha mãe e minha irmã, pelo amor e pelo carinho ao longo de todo esse tempo e, ainda, pela formação do caráter e aprendizado do certo e do errado.

Agradeço ao Lacor, nas pessoas do professor Álvaro e do aluno Alexandre, pelo conhecimento e pela amizade. Um adendo especial ao professor e amigo Marco pelas conversas.

Agradeço a minha namorada Aline pelo suporte emocional e pelo tempo despedido em meu auxílio.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço especialmente a Deus.

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias para a purificação de águas e esgotos se faz necessário a fim de criarem-se alternativas aos processos tradicionais. A aplicação e caracterização de membranas poliméricas no processo de microfiltração são importantes no desenvolvimento dessa tecnologia. Diferentes membranas têm sido aplicadas na microfiltração entre as estudadas neste trabalho estão uma membrana simétrica e outra assimétrica composta. Primeiramente foi feita a caracterização dessas membranas antes do processo. Depois elas foram utilizadas em um ensaio de microfiltração, que compreende três etapas: compactação, permeabilidade à água e permeabilidade ao lodo. Para, então, serem caracterizadas novamente. Entre as análises utilizadas estão: análise visual, testes de permeabilidade, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). Foram verificadas alterações em ambas as membranas depois da sua aplicação no processo em todas as técnicas de análise utilizadas, sendo possível o desenvolvimento dessas análises para verificação da qualidade e da extensão da colmatação nessas membranas.

SUMÁRIO

Lista de figuras	8
Lista de tabelas	10
Lista de equações.....	11
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
2 ESTADO DA ARTE	14
2.1 PANORAMA DO TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO NO BRASIL.....	14
2.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL	16
2.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)	19
2.3.1 Vantagens e Desvantagens	20
2.3.2 Força motriz e transporte	20
2.3.3 Microfiltração	25
2.4 MEMBRANAS.....	28
2.4.1 Morfologia	28
2.4.2 Materiais	30
2.4.3 Classificação	31
2.4.4 Módulos.....	32
2.4.5 Preparo	33
2.5 COLMATAÇÃO (OU FOULING EM MEMBRANAS).....	35
2.6 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 MEMBRANAS.....	46
3.2 COLETA DO LODO.....	46
3.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST).....	46
3.4 ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO	47
3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS.....	49
3.5.1 Teste de Microfiltração.....	49
3.5.2 Análise Visual	49
3.5.3 Microscopia Ótica	50
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50

3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 <i>Determinação dos sólidos suspensos totais do lodo (SST)</i>	51
4.2 <i>Teste de Microfiltração</i>	51
4.2.1 <i>Compactação</i>	51
4.2.2 <i>Permeabilidade à água</i>	52
4.2.3 <i>Permeabilidade ao lodo</i>	53
4.3 <i>Microscopia Ótica</i>	57
4.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	62
4.6 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	68
5 CONCLUSÃO	72
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	73

Lista de figuras

Figura 1 - Coleta e tratamento de esgoto sanitário no Brasil (6).....	15
Figura 2 - Força motriz e transporte em membranas densas e porosas (2).....	21
Figura 3 - Medidas de seletividade em processos com membranas (2).....	24
Figura 4 - Esquema ilustrativo da filtração convencional e filtração tangencial (4).....	26
Figura 5 – Comportamento da PTM em função do fluxo (1).....	27
Figura 6 - Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (2).	29
Figura 7 - Técnicas de indução de separação de fase em sistemas poliméricos (2).....	34
Figura 8 - Detalhe da seção transversal de membranas isotrópicas: de polipropileno produzida por inversão térmica (à esquerda, acima); de partículas de poli (etileno) produzida por sinterização (à direita, acima); PTFE produzida por estiramento mostrando a porosidade gerada (à esquerda, abaixo); de policarbonato produzida por gravação (à direita, abaixo) (2).....	35
Figura 9 - Mecanismos envolvidos na colmatação de membranas (4).....	36
Figura 10 - Camada de gel e perfil de concentração para uma membrana (4).....	37
Figura 11 - Recuperação parcial de fluxo permeado usando a técnica de operação com retro-lavagem (2).....	39
Figura 12 – Comportamento de um sistema de MF no processamento da água de produção de petróleo, submetido a limpezas periódicas da membrana (2).....	40
Figura 13 - Morfologia “real” e “ideal” da pele de uma membrana de ultrafiltração (2).....	42
Figura 14 - Caracterização de uma membrana de MF por MEV e Analisador de Imagens (2).....	44
Figura 15 - Esquema da unidade experimental.....	47
Figura 16 - Determinação da compactação das membranas.....	52
Figura 17 - Determinação da permeabilidade à água das duas membranas.....	53
Figura 18 – Determinação da permeabilidade ao lodo.....	54
Figura 19 - Membrana 1 após o processo de MF.....	56
Figura 20 – Membrana 2 após o processo de MF.....	57
Figura 21 - Membrana 1 antes do teste (vista de topo e perpendicular).....	58
Figura 22 - Membrana 2 antes do teste (vista de topo e perpendicular).....	58
Figura 23 - Micrografias do substrato da membrana 2 ressaltando o caráter fibroso da camada.....	59
Figura 24 - Membrana 2 presente a pele na esquerda e o suporte na direita.....	59
Figura 25 - Membrana 1 após sua utilização na MF.....	60
Figura 26 - Membrana 2 após a MF de lodo. Regiões 1 e 2.....	60
Figura 27 - Membrana 1. À esquerda a região não exposta ao lodo e à direita a região exposta.....	61

Figura 28 - Membrana 2. À esquerda a região exposta ao lodo e à direita não exposta.	61
Figura 29 - Micrografia da espessura da membrana 1.....	62
Figura 30 - Morfologia da membrana 1.	63
Figura 31 - Detalhe da pele sobre o suporte.	64
Figura 32 - Micrografia da membrana 2 virgem perpendicular.	65
Figura 33 - Micrografia da camada suporte da membrana 2.....	65
Figura 34 - Micrografia da membrana 1 com a torta aderida à superfície.	66
Figura 35 – Micrografia da camada da pele destacada da membrana 2 com a torta aderida.....	67
Figura 36 – Micrografia da camada da pele destacada da membrana 2 com a torta aderida.....	67
Figura 37 - TGA da membrana 1 virgem.	68
Figura 38 - TGA da membrana 2 virgem.	69
Figura 39 - TGA da membrana 1 após o uso.....	70
Figura 40 - TGA da membrana 2 após o uso.....	71

Lista de tabelas

Tabela 1 - Processos de Separação de Membranas Comerciais (2).....	22
Tabela 2 - Membranas utilizadas no tratamento de água e esgoto (4).....	23
Tabela 3 - Principais materiais utilizados no preparo de membranas (2).....	30
Tabela 4 - Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas (4).	31
Tabela 5 - Principais métodos de caracterização de membranas microporosas (2).	42
Tabela 6 - Cálculo de sólidos suspensos totais.	51

Lista de equações

Equação 1 – Equação do fluxo permeado para água pura.....	24
Equação 2 – Lei de Hagen-Poiseuille	44
Equação 3 – Número de poros por unidade de superfície.....	45
Equação 4 – Lei de Hagen-Poiseuille em função da resistência total da membrana.	45
Equação 5 – Fluxo permeado para soluções com partículas em suspensão.....	45
Equação 6 – Equação da porosidade	45
Equação 7 - Cálculo de Sólidos Suspensos Totais.	47

1 INTRODUÇÃO

A cultura do uso irracional da água associado à falta de investimentos em saneamento básico são fatores que vêm contribuindo para a degradação da quantidade e qualidade dos recursos hídricos. A consequência disto é a diminuição da disponibilidade de água com qualidade para a utilização do homem.

O comprometimento crescente dos recursos hídricos tende a deixar como herança para as futuras gerações um cenário de caos social, decorrente dos problemas advindos da escassez de água para o abastecimento humano. Segundo o Fundo das Nações Unidas para Agricultura em 20 anos 60% da população mundial deverá enfrentar escassez de água (1).

Os processos de separação por membranas, recentemente, começam a ser utilizados na purificação de água, seja na produção de água potável ou de água para reuso. As membranas têm sido amplamente usadas na separação sólido-líquido e na remoção de poluidores solúveis. Especificamente a microfiltração, a qual se entende por processo de separação por membranas baseado na diferença de tamanho das partículas que se quer separar e do tamanho dos poros da membrana. Neste caso, o tamanho dos poros está entre 0,1 e 10 μ m e a força motriz que rege o sistema é a diferença de pressão entre os lados da membrana (2) O uso de membranas no tratamento de água e esgoto, particularmente aumentou função de uma legislação mais rígida estabelecida por governos em grande parte do planeta (3).

A microfiltração é aplicada em diversas áreas, inclusive na purificação de águas. Neste campo, esse processo substitui a decantação, oferecendo uma separação mais eficiente. Ou seja, o processo é mais rápido que o tratamento convencional (decantador), além de obter uma separação mais seletiva, i.e., a seletividade é mais eficiente (2). Contudo, este processo demanda maior custo de implantação e manutenção, bem como, exige um consumo maior de energia (4).

Sendo assim, dificilmente a microfiltração é aplicada isolada no campo da purificação de água. Usualmente, está associada a outros processos de decomposição da matéria orgânica. Como, por exemplo, o biorreator à membrana (MBR).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho busca comparar o desempenho de duas membranas poliméricas quando aplicadas no processo de microfiltração.

Primeiramente busca-se a caracterização dessas membranas antes da sua utilização no processo.

A seguir, verifica-se a aplicabilidade das membranas no processo de microfiltração de lodo ativado com concentração conhecida.

Então, segue-se a caracterização das membranas após sua aplicação no processo.

2 ESTADO DA ARTE

A seguir é apresentado um apanhado dos estudos referentes aos processos de tratamento de água com a utilização de membranas de microfiltração, analisando sua morfologia e desempenho dentro do tratamento de água e esgoto.

A utilização de membranas em processos de filtração vem sendo estudada há muitos anos por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo. Inicialmente os processos de separação por membranas surgiram como uma alternativa aos processos clássicos de separação, concentração e purificação de espécies químicas.

2.1 PANORAMA DO TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO NO BRASIL

De acordo com o Plano Nacional de Recursos Hídricos, de 2002, baseado na pesquisa do IBGE, 47,8% dos municípios não coletam nem tratam os esgotos. Entre os 52,2% dos municípios que têm o serviço de coleta, 20,2% coletam e tratam o esgoto coletado e 32% só realizam a coleta (5).

Devido à coleta de esgoto sanitário atingir apenas metade da população brasileira e o tratamento ser ainda menos abrangente, já que parte de esgoto coletado não é tratado, a degradação dos recursos hídricos do Brasil é significativa. Com isso, há a necessidade da ampliação da rede sanitária e do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento.

Além disso, é preciso a conscientização da população, bem como das empresas, para o uso inteligente desses recursos. Seja por melhorias na eficiência dos tratamentos, como pela implantação das águas de reuso (1).

Entre os distritos que possuem coleta de esgoto sanitário, pouco mais de 1/3 (ou seja, 33,8%) tratam o esgoto sanitário. O restante (66,2%) não dá nenhum tipo de tratamento ao esgoto produzido. "Nesses distritos, o esgoto é despejado *in natura* nos corpos de água ou no solo, comprometendo a qualidade da água utilizada para o abastecimento, irrigação e recreação", afirma a Agência Nacional de Águas no Plano de Recursos Hídricos (5).

A Figura 1 apresenta um panorama da coleta e do tratamento de esgotos no Brasil, bem como das suas grandes regiões, a partir da última pesquisa realizada em 2000, pelo IBGE.

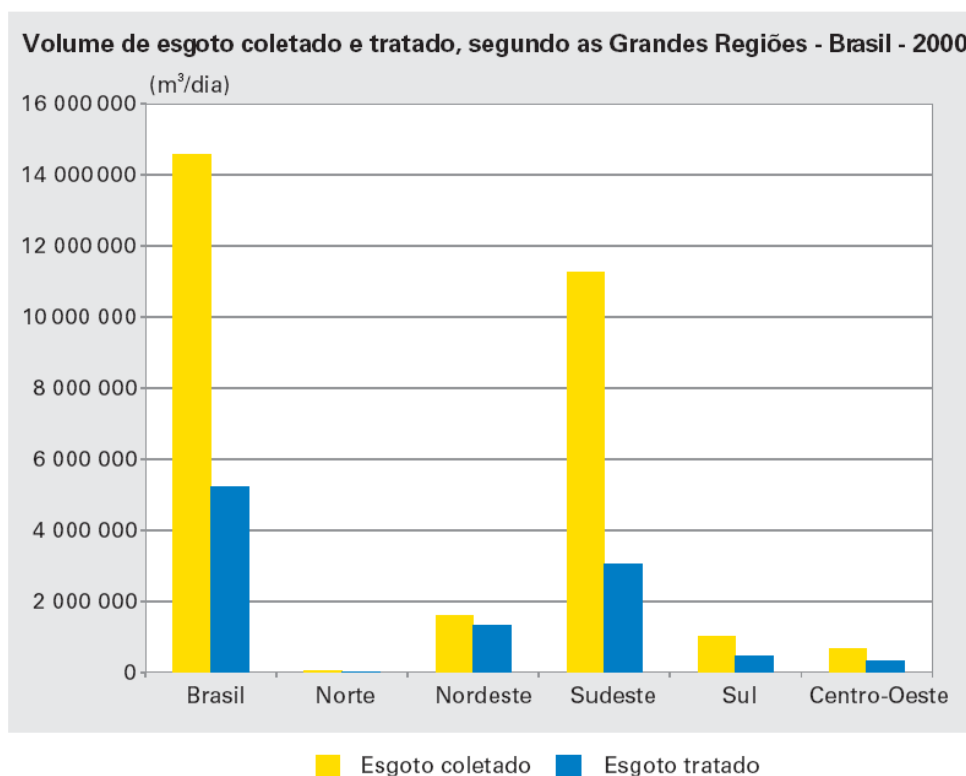


Figura 1 - Coleta e tratamento de esgoto sanitário no Brasil (6).

Do total de distritos que não tratam o esgoto sanitário coletado, a maioria (84,6%) despeja o esgoto nos rios. Nas regiões Norte e Sudeste, o número sobe para 93,8% e 92,3%, respectivamente.

O Plano ressalta que, nas últimas décadas, o Brasil teve "ganhos significativos em relação ao aumento da distribuição de água", mas "não houve avanços expressivos na coleta e tratamento de esgotos". Se, em 2002, 52,2% dos municípios tinham o serviço de coleta, onze anos antes, em 1989, esse número era de 47,3% (5).

O paradigma de que a água é um bem infinito e de propriedade do homem vem sendo substituído por uma nova consciência. A Lei Federal Nº 9.433/97 que institui a Política Nacional para Gestão dos Recursos Hídricos, reforça essa nova visão sobre a água, quando diz que a água é um bem de domínio público, recurso natural limitado e com valor econômico e que o seu uso prioritário é para o consumo humano. Portanto, a consciência da população em relação ao uso racional da água e por parte dos governos, com um maior cuidado com a questão do saneamento e abastecimento, são aspectos que contribuirão para que esse novo paradigma se estabeleça (7).

Nesse sentido, a adoção de tecnologias de tratamento de esgotos seguras, eficientes e que possibilitem o aproveitamento do seu efluente, contribuem para a preservação dos recursos hídricos sob dois aspectos: pela garantia de que o efluente a ser lançado no meio ambiente não venha a

interferir na sua qualidade e; pela diminuição do volume de água a ser retirado dos mananciais para o abastecimento, devido à reutilização do efluente para usos não potáveis (1).

Apesar de não ser própria para consumo humano, águas de reuso podem ser aproveitadas em diversas atividades, como na irrigação de lavouras, em descarga em residências, como águas de resfriamento, entre outras. Portanto, o conceito de que as estações de tratamento de esgotos são concebidas e projetadas apenas para diminuir a contaminação do esgoto deve ser substituído pela idéia de que estações de tratamento de esgotos são potenciais usinas para produção de água com qualidade para ser aproveitada pelo homem, mesmo que não para o consumo propriamente dito. Nesse sentido, entre as alternativas conhecidas para o tratamento de esgotos, uma das mais recentes e que ainda vem sendo desenvolvida, é a técnica da separação de materiais contaminantes por processos de filtração por membranas (1).

2.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL

Processos biológicos para o tratamento de esgotos sanitários

O tratamento de esgotos sanitários por processos biológicos é baseado na remoção dos contaminantes presentes nos esgotos pela atividade biológica de microorganismos confinados nas unidades de tratamento. Os contaminantes são, geralmente, substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidais ou dissolvidas) que são convertidas em gases ou transformadas em tecido celular. Os processos bioquímicos transformam estas substâncias complexas em outras mais simples como a água, sais minerais e gás carbônico. O tratamento biológico também pode ser utilizado para remoção de nutrientes como o nitrogênio e o fósforo (1; 4).

O entendimento das atividades bioquímicas dos microrganismos envolvidos no processo de tratamento biológico é de fundamental importância na escolha do processo, onde dois são os principais aspectos a serem considerados (LAPOLLI *apud* (1)):

1. As necessidades nutricionais dos microrganismos;
2. A natureza do metabolismo microbiano.

Para o desempenho das suas funções (crescimento, locomoção, reprodução e etc), os microrganismos necessitam basicamente de energia, carbono e nutrientes, como nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, etc. (VON SPERLING, 1996 *apud* (1)).

Entre os processos de tratamento biológico de esgotos destacam-se os aeróbios e os anaeróbios. Os processos anaeróbios são processos biológicos de tratamento em que a estabilização da matéria orgânica ocorre sem a presença de oxigênio livre e pela sua conversão em metano (CH₄) e produtos inorgânicos, dentre os quais CO₂ e NH₃ (4).

Este processo tem como vantagens a baixa produção de lodo, aplicação de elevadas cargas orgânicas e baixa produção de biomassa, bem como produção de energia na forma de biogás (metano). Entretanto, como a maioria dos processos naturais de fermentação, a biodigestão anaeróbica depende de mecanismos reguladores intrínsecos, mais do que de controles externos. Com isso, a reprodutibilidade da qualidade do efluente é complexa (4).

Já os processos aeróbios são processos biológicos de tratamento que ocorrem com a presença de oxigênio. Estes são mais comumente aplicados para o tratamento da matéria carbonácea solúvel, pois possuem uma eficiência maior na degradação desta matéria, além de um controle externo mais simples do processo (4).

Como sistemas aeróbios de tratamento de esgotos destacam-se (4):

1. Sistemas com biomassa livre, em que as bactérias se encontram em suspensão;
2. Sistemas com biomassa fixa, no qual as bactérias se encontram fixas sobre um meio suporte.

Nos processos de biomassa em suspensão, os microrganismos responsáveis pelo tratamento se mantêm em suspensão no meio líquido através da utilização de mecanismos apropriados de mistura. O processo de biomassa em suspensão mais utilizado em estações de tratamento de esgoto doméstico é o de Lodos Ativados e suas variantes. A degradação da matéria orgânica ocorre por oxidação mediante a ação dos microrganismos presentes, onde parte da biomassa serve para síntese de novos materiais celulares. As condições da cultura induzem os microrganismos a se aglomerarem em flocos para que estes possam ser posteriormente removidos através da decantação. O restante da poluição carbonácea é transformada em substâncias minerais gasosas (CO_2) ou solúveis (4).

Existem diversos sistemas com biomassa fixa, como por exemplo, leitos bacterianos, biofiltros, discos biológicos, entre outros. No caso de leitos bacterianos, o suporte é constituído de rochas fragmentadas, ou ainda, de material polimérico com uma grande superfície específica. O efluente percorre o leito, sendo a matéria orgânica metabolizada progressivamente pelos micro e macrorganismos presentes (4).

O tratamento por lodos ativados é um processo que utiliza biomassa em suspensão e é um dos mais utilizados para tratamento de esgoto doméstico. Este sistema é amplamente utilizado em situações em que é necessária uma elevada qualidade do efluente e uma reduzida área construída. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação mais sofisticada e com maiores consumos de energia elétrica (1; 4).

O sistema de lodos ativados é dividido em três partes:

- Tanque de aeração (reator),
- Tanque de decantação (decantador secundário),

- Recirculação de lodo.

Neste sistema, o efluente advindo das redes de coleta de esgoto sanitário é tratado no tanque de aeração (reator). No reator ocorrem as reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica e, em determinadas condições, da matéria nitrogenada. A biomassa presente no reator se utiliza do substrato presente no esgoto bruto para se desenvolver. No decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. Os sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário são recirculados para o reator, aumentando a concentração de biomassa do mesmo, o que é responsável pela elevada eficiência do sistema (VON SPERLING, 1997 *apud* (4)).

A biomassa consegue ser facilmente separada no decantador secundário devido à sua capacidade de flocular. Isto se deve ao fato das bactérias possuírem uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das mesmas e de outros microrganismos, como protozoários. O floco possui maiores dimensões, o que facilita a sedimentação (1; 4).

Em virtude da recirculação do lodo, a concentração de sólidos em suspensão no tanque de aeração no sistema de lodos ativados é mais de 10 vezes superior à de uma lagoa aerada de mistura completa, sem recirculação. Nos sistemas de lodos ativados, o tempo de detenção do líquido é bem baixo, da ordem de horas, possibilitando que o volume do tanque de aeração seja bem reduzido. No entanto, devido à recirculação dos sólidos, estes permanecem no sistema por um tempo superior ao do líquido. O tempo de retenção dos sólidos é denominado *idade do lodo*. É esta maior permanência dos sólidos no sistema que garante a elevada eficiência dos sistemas de lodos ativados, já que a biomassa tem tempo suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica dos esgotos (VON SPERLING, 1997 *apud* (4)).

No tanque de aeração, devido à entrada contínua de alimento, os microrganismos crescem e se reproduzem continuamente. Caso fosse permitido que a população dos mesmos crescesse indefinidamente, eles tenderiam a atingir concentrações excessivas no tanque de aeração, dificultando a transferência de oxigênio a todas as células. Ademais, o decantador secundário ficaria sobrecarregado, e os sólidos não teriam mais condições de sedimentar satisfatoriamente, vindo a sair com o efluente final, deteriorando sua qualidade. Para manter o sistema em equilíbrio, é necessário que se retire aproximadamente a mesma quantidade de biomassa que aumenta por reprodução. Este é, portanto, o *lodo biológico excedente*, que pode ser extraído diretamente do reator ou da linha de recirculação. O lodo excedente deve sofrer tratamento adicional, na linha de tratamento do lodo, usualmente compreendendo o adensamento, a estabilização e a desidratação (1; 4).

O sistema de lodos ativados pode ser adaptado para incluir remoções biológicas de nitrogênio e fósforo, atualmente praticadas em forma sistemática em diversos países. Com relação à remoção de coliformes, devido aos reduzidos tempos de detenção nas unidades do sistema de lodos ativados, tem-se que a eficiência é baixa e usualmente insuficiente para atender aos requisitos de qualidade dos corpos receptores (VON SPERLING, 1997 *apud* (4)).

2.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)

Os PSM são importantes tecnologias de tratamento de água e esgoto, que começam a crescer competitivamente. São superiores às tecnologias tradicionais de tratamento de água e efluentes, pois apresentam desempenho e economia comprovadamente maiores no tratamento (5).

A utilização de membranas tem por objetivo principal a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, etc.). O trabalho da membrana fundamenta-se no conjunto de métodos e propriedades concernentes ao transporte de matéria através de materiais com permeabilidade seletiva. Uma membrana semipermeável é, portanto, uma barreira que permite certas transferências de matéria entre dois meios que ela separa (LAPOLLI, 1998 *apud* (1; 9; 4)).

Os processos com membranas mais amplamente utilizados são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), eletrodialise (ED) e eletro-deionização (EDI), nos quais os quatro primeiros produzem permeados e concentrados. As aplicações se estendem de: 100 a 1000nm para MF, 5 a 100nm para UF, 1 a 5nm para NF, e 0,1 a 1nm para OR. Primeiramente, as aplicações de tecnologias baseadas em membranas no tratamento de esgoto estavam focadas no tratamento terciário de efluentes secundários, bem como na obtenção de efluentes com alta qualidade para reuso em diferentes propósitos. Mesmo assim, nos últimos dez anos, biorreatores à membrana vêm surgindo como uma tecnologia efetiva no tratamento secundário, considerando que as membranas aplicadas estão usualmente no campo de aplicação da MF e da UF (8).

A tecnologia de membranas é amplamente aceita para melhorar a qualidade dos diferentes tipos de água na superfície terrestre, desde as águas potáveis, até as não potáveis e salobras. A tecnologia de membranas também é usada em processos industriais e seus sistemas de tratamento (NICOLAISEN, 2002 *apud* (4)).

O aumento de escala e o contínuo aprimoramento dos sistemas de membranas são fatores importantes que viabilizaram a construção de sistemas em escalas sempre maiores, tanto que hoje, em países desenvolvidos, sistemas de membranas estão sendo projetados para substituir sistemas convencionais de tratamento de água em grandes escalas (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001 *apud* (1)).

2.3.1 Vantagens e Desvantagens

O mercado da MF está por volta de 1 bilhão de dólares, sendo o maior mercado dos PSM depois da hemodiálise (rim artificial) (2).

Entre as principais vantagens dos PSM, destaca-se (1; 4; 10):

1. Alta seletividade: permite a obtenção de permeado com características bastante específicas, a partir do uso de um só processo ou do acoplamento de processos;
2. Em geral são operados em temperatura ambiente, sendo desnecessário o controle da temperatura para promover a separação das fases;
3. Simplicidade de escalonamento: é facilitada a passagem de unidades pilotos para escala comercial pela utilização de módulos comerciais em unidades experimentais;
4. Fácil associação a outros sistemas;
5. Pequena área construída: o módulo de membrana necessita de uma pequena área construída para seu funcionamento. Isso ocorre porque a filtração por membranas pode trabalhar com concentrações de sólidos maiores do que o tratamento convencional de decantação;

As principais desvantagens apresentadas neste processo, ainda se devem ao aspecto inovador desta tecnologia, e são (1; 10):

1. Custo elevado: O custo das membranas é alto enquanto a vida útil é pequena, quando comparados às técnicas convencionais. A força motriz da separação por membranas é a pressão, que significa custos operacionais elevados (alto consumo de energia);
2. Resistência à adoção de novas tecnologias: a tecnologia tem sido pouco testada em escala comercial e é necessária a operação por períodos mais longos de tempo visando avaliar melhor seu desempenho e determinar os valores de parâmetros chaves do processo;
3. Troca periódica dos módulos de membranas: A substituição de membranas ainda é uma necessidade, contudo com o desenvolvimento da tecnologia a frequência para essa troca vem diminuindo.

2.3.2 Força motriz e transporte

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais 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, atérmicos, o

gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial) (2; 9).

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (Figura 2) (2; 9).

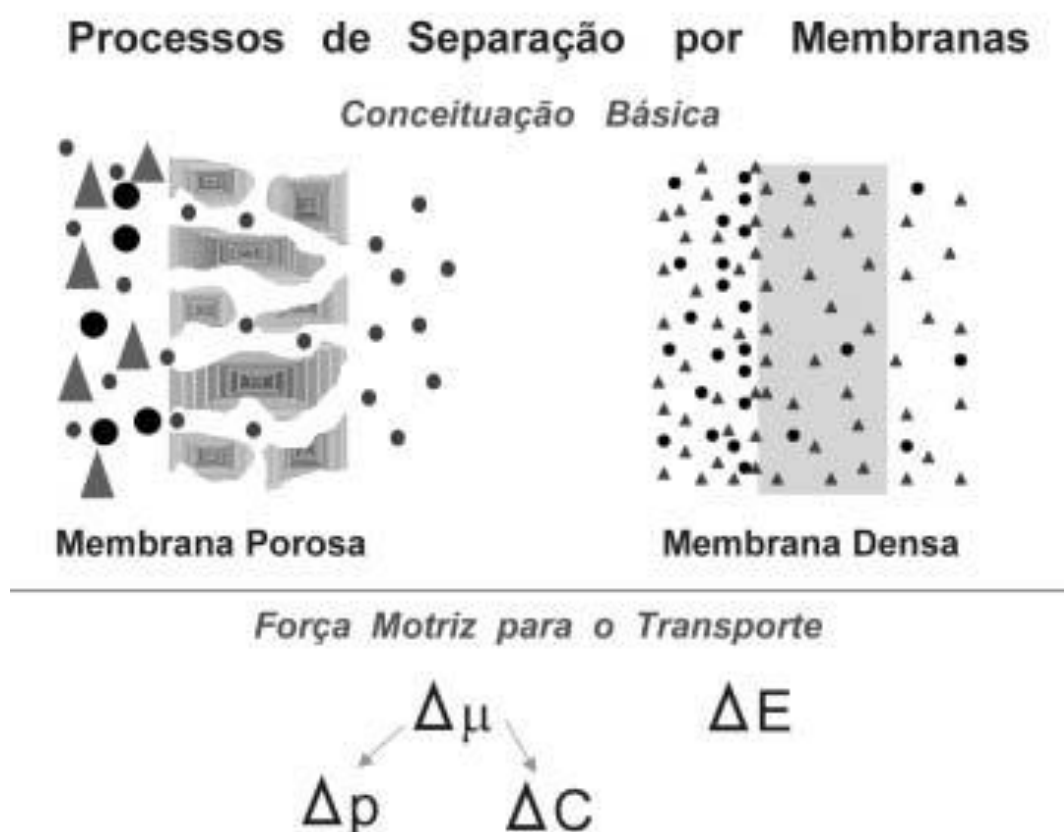


Figura 2 - Força motriz e transporte em membranas densas e porosas (2).

O Erro! Fonte de referência não encontrada. apresenta os PSM comerciais. Suas principais características, a força motriz e exemplos típicos de aplicação, além de destacar os materiais que ficam retidos e aqueles que formam o material permeado (2; 4).

Não são observadas diferenças significativas entre os processos de MF e UF, a não ser pelo maior diâmetro dos poros das membranas de MF e da pressão menor. Quando comparadas com a OR as diferenças, no entanto, são acentuadas. Na OR, a membrana é relativamente densa e praticamente sem poros (LAPOLLI, 1998 *apud* (4)).

Tabela 1 - Processos de Separação de Membranas Comerciais (2).

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar >500kDa (0,01 μ m).	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar >5000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/ concentração de proteínas; recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25atm)	Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de sucos de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar >5000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de Vapor	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.	Desidratação de alcoóis; eliminação de VOC da água.

A pressão de trabalho é bem superior em relação à MF e a UF. A classificação das membranas mais utilizada na área do saneamento básico é apresentada no **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (LAPOLLI, 1998 *apud* (4)).

Tabela 2 - Membranas utilizadas no tratamento de água e esgoto (4).

Membrana	Porosidade	Material Retido
Microfiltração	0,1 µm – 0,2 µm	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas.
Ultrafiltração	1.000 – 100.000 D	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus.
Nanofiltração	200 – 1.000 D	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana.
Osmose Reversa	< 200 D	Íons, praticamente toda a matéria orgânica.

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a MF, UF, NF e D. Além disso, as espécies presentes devem ser inertes em relação ao material que constitui a membrana, tanto quanto possível. 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 UF, MF e NF, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da D, 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, no meio em que se encontram, através dos poros da membrana (2).

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 polimérico (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independentemente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (2).

Os PSM podem ser caracterizados em função de dois parâmetros:

a) o *fluxo permeado*, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana;

b) a *capacidade seletiva* da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas.

Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_0) e sua concentração no permeado (C_p) (Figura 3) (2).

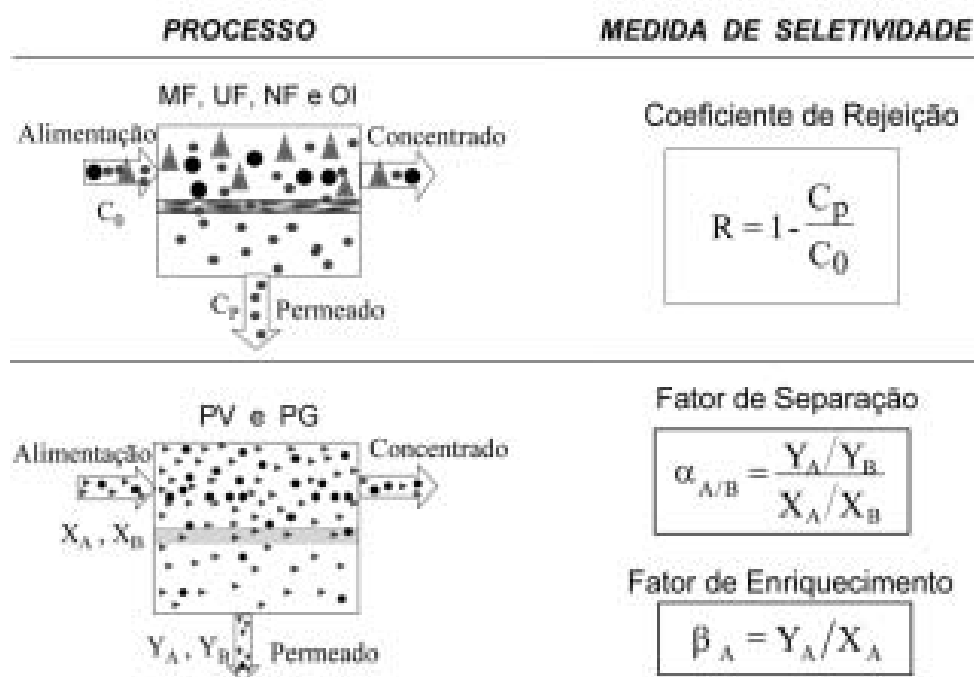


Figura 3 - Medidas de seletividade em processos com membranas (2).

Assim, quando $R=0$ a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual à sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R=1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente (2).

No caso de processos que utilizam membranas densas, como a PG e a PV, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade (α) ou através do fator de enriquecimento (β). O α , no caso de misturas binárias, é definido através do quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação (ver Figura 3). Já o β é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (2).

O fluxo da água pura transportada através da membrana na qual nenhum material será depositado sobre a superfície é descrita como (10):

Equação 1 – Equação do fluxo permeado para água pura

$$J = \Delta P / \mu \cdot R$$

Onde J é o fluxo permeado ($\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$); ΔP é a diferença de pressão entre os lados da membrana; μ é a viscosidade absoluta da água ($\text{N.s}/\text{m}^2$) e R é a resistência hidráulica da membrana (m^{-1}).

2.3.3 Microfiltração

A MF é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 μm (100 e 10.000 nm), sendo, portanto indicado para a retenção de materiais em suspensão e emulsão. Como as membranas de MF são relativamente abertas, as pressões empregadas como força motriz para o transporte são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar. Na MF o solvente, e todo o material solúvel, permeiam a membrana. Apenas o material em suspensão é retido (2).

O princípio básico é a alimentação passar pela superfície da membrana e o produto é chamado de permeado, enquanto o rejeito constitui o concentrado (ou retido). A membrana é simplesmente um material bidimensional usado na separação dos componentes de um fluido baseado no tamanho relativo. A capacidade da membrana em permitir a passagem unicamente de componentes específicos é chamada semi-permeabilidade. É um processo físico no qual os componentes separados permanecem quimicamente inalterados (8).

Filtração Tangencial

No sistema de filtração convencional, também chamado de *dead-end filtration*, o fluxo do permeado opera no mesmo sentido do fluxo de circulação. Por outro lado, na filtração tangencial, também conhecida como *cross-flow filtration*, o fluxo permeado circula em sentido perpendicular enquanto o fluxo de circulação do sistema permanece em sentido paralelo (Figura 4). Este fenômeno é possível devido à pressão que é aplicada ao sistema, dividindo assim o fluxo em permeado e recirculado (4; 9).

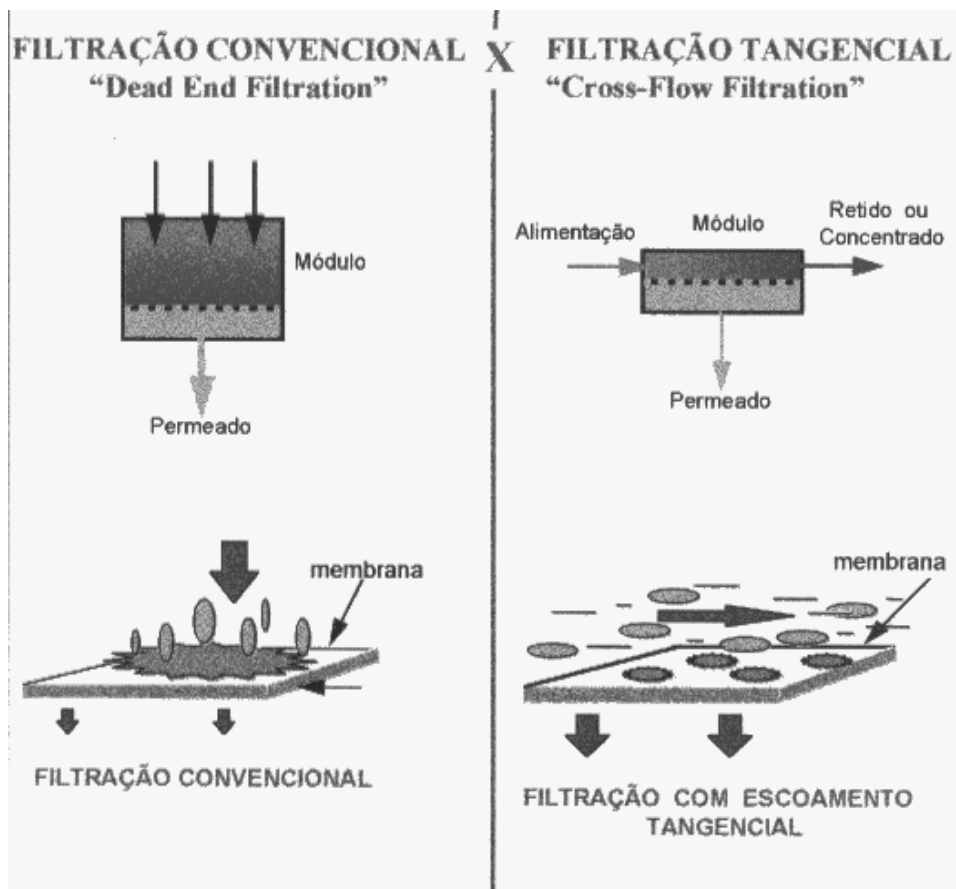


Figura 4 - Esquema ilustrativo da filtração convencional e filtração tangencial (4).

O sistema de filtração tangencial inclui uma bomba de recirculação aplica a pressão (força motriz) que governa o processo. A membrana é operada na configuração tangencial, na qual a habilidade de gerar uma pressão transmembrana alta associada ao alto número de Reynolds e corresponde a maiores fluxos permeados (10).

Por outro lado, os maiores fluxos da configuração tangencial indicam maior propensão ao *fouling* (deposição de partículas e espécies solúveis na superfície da membrana), que nesse caso aumentam a resistência ao fluxo permeado. A propensão da membrana ao *fouling* depende da solução de alimentação, do tipo de membrana e das condições operacionais (10).

A eficiência da filtração tangencial varia em função dos parâmetros operacionais do sistema tais como (Malack et al., 1996 *apud* (4)):

1. Velocidade tangencial;
2. Pressão transmembrana;
3. Temperatura;
4. Tamanho do poro da membrana;
5. Características do líquido permeado.

Pressão Transmembrana (PTM)

A *PTM* é a diferença de pressão entre o lado da alimentação da membrana e o lado do permeado. Quanto maior a *PTM* mais rápida é a velocidade de deposição das partículas sobre as membranas. Portanto, pressões mais baixas tendem a manter a filtração mais estável sendo menor a alteração da permeabilidade da membrana com o tempo. A *PTM* está diretamente relacionada ao acúmulo de partículas sobre a membrana quando a filtração envolve suspensões biológicas, como em MBR (1; 9).

A Figura 5 apresenta o comportamento da *PTM* com a variação do fluxo. A zona de *PTM* baixa representa aquela em que o fluxo aumenta linearmente com a *PTM*. Nesta zona, é a *PTM* que controla a filtração. Na região de *PTM* elevada, o fluxo não aumenta mais quando a *PTM* aumenta, podendo até mesmo ocorrer um decréscimo do fluxo em função do nível de colmatação da membrana. O ponto de transição entre as duas zonas corresponde ao fluxo crítico e também a uma *PTM* crítica (TARDIEU, 1997 e PROVENZI, 2005 *apud* (1)).

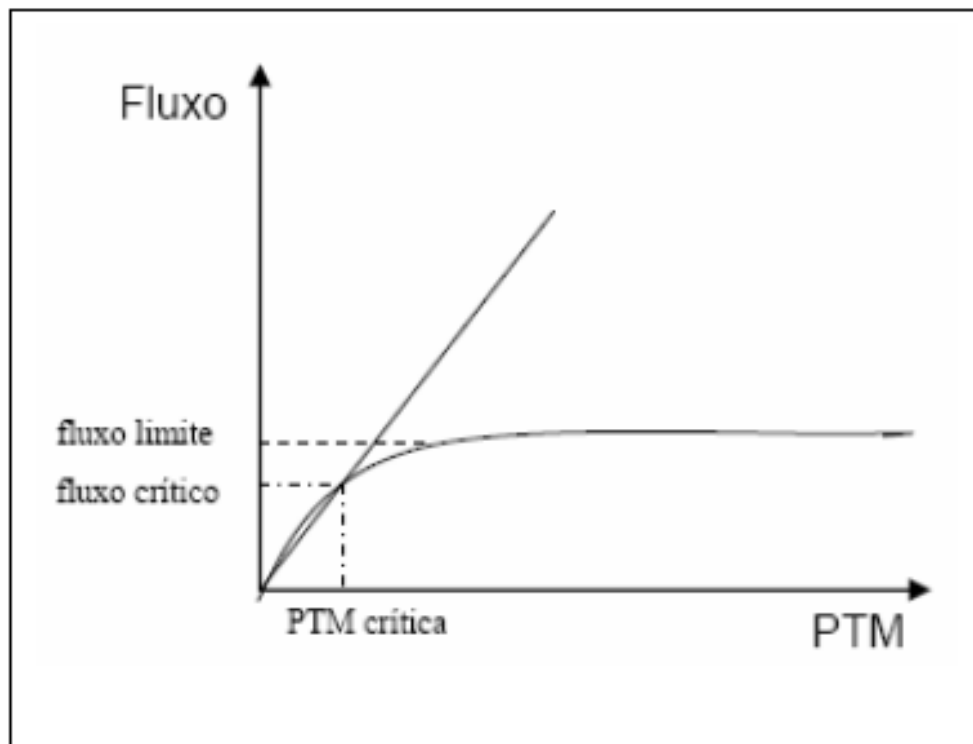


Figura 5 – Comportamento da *PTM* em função do fluxo (1).

Para o caso específico da aplicação da MF associada a um biorreator (MBR), a identificação do fluxo crítico é de fundamental importância para um desempenho adequado da membrana.

Através deste parâmetro pode-se estimar o momento da limpeza ou substituição da membrana. Sistemas com operação em fluxo crítico geram um maior consumo de energia, uma colmatação mais rápida ou irreversível, quando comparados a sistemas que operam em regime subcrítico (1).

Aplicações

O processo de MF é usado amplamente em vários setores da indústria, como por exemplo (4; 2; 9):

1. Clarificação de sucos de frutas, vinhos, sidra e vinagre;
2. Separação de gorduras e bactérias do leite;
3. Remoção da levedura da cerveja;
4. Clarificação do líquido antes de outros sistemas de filtração como UF ou ED;
5. Filtração de caldos fermentados;
6. Melhoria das soluções de limpeza nas indústrias de alimentos e metal mecânicas;
7. Tratamento de águas e esgotos;
8. Esterilização.

2.4 MEMBRANAS

Sobre a definição de membrana, considera que “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” (2).

2.4.1 Morfologia

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em três grandes categorias: *densas, porosas e compostas* (2).

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 (2).

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A Figura 6 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais (2).

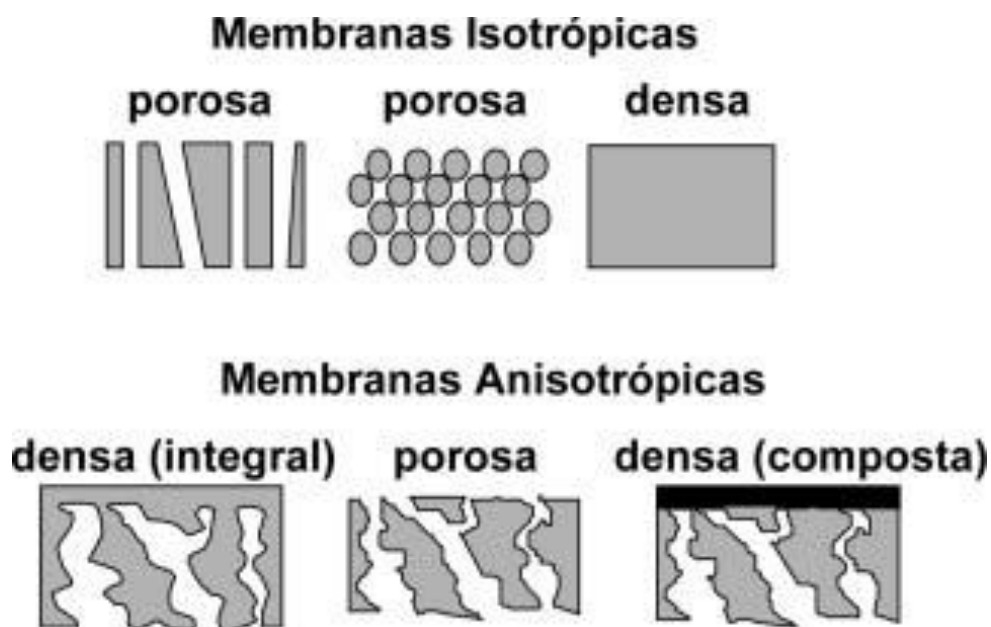


Figura 6 - Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (2).

Existem, ainda, membranas compostas de filme fino (TFC) com uma superfície extremamente fina de camada ativada (camada fina ou pele) sobre uma camada de substrato poroso muito mais espesso (camada suporte). A pele desempenha a função essencial no processo de filtração (NF, OR ou outras), controlando a solubilização e difusão dos solutos e da água. Diversos polímeros são bons candidatos à camada fina, incluindo poliamidas, polietileno, polisilano. Os candidatos à camada suporte incluem membranas de MF e UF de polisulfona (PSU) que atuam como substrato poroso que permitem a passagem da solução de alimentação e promovem resistência mecânica (3).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos às 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 envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas, as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a

gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (2).

2.4.2 Materiais

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros; e os inorgânicos, como metais e cerâmicos (2; 4).

As membranas de natureza orgânica apresentam menor custo de produção do que as inorgânicas, além de apresentarem características químicas e físicas mais variadas. No entanto, membranas inorgânicas permitem limpezas mais eficientes e possuem uma vida útil maior do que as membranas orgânicas. Podem, também, ser utilizadas em sistemas com temperatura elevada e com pH mais extremos (2; 8).

No **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados alguns dos materiais mais empregados no preparo de membranas comerciais.

Tabela 3 - Principais materiais utilizados no preparo de membranas (2).

POLIMÉRICOS		
1.	Acetato de celulose	Polímeros para pele densa de membranas compostas: 1. Poli(álcool vinílico) 2. Poli(dimetil siloxano) 3. Poli(uretana) 4. EPDM 5. EVA
2.	Poli(sulfona)	
3.	Poli(éter sulfona)	
4.	Poli(acrilonitrila)	
5.	Poli(éter imida)	
6.	Poli(carbonato)	
NÃO POLIMÉRICOS		
1.	Cerâmicas	
2.	Carbono	
3.	Óxidos Metálicos	
4.	Metais	

Polímeros Orgânicos: é uma classe de materiais extremamente versáteis, obtidos por síntese ou por extração de produtos naturais. Os sistemas poliméricos são formados de macromoléculas (usualmente com massa molecular acima de 20.000) com apreciáveis forças intermoleculares que garantem coesão, facilidade de formar filmes autosuportáveis e boas propriedades mecânicas (2; 8).

Inorgânicas: a classe tradicional é de material cerâmico. Representam uma opção que permite aumentar limites de operação à temperaturas elevadas (acima de 150 °C) e em meios quimicamente agressivos. São representantes clássicos desta categoria a alumina, a sílica, o óxido de

silício ou de alumínio, zircônio e titânio. Sua importância maior reside no fato de permitirem a fabricação de estruturas microporosas bem variadas com um bom controle de distribuição de tamanho de poros, caracterizadas por resistências térmicas e químicas elevadas e baixa plasticidade. Na categoria geral dos cerâmicos, deve-se mencionar que vários tipos de vidros e grafite também são usados para fabricar membranas microporosas. O vidro é basicamente sílica amorfa, enquanto o grafite é uma forma cristalina do carbono (2; 8).

O **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra uma comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas (CARDOT, 1999 *apud* (2)).

Tabela 4 - Comparação das propriedades das membranas inorgânicas e orgânicas (4).

Propriedade	Membrana Inorgânica	Membrana Orgânica
Aplicação	MF, UF	MF, UF, NF, RO
Resistência Térmica	Cerâmicas <250 °C Carvão/Grafite <180 °C Aço <400 °C	Acetato de Celulose <40 °C Polisulfona <90 °C Aramida <45 °C Poliacrolonitrila <60 °C Polipropileno <70 °C
Faixa de pH	0 – 14	Maioria dos polímeros: 2-12 Acetato de celulose: 4,5< pH< 6,5
Resistência Mecânica	Boa	Média a ruim, necessita de suporte
Tolerância a Materiais Oxidantes	Boa	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante (a maioria dos polímeros não resiste a ação de oxidantes)
Compactação	Não	Sim
Vida Útil	10 anos	5 anos

2.4.3 Classificação

De acordo com a ESMST (*European Society of Membrane Science and Technology*) as membranas classificam-se em (2):

De primeira geração (simétricas): as membranas de primeira geração são membranas isotrópicas ou simétricas com poros regulares, quase cilíndricos, que atravessam toda a espessura da membrana. Este tipo de membrana possui varias limitações devido à pressão. São pouco utilizadas em aplicações industriais, pois as perdas de carga são consideráveis. Essas membranas são sensíveis aos ataques de microrganismos. Dos principais inconvenientes são um fraco fluxo do permeado ligado às fortes perdas de carga devido à grande espessura e de uma duração de vida relativamente curta, devido a sua sensibilidade à hidrólise e aos ataques bacterianos.

De segunda geração (assimétricas): as membranas assimétricas ou anisotrópicas da segunda geração são caracterizadas por um gradiente de porosidade interno onde uma fina película fica situada sobre uma superfície mais grossa. Estas membranas são constituídas geralmente de um único tipo de polímero. Apresentam boas propriedades mecânicas e proporcionam um melhor fluxo de permeado, resistem bem aos ataques químicos e bacterianos, não suportando, porém, altas temperaturas e valores extremos de pH.

De terceira geração (composta): as membranas mais desenvolvidas são as de terceira geração, as membranas compostas. Nesses sistemas, a membrana filtrante é depositada na forma de um filme fino sobre a estrutura de suporte, que geralmente é uma membrana assimétrica. Estas membranas são as mais utilizadas devido à redução do custo operacional que geram. São as mais recentes e que apresentam melhor desempenho como boa resistência aos agentes químicos ($1 < \text{pH} < 14$), aos solventes, aos oxidantes, a fortes pressões e altas temperaturas.

2.4.4 Módulos

O módulo é o elemento básico de um sistema de membrana que congrega todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação da membrana como unidade de separação. O módulo contém os seguintes elementos (4):

1. Membranas;
2. Estruturas de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica aplicados ao sistema;
3. Canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado.

A aplicação de cisalhamento sobre a superfície da membrana é crítico no fluxo permeado e na supressão do *fouling*, porém sua geração é de alto custo. O bombeamento do lodo ativado induz a um “estresse por cisalhamento” ao floco microbiano levando-o a fratura. Disso, há uma diminuição do tamanho de partícula que eleva a quantidade de material causador de *fouling*, que pode significar um aumento da taxa de *fouling* (8).

Os módulos são projetados com os seguintes objetivos (4):

- Limitar o acúmulo de material retido pela membrana através da otimização da circulação do fluido a ser tratado;
- Maximizar a superfície da membrana por volume de módulo;
- Evitar a contaminação do permeado com o material do concentrado.
- Simplicidade de manuseio;
- Permitir a limpeza eficiente das membranas;
- Baixo volume morto.

Os principais tipos de módulos comercializados no mercado são: módulos com placas, módulos tubulares, módulos espirais, módulos com fibras ocas e módulos com discos rotatórios (SCHNEIDER et al., 2001 *apud* (4)).

2.4.5 Preparo

O principal objetivo de se produzir membranas com estrutura porosa, isotrópica ou não é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. A seguir será discutida a principal técnica de preparo de membranas microporosas poliméricas, a técnica de inversão de fases. Outras técnicas também são utilizadas e são apresentadas sucintamente nos itens subsequentes (2).

A técnica de inversão de fase

Loeb and Souriajan primeiramente introduziram o método de inversão de fase na preparação de membranas de acetato de celulose para desmineralização de água do mar. A grande maioria das membranas microporosas, isotrópicas e anisotrópicas, disponíveis comercialmente, são preparadas pela técnica da inversão de fase (2; 11).

Neste método, inicialmente dissolve-se o polímero formando uma fase única homogênea de solução polimérica. Esta solução é, então, espalhada em um substrato adequado para formar um filme fino uniforme com espessura entre 20 e 200 μ m, ou ainda, uma fibra oca. O processo segue pela desestabilização da solução polimérica, que se consegue através da indução do estado de supersaturação, pela adição de outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução. A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero. Por exemplo, a imersão em um banho de coagulação para que haja troca difusiva do solvente e do não-solvente e solidificação do polímero (2; 11).

As propriedades de transporte e a morfologia da membrana dependem fortemente da cinética e da termodinâmica do processo de inversão de fase. Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e não-solvente, da presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma é possível obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a MF até a separação de gases (2).

Existem vários meios de se induzir instabilidade a uma solução polimérica, podendo levar a sua precipitação. Para se obter certo controle sobre o processo de inversão de fase, algumas técnicas têm sido empregadas. Por exemplo, a precipitação térmica, na qual a solução polimérica é preparada

em altas temperaturas e então resfriada; a precipitação por evaporação de solvente, na qual a solução polimérica contém um não-solvente e um solvente volátil; a precipitação pela presença de vapores de um não-solvente, na qual o filme de solução polimérica é exposto a vapores de um não-solvente; a precipitação por imersão, na qual o filme de solução polimérica é imerso em um banho contendo um não-solvente do polímero (2).

A Figura 7 apresenta ilustrações das técnicas de indução da separação de fase em sistemas poliméricos.

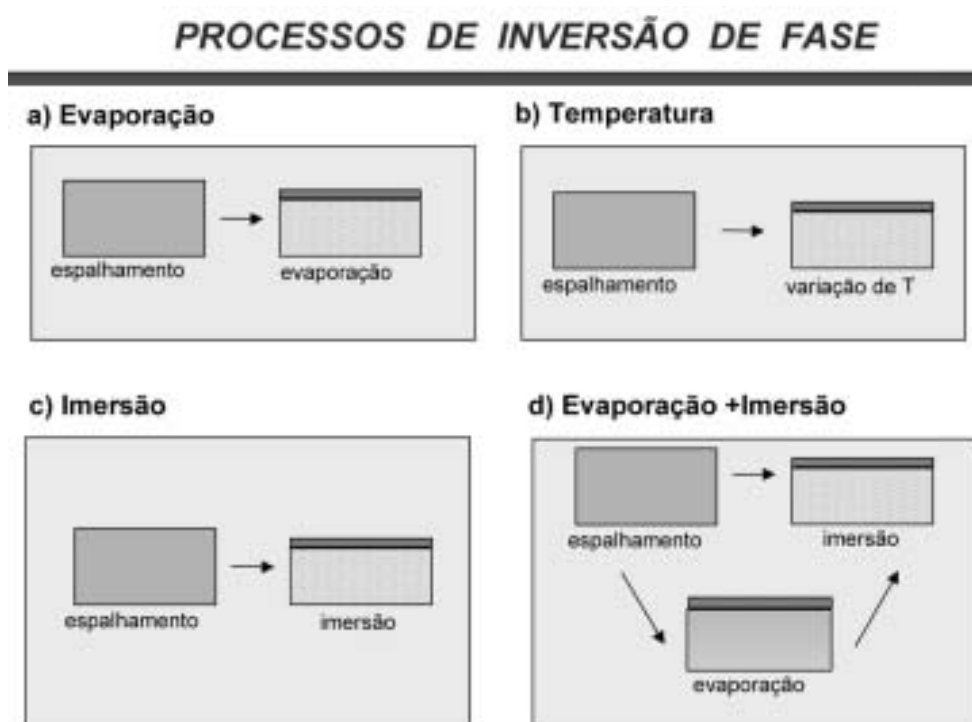


Figura 7 - Técnicas de indução de separação de fase em sistemas poliméricos (2).

No preparo industrial de membranas microporosas também são utilizadas outras técnicas, tendo como exemplos, a sinterização de particulados, que consiste na fusão incipiente de materiais na forma de pó; o estiramento, através do estiramento a quente de filmes isotrópicos densos de polímeros semicristalinos; e a gravação por bombardeamento de partículas radioativas (*track etching*), na qual o filme polimérico denso é submetido a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas e, posteriormente, há uma etapa de tratamento químico (2).

Na Figura 8, são apresentadas micrografias das possíveis morfologias que uma membrana polimérica pode ter, dependendo da técnica de preparo escolhida.

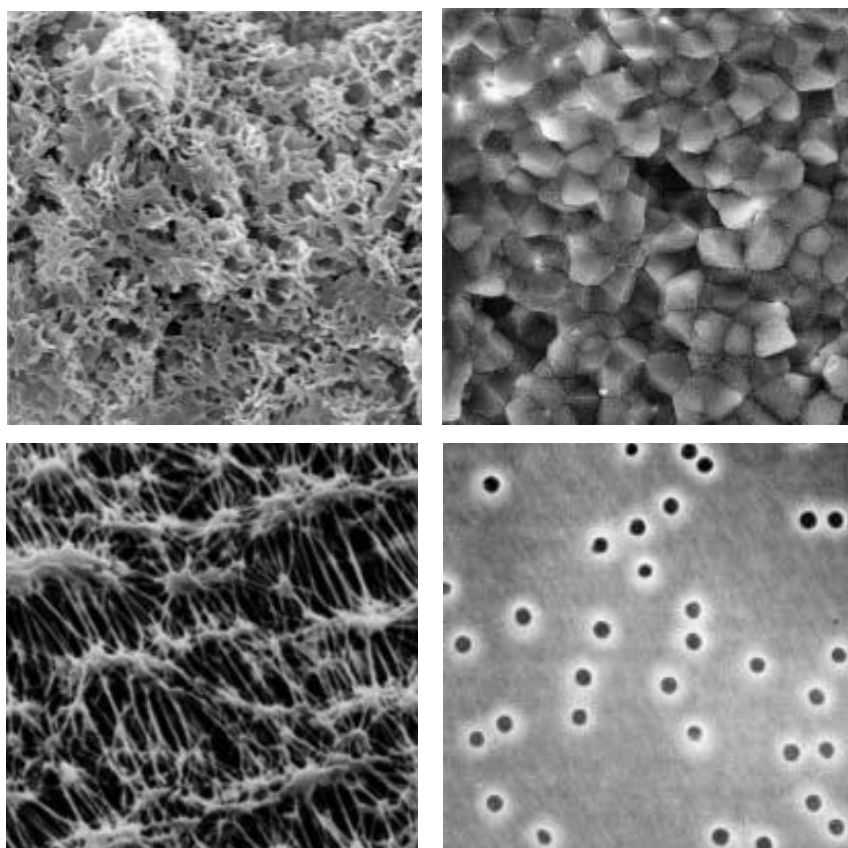


Figura 8 - Detalhe da seção transversal de membranas isotrópicas: de polipropileno produzida por inversão térmica (à esquerda, acima); de partículas de poli (etileno) produzida por sinterização (à direita, acima); PTFE produzida por estiramento mostrando a porosidade gerada (à esquerda, abaixo); de policarbonato produzida por gravação (à direita, abaixo) (2).

2.5 COLMATAÇÃO (OU FOULING EM MEMBRANAS)

As soluções filtradas no processo de MF contêm níveis elevados de material suspenso e dissolvido, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. O *fouling* pode surgir de partículas, desse material, depositadas na superfície da membrana, de macromoléculas adsorvidas na superfície ou de material depositado no interior da membrana, ou ainda de entupimento dos poros. Isso leva ao aumento da resistência da membrana ao fluxo que se manifesta pelo declínio do fluxo permeado ao longo do tempo (4; 10; 9).

Os fatores que afetam a taxa e a extensão do *fouling* na membrana podem ser divididos em três categorias (10; 4):

1. Tipo de membrana: material da membrana, tamanho e distribuição dos poros e configuração do módulo;
2. Condições operacionais: pressão, velocidade tangencial e turbulência;

3. Características do filtrado: natureza de solvente e soluto, concentração e natureza do filtrado.

Os mecanismos envolvidos na colmatção, como a polarização de concentração e a formação da torta (ou camada gel), são apresentados na Figura 9 (4).

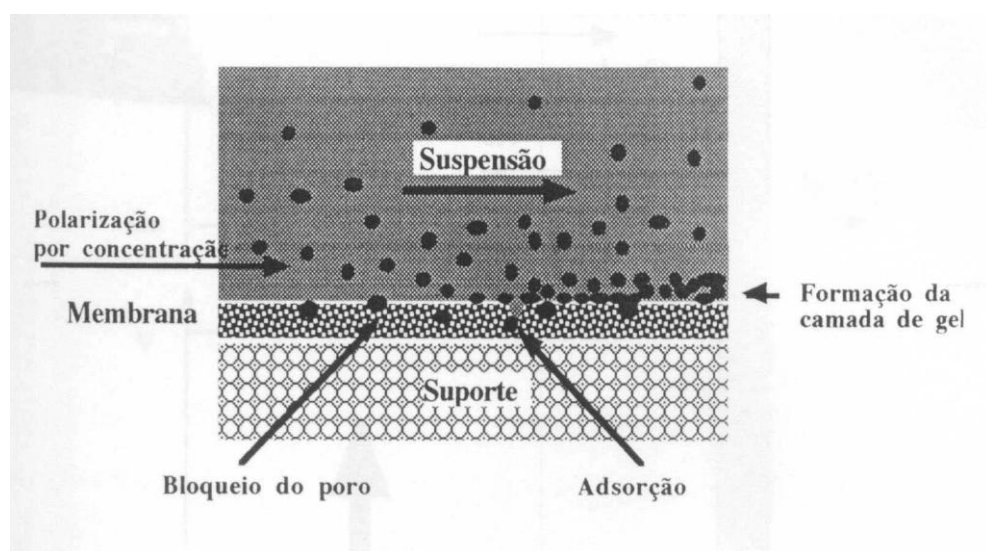


Figura 9 - Mecanismos envolvidos na colmatção de membranas (4).

O aparecimento do *fouling* na membrana ocorre, principalmente por dois mecanismos:

1. *Polarização de concentração*

Polarização por concentração é um fenômeno que ocorre pela tendência de acúmulo de soluto em uma camada líquida próxima à superfície da membrana. Este acúmulo leva a camada de líquido à estagnação em uma região adjacente à superfície da membrana. A concentração de soluto tende a aumentar ao longo do tempo obstruindo os poros e produzindo uma queda no fluxo do permeado. Esta queda de fluxo permeado caracteriza o primeiro estágio do aparecimento do *fouling*. Esta camada de espessura suposta constante, denominada como (δ), depende das condições hidrodinâmicas do sistema (4; 8; 10; 12).

Como a velocidade do líquido nesta camada é próxima de zero, o único modo de transporte de massa é a difusão, a qual é significativamente mais lenta do que o transporte convectivo do seio da solução. Como consequência, ocorre o aparecimento de uma resistência à filtração. A espessura dessa camada é dependente do sistema hidrodinâmico e pode diminuir com o aumento da turbulência do fluxo líquido (8).

Para reduzir os efeitos causados pelo fenômeno de polarização por concentração, várias alternativas são propostas, tais como: o aumento da velocidade de circulação (aumento da

turbulência), a diminuição da pressão transmembrana e a elevação da temperatura para diminuir a viscosidade (4).

2. Formação da torta

A formação da torta (camada gel) é causada pela adsorção de soluto e pela deposição de partículas, oriundas da água de alimentação, retidas na superfície da membrana. Altas concentrações de soluto na superfície da membrana podem causar precipitação formando a torta. Sua formação se inicia com a retenção de partículas com diâmetro maior do que o diâmetro dos poros que, após a formação da primeira camada, passam a atuar como uma membrana adicional. Esta torta geralmente tem uma estrutura irregular e uma dinâmica de crescimento própria, devido não somente à incorporação de material particulado com diâmetro maior do que os poros da torta, mas também pela incorporação de colóides, partículas e moléculas de tamanho menor do que os poros da torta, que são retidos por uma variedade de processos (4; 10; 8; 9).

O transporte convectivo de partículas e solutos para superfície da membrana é parcialmente balanceada pela difusão dessas espécies de volta para o seio da solução. Características do sistema irão determinar o balanço de forças que levam essas partículas da solução para a superfície da membrana e aquelas que as retiram da superfície e levam-nas de volta à solução (10).

Devido a este fenômeno, aparece então, uma resistência suplementar (R_g) causada pela formação de uma camada de gel resultante da precipitação das macromoléculas sobre a membrana (Figura 10) (4).

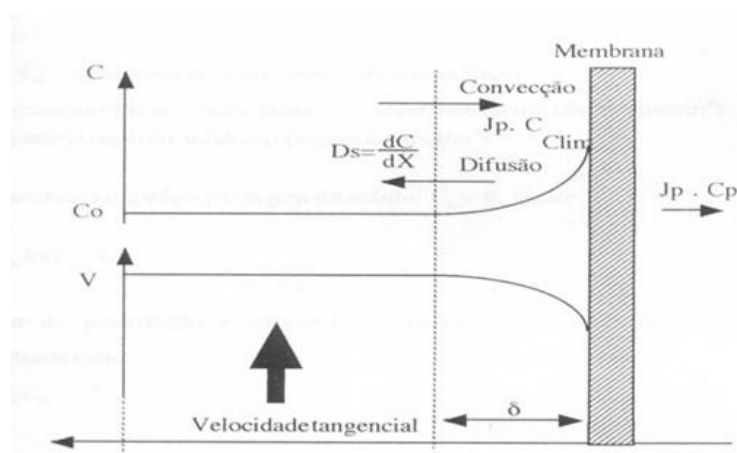


Figura 10 - Camada de gel e perfil de concentração para uma membrana (4).

Não é possível evitar a formação da camada de gel. A formação dessa camada depende das características da suspensão em circulação e, também, das condições em que é operado o sistema. O

equilíbrio entre as suas duas direções de convecção (deposição pela permeação e retirada por difusão) torna-se determinante, conduzindo a um estado de equilíbrio dinâmico, em que todas as partículas são agregadas e desagregadas em uma mesma taxa (4).

Assim como na zona de polarização, o controle da camada de gel pode ser feito através do aumento da turbulência ou da diminuição da pressão, ou, ainda, pela utilização de membranas fabricadas com outros materiais, para se reduzir a adsorção de solutos (JÖNSSON & JÖNSSON, 1995 *apud* (4)).

Fouling - conceitos gerais

De acordo com reconhecidos mecanismos (polarização por concentração e formação da torta), o *fouling* de membrana acontece por (8):

3. Entupimento completo: oclusão de poros por partículas sem superposição, i.e., uma só partícula maior que o diâmetro do poro;
4. Entupimento Intermediário: oclusão de poros por partículas superpostas, i.e., partículas menores que os poros causam o entupimento quando aglomeradas;
5. Entupimento padrão: Partículas menores que os poros depositam-se nas paredes interiores do poro, diminuindo o tamanho do poro;
6. Filtração da torta: partículas maiores que o tamanho dos poros se depositam sobre a superfície da membrana.

O *fouling* das membranas é um fenômeno muito complexo com relações diversas entre suas causas, por isso é muito difícil localizar ou definir claramente o *fouling* na membrana. As causas principais desse *fouling* são (8; 4):

1. Adsorção de macromoléculas e material coloidal;
2. Crescimento de biofilme na superfície da membrana;
3. Precipitação de material inorgânico;
4. Envelhecimento da membrana.

Um caminho para limitar custos operacionais é operar uma filtração de fluxo constante abaixo do fluxo crítico (J_{crit}). O fluxo crítico é definido como o balanço entre forças ligadas à pressão de filtração que mantém compostos na região da membrana e forças compartilhadas que de maneira oposta prende-os a uma certa distância dela. É essencial, para melhorar o desempenho, elevar o fluxo crítico e um caminho para isso é modificar as condições hidrodinâmicas para induzir instabilidades no fluxo através da superfície da membrana (12).

Um grande número de técnicas hidrodinâmicas baseadas na instabilidade dos fluidos foram propostas como impor pressões elevadas e fluxos pulsantes, borbulhamento de gás e promotores de turbulência (12).

Limpeza das membranas

O *fouling* nas membranas pode ser dividido sob o ponto de vista prático (8):

1. *Fouling* reversível: que pode ser removido da membrana por limpeza física;
2. *Fouling* irreversível: que pode ser removido por limpeza química;
3. *Fouling* irrecuperável: que não pode ser removido.

A Figura 11 ilustra a técnica de limpeza física que é realizada automaticamente utilizando uma válvula solenóide e um circuito de bombeamento do permeado (8; 2; 9).

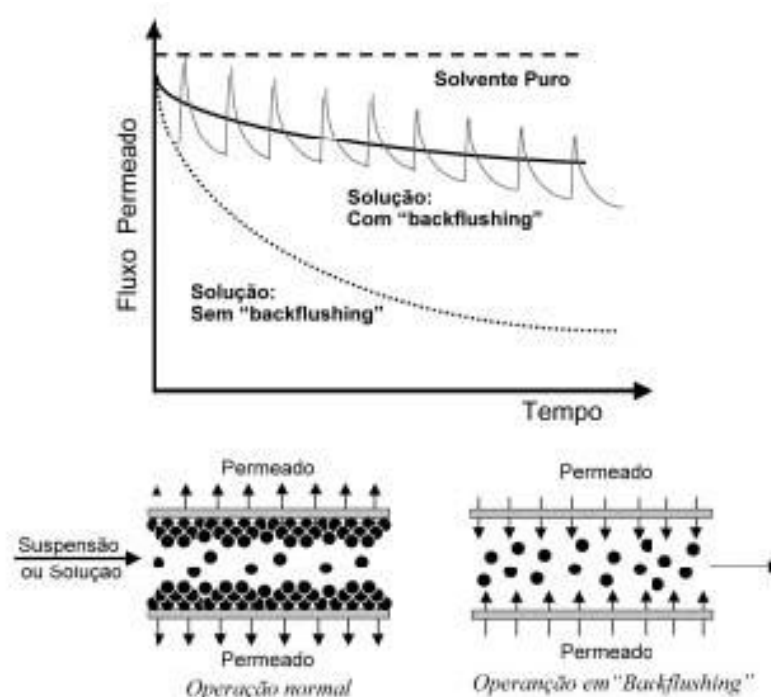


Figura 11 - Recuperação parcial de fluxo permeado usando a técnica de operação com retro-lavagem (2).

Limpeza física é realizada por retro-lavagem ou por relaxação, dependendo do tipo de módulo utilizado. A limpeza física é simples e rápida, sem produtos químicos e normalmente não afetam o material da membrana (8; 2).

Entretanto, a limpeza física não consegue remover todo o material depositado sobre a membrana. Por isso, a limpeza química, como um método mais efetivo, é capaz de remover depósitos mais fortemente aderidos. Usualmente são utilizados hipoclorito de sódio e hidróxido de

sódio, para remoção de depósitos orgânicos, e soluções ácidas para remoção de depósitos inorgânicos (8; 2).

A limpeza química é realizada por imersão da membrana na solução de limpeza ou acoplando-se o agente de limpeza na retro-lavagem. Um exemplo de aplicação desta técnica é apresentado na Figura 12 para o caso da MF da água de produção de petróleo. Os resultados indicam ainda que, mesmo com as limpezas periódicas, há uma queda suave do fluxo permeado com o tempo, indicando que a técnica utilizada não foi capaz de eliminar completamente possíveis alterações na membrana, provocadas pela colmatação (8; 2).

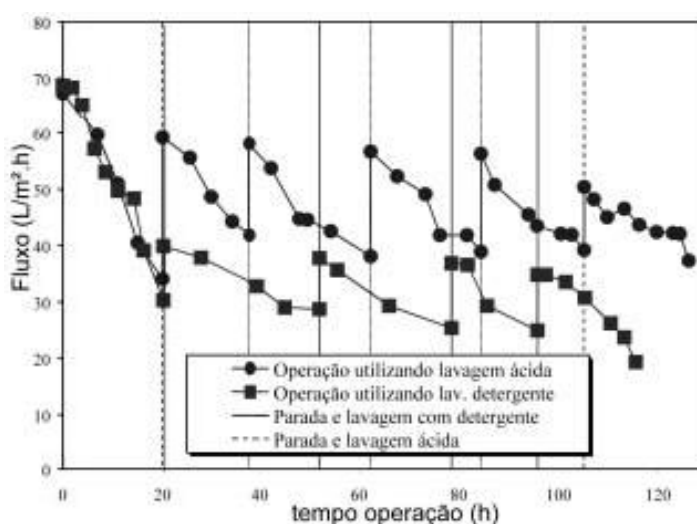


Figura 12 – Comportamento de um sistema de MF no processamento da água de produção de petróleo, submetido a limpezas periódicas da membrana (2).

O chamado *fouling* irrecuperável é formado pelo acúmulo de material ao longo dos anos de operação e, eventualmente, determina o tempo de vida da membrana (8).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Para selecionar corretamente uma determinada membrana para o processo de separação utilizado é essencial a caracterização dessa membrana.

O conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação, assim como fornece informações que permitem selecionar a melhor morfologia para uma dada separação (2).

As características a serem determinadas na caracterização são:

Espessura: Em membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da membrana, maior a sua resistência ao fluxo e menor a taxa de permeação. Para aumentar a resistência mecânica das membranas utilizadas industrialmente, elas apresentam suporte macroporoso. A nova resistência ao fluxo apresentada pelas membranas é sempre inferior a da subcamada. Dessa forma, a camada filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam com resistências ao fluxo decrescentes e em série (4).

Porosidade (porosidade superficial, tamanho e distribuição de tamanho de poro): é a relação existente entre a parte sólida e os poros da membrana, isto é, pode ser considerada como a quantidade de vazios em sua estrutura. Independente da forma dos poros é importante que os poros sejam passantes. Somente estes poros contribuem para o fluxo permeado. No entanto, algumas técnicas de caracterização detectam, indiscriminadamente, poros ativos e não ativos. Além da forma dos poros, a porosidade superficial é outro parâmetro importante. Dela depende o valor do fluxo permeado, para uma dada aplicação. Membranas de MF apresentam porosidade superficial que variam de 5 a 50%. As membranas de UF são muito menos porosas. Apresentam porosidade superficial na faixa de 0,1 a 1%. A seletividade depende da distribuição dos diâmetros dos poros. A sua determinação para uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização. No entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, e sim, com certa distribuição em torno de um diâmetro médio (4; 2).

Diversos métodos têm sido propostos para a caracterização da morfologia de membranas microporosas. Basicamente, existem dois enfoques distintos, ou seja, a observação direta da membrana e a determinação, por métodos indiretos, de fatores relacionados ao tamanho e densidade de poros (2).

Em meios porosos tradicionais, os parâmetros mais usuais para a caracterização são: o tamanho médio de poros, a distribuição de tamanho de poros, a porosidade, a tortuosidade e a área superficial específica. Outro aspecto a ser salientado é a presença de anisotropia. Neste caso, os parâmetros ligados à morfologia devem ser determinados em relação à camada superficial (pele) da membrana, que representa a principal resistência ao transporte (2).

A observação direta da morfologia da membrana é feita por microscopia eletrônica e, em alguns casos, por microscopia ótica. Quando métodos indiretos são utilizados, deve ser ressaltado que parâmetros como o tamanho médio de poros ou a distribuição de tamanho de poros, não têm significado geométrico verdadeiro. Estes parâmetros são calculados como base em poros cilíndricos paralelos hipotéticos que devem apresentar um comportamento equivalente aos espaços vazios reais (Figura 13) (2).

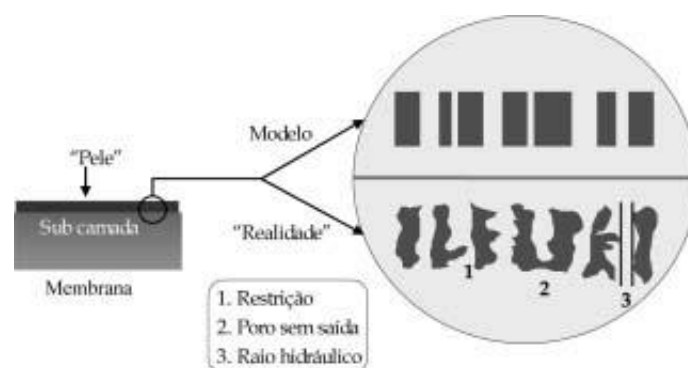


Figura 13 - Morfologia “real” e “ideal” da pele de uma membrana de ultrafiltração (2).

Os principais métodos de caracterização de membranas porosas são apresentados resumidamente no **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Os métodos mais utilizados são discutidos a seguir:

Tabela 5 - Principais métodos de caracterização de membranas microporosas (2).

Método	Princípio	Tamanho de Poros	Limitações	Vantagens	M/P*
Microscopia Eletrônica	Observação	> 500 Å	Boa definição para poros >500 Å	DTP (Distribuição de Tamanho de Poros)	M
Porosimetria de Mercúrio	Equilíbrio pressão e tensão superficial	7,5µm a 20Å	Pressões elevadas e anisotropia	Rapidez, DTP.	M
Adsorção e Dessorção de Gás	Condensação capilar/tensão superficial	500 a 15Å	Equilíbrio lento e anisotropia	DTP	M
Termoporometria	Abaixamento da temperatura de fusão	1500 a 15Å	Interação líquido/polímero e anisotropia	Não há secagem e compressão.	M
Permeabilidade	Escoamento de um fluido	ampla	Só valores médios podem ser medidos	Equipamento simples e rapidez.	P
Ponto de Bolha	Tensão superficial		Poros >1.000 Å	Rapidez.	M
Permeação Gás-Líquido	Desobstrução do poro quando $P_{ext} > \sigma_{sup}$	> 300 Å	Não é sensível para poros pequenos	Determina poro máximo e DTP.	P/M
Perporometria	Condensação capilar/permeabilidade de gases	300 a 20Å	Interação penetrante/polímero	DTP	P/M
Rejeição Parcial de Solutos	Relação entre retenção e	ampla	Relação MM/tamanho e	DTP	P

	tamanho de poro (r)		deformação molécula		
--	------------------------	--	------------------------	--	--

MEV

Este método permite a determinação da espessura da membrana, bem como a visualização da isotropia ou anisotropia (morfologia). Além disso, permite a determinação da porosidade superficial em função da determinação da distribuição dos diâmetros dos poros na superfície.

Neste método, a imagem é registrada com o uso de um microscópio eletrônico e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, podendo-se medir os diâmetros dos poros na superfície (4).

O limite de resolução dos microscópios eletrônicos de varredura está por volta de $0,01\mu\text{m}$ (10nm) e, por este motivo, é possível uma boa caracterização de membranas de MF que apresentam poros na faixa de 0,1 a $10\mu\text{m}$ (2).

Na

Figura 14 é apresentada uma fotomicrografia da superfície superior de uma membrana de MF, bem como a mesma foto processada por um analisador de imagens, onde se obtém a curva acumulada e a de distribuição de tamanhos de poros (2).

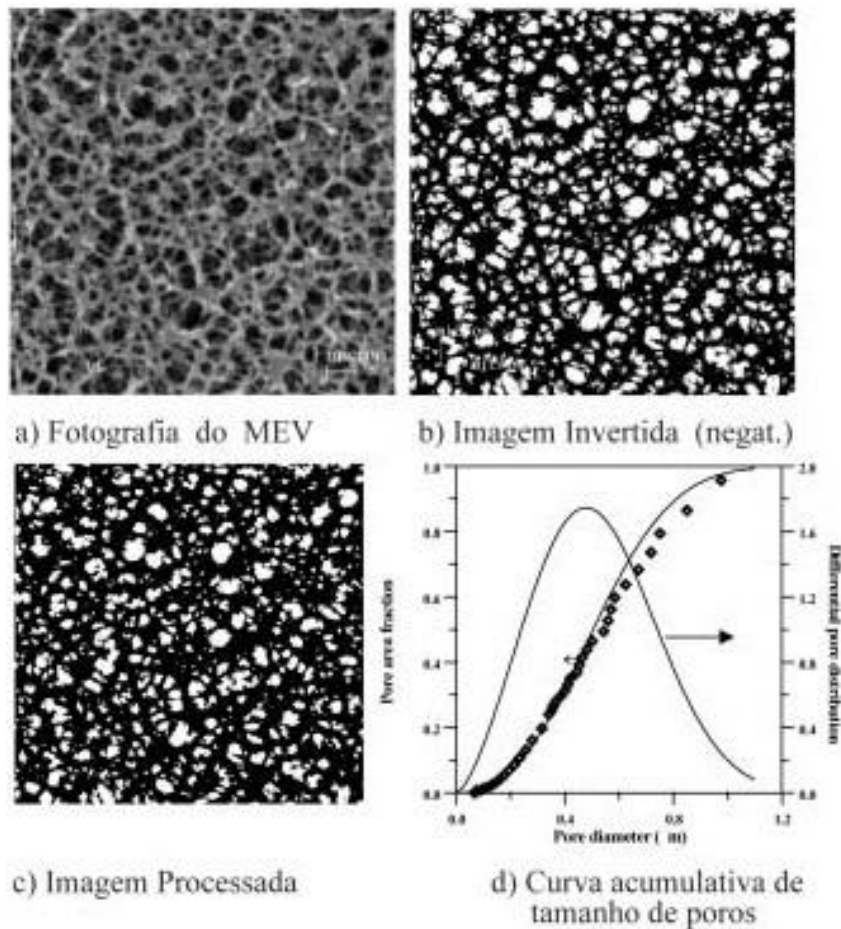


Figura 14 - Caracterização de uma membrana de MF por MEV e Analisador de Imagens (2).

Permeabilidade

Medidas de fluxo permeado através de membranas porosas podem ser utilizadas para se estimar tamanho de poros dessas membranas. O mecanismo de transporte é o do fluxo capilar convectivo, em que cada poro é assimilado a um capilar e a soma de todos os escoamentos fornece o fluxo total. A permeabilidade à água permite avaliar a porosidade superficial e da subestrutura da membrana, fornecendo informações sobre as propriedades hidrofílicas-hidrofóbicas, portanto, sendo fundamental para sua caracterização (4; 2).

A lei de Hagen-Poiseuille permite expressar o transporte de solvente por uma membrana. A relação a seguir fornece o fluxo de solvente (4):

Equação 2 – Lei de Hagen-Poiseuille

$$J = N \cdot \pi \cdot dp^4 \cdot \Delta P / 128 \cdot \mu \cdot \ell$$

Onde:

J: fluxo do solvente (normalmente expresso em $m^3/m^2 \cdot s$); N: número de poros por unidade de superfície (m^{-2}); dp: diâmetro de poros (m); ΔP : pressão transmembrana (Pa); μ : viscosidade dinâmica (Pa.s); ℓ : comprimento do poro (m).

Sendo:

Equação 3 – Número de poros por unidade de superfície

$$N = (4.\epsilon) / (\pi.\tau.dp^2)$$

Onde:

ϵ : porosidade (s.d.); τ : fator de tortuosidade (s.d); dp : diâmetro dos capilares (m).

Substituindo a Equação 2 na Equação 3 tem-se:

Equação 4 – Lei de Hagen-Pouseillie em função da resistência total da membrana.

$$J = (\epsilon.dp^2/32. \ell.\tau) . (\Delta P/\mu). RT$$

Onde:

RT: Resistência total da membrana (m^{-1}).

Para o caso de soluções que apresentam diferentes tipos de macromoléculas e de massas moleculares variadas e partículas em suspensão, devem-se levar em consideração outras resistências ao fluxo de permeado. Assim sendo, a Equação 4 torna-se (4):

Equação 5 – Fluxo permeado para soluções com partículas em suspensão

$$J = (\Delta P - \Delta\pi) / \mu (RM + RP + Rg + Rc)$$

Onde:

J: fluxo de permeado ($m^3/m^2. s$); ΔP : pressão mecânica aplicada (Pa); $\Delta\pi$: pressão osmótica (Pa); μ : viscosidade da solução (Pa.s); R_M : resistência da membrana (m^{-1}); R_p : resistência da zona de polarização (m^{-1}); R_g : resistência da camada de gel (m^{-1}); R_c : resistência devida à colmatação (m^{-1}).

Porosidade

Pode ser considerada apenas a porosidade da parte superficial da membrana, ou seja, da camada filtrante e, neste caso, será expressa em poros/ m^2 , ou ainda, pode ser referida a toda a membrana e ser expressa como (4):

Equação 6 – Equação da porosidade

$$\epsilon = 1 - DM/DP$$

Onde:

ϵ : Porosidade (s.d); DM: Densidade da membrana (kg/m^3); DP: Densidade do polímero (kg/m^3).

Quanto maior a porosidade da subcamada, menor a resistência ao fluxo do solvente através da membrana. A porosidade de uma membrana relaciona-se diretamente com o processo utilizado em sua preparação ou em seu pós-tratamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MEMBRANAS

As membranas analisadas foram MF-Milipore™ Membrane Filters e membrana de PVDF da Synder Filtration.

Membrana 1: MF-Milipore™ Membrane Filters. Segundo dados obtidos junto ao fabricante, trata-se de uma membrana formada por uma mistura biologicamente inerte de acetato de celulose e nitrato de celulose. Possui um tamanho de poro de 0,22 µm e é hidrofílica, que indica a sua utilização com solvente aquoso. Além disso, possui uma espessura de 150 µm, cor branca e uma temperatura de operação máxima de 55 °C. É indicada uma taxa de fluxo de água de 18 mL/min/cm² e uma porosidade de 75% (13).

Membrana 2: Adquirida junto a BDB Filtros. Segundo dados obtidos junto ao fabricante, trata-se de uma membrana formada por fluoreto de polivinilideno modificado (PVDF). Possui um tamanho de poro de 0,2 µm e é hidrofílica, que indica a sua utilização com solvente aquoso (14).

As membranas poliméricas foram escolhidas pela sua ampla utilização no mercado e pela diversos grupos de pesquisa que se dedicam à análise e aplicação dessas membranas, em especial as membranas de acetato de celulose e de PVDF.

3.2 COLETA DO LODO

A coleta do lodo foi realizada na estação São João do bairro Navegantes no município de Porto Alegre. A coleta foi feita no tanque de aeração, onde a concentração do lodo estava em torno de 4 g/L. Com a intenção de aumentar a concentração de do lodo, foi realizada em etapa de decantação e despejo de água, tendo o cuidado de preservar o material suspenso coletado. Em seguida foi coletado mais lodo do tanque de aeração e o procedimento de decantação foi repetido. Dessa forma, a concentração do lodo coletado se aumentou com relação à concentração padrão do tanque. Coletou-se, ao final, aproximadamente 15 litros de lodo.

3.3 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST)

A determinação de SST foi realizada segundo as normas *Standard Methods for the examination of water and wastewater (APHA, 1985)* e consiste na filtração através de um cadinho filtrante pesado. O resíduo retido é seco em estufa em temperatura entre 103 e 105 °C até massa constante. A diferença entre a massa do cadinho antes e depois da filtração da amostra corresponde aos SST.

O primeiro passo é a preparação do cadinho filtrante. Consiste na colocação deste cadinho em aparato para filtração (quitassato e bomba a vácuo). No caso deste trabalho, sobre a camada filtrante do cadinho foi colocada uma membrana de MF para evitar a passagem de partículas menores que os poros do cadinho, as quais, para esta verificação, devem ser consideradas no cálculo de SST. Através do cadinho (+ membrana de MF) são passadas três sucessivas porções de água para lavagem, até a remoção de todos os traços de água. O cadinho é então removido e seco em estufa entre 103 e 105 °C. A seguir a resfria-se até temperatura ambiente em dessecador e mede-se (m_1). Repete-se a operação de secagem e pesagem até massa constante.

Então um volume exato de 100 mL (V) de lodo homogeneizado é filtrado e lavado com três sucessivas porções de 10 mL de água para a remoção de sólidos dissolvidos. O cadinho é seco até também atingir massa constante (m_2), conforme realizado anteriormente para o cadinho sem a filtração da amostra.

Dessa forma, a massa final do cadinho após a filtração menos a massa do cadinho antes da filtração resulta na massa de sólidos suspensos totais para aquele volume. Conforme a Equação 7:

Equação 7 - Cálculo de Sólidos Suspensos Totais.

$$SST = \frac{(m_2 - m_1)}{V}$$

3.4 ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada uma unidade experimental de MF em escala de bancada (Figura 15). O módulo de membranas é do tipo placa plana, possui 0,0055 m² de área útil e é operado com fluxo tangencial.

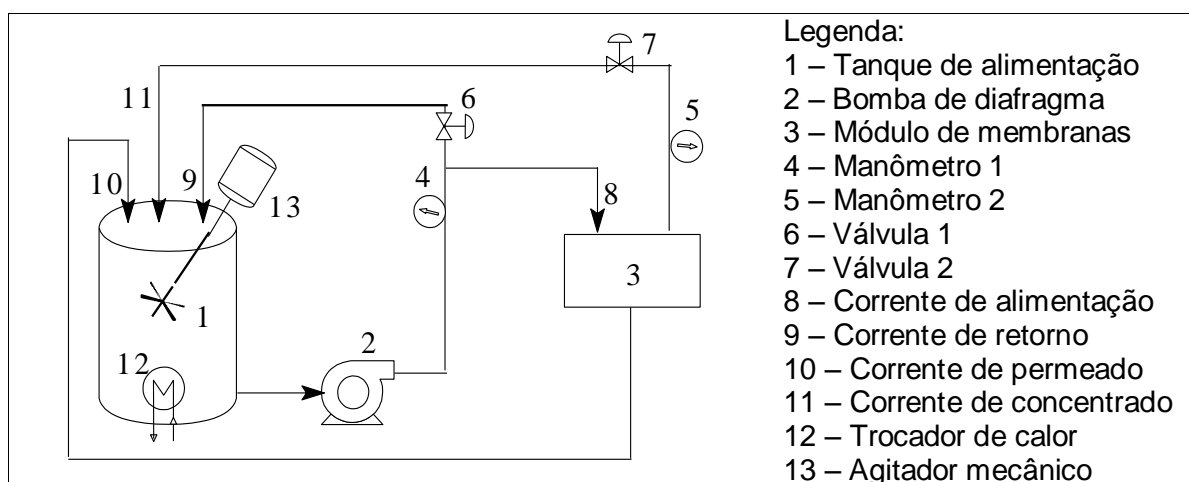


Figura 15 - Esquema da unidade experimental

O sistema de filtração foi operado no modo de reciclo total, de tal maneira que as correntes de permeado e concentrado retornassem ao tanque de alimentação. Assim, a concentração no tanque de alimentação pode ser considerada constante. A temperatura foi mantida a 22 ± 1 °C.

Os parâmetros SST, PTM (pressão transmembrana) e velocidade tangencial adotados neste experimento, são produto de estudos prévios parcialmente publicados no *VIIth Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology* (15).

O ensaio de MF compreende uma etapa de compactação da membrana, uma etapa de verificação da permeabilidade ao solvente (nesse caso, a água) e uma etapa de verificação da permeabilidade ao lodo. Nas etapas de compactação e permeabilidade ao lodo o parâmetro medido foi a variação do fluxo permeado em função do tempo, enquanto na etapa de verificação da permeabilidade à água, o parâmetro medido foi a variação do fluxo permeado em função da variação da pressão transmembrana (PTM).

O primeiro ensaio foi realizado utilizando a membrana 1. O ensaio foi realizado, inicialmente, na etapa de compactação da membrana, que durou aproximadamente 4 horas e 40 minutos. Nessa etapa o volume de água utilizada no reservatório foi de 4 L e a PTM utilizada foi $1,5 \text{ kgf/cm}^2$, porque a PTM de operação utilizada durante a filtração do lodo é de $0,6 \text{ kgf/cm}^2$ e a PTM de compactação deve ser maior que a PTM de operação para garantir uma compactação completa da membrana (2).

Na etapa posterior à compactação, verificou-se a permeabilidade da membrana a água. As PTM's variaram de $0,3$ a $1,5 \text{ kgf/cm}^2$, com intervalos de $0,3 \text{ kgf/cm}^2$.

Posteriormente, iniciou-se a etapa de MF do lodo. Com isso, a água utilizada nas etapas anteriores foi totalmente retirada do reservatório. A partir disso, adicionou-se o lodo. A PTM foi mantida constante ($0,6 \text{ kgf/cm}^2$) e usada a maior velocidade tangencial possível para o sistema, 2 m/s , pois, maiores velocidades tangenciais proporcionam maior fluxo de permeado por um maior período de tempo (Setiadi & Wenten e Tardieu et al. *apud* (15)). A MF prosseguiu por 3 horas, quando o sistema foi desligado. Antes da abertura do módulo, seguiu-se uma etapa de lavagem, na qual se utilizou somente água sem aplicação de pressão, já que o objetivo dessa lavagem foi somente retirar o lodo remanescente no módulo.

O segundo ensaio foi realizado nos mesmos moldes do primeiro, porém, utilizou-se a membrana 2 em substituição à membrana 1. As mesmas condições de operação, como concentração do lodo e PTM foram mantidas a fim de verificar a influência das diferentes membranas no procedimento. A etapa de compactação da membrana 2 durou 3 horas e meia.

As membranas utilizadas no procedimento foram conservadas submersas em água até sua preparação para as análises.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS

Diversas análises foram realizadas para a caracterização das membranas antes, durante e depois do processo de MF. Entre elas: teste de MF, análise visual, MEV, outras.

3.5.1 Teste de Microfiltração

Os resultados obtidos no teste de MF serão apresentados conforme as três etapas que compreendem o processo: compactação, permeabilidade à água e permeabilidade ao lodo.

A etapa de compactação é de fundamental importância nos processos de separação por membranas, porque essas membranas têm a necessidade de se acomodar nas condições de operação, principalmente quando é imposta a pressão de operação. Além disso, a exposição à água antes da etapa de filtração do lodo funciona como limpeza da membrana e permite a interação da água com o material formador da membrana (absorção, por exemplo).

É importante que esta etapa seja realizada antes da filtração propriamente dita para que ela não ocorra durante a filtração do lodo. Caso ela ocorra durante a filtração do lodo, pode haver a penetração de material sólido na estrutura interna da membrana, diminuindo o fluxo permeado final (constante) e o tempo de vida útil da membrana. A etapa se caracteriza pela diminuição do fluxo permeado nas primeiras horas de operação, até a estabilização, que indica o fim da compactação.

A etapa de permeabilidade à água consiste em verificar a variação de fluxo permeado em função da variação da pressão transmembrana. Espera-se uma relação linear entre esses parâmetros, já que não há soluto presente na filtração, há somente água. Também se espera que as retas de ajuste dos dados analisados de cada membrana tenham início na origem do gráfico, ou seja, quando a PTM for zero, o fluxo permeado também é zero. Contudo, no sistema em questão, a medição de pressões próximas a zero se mostrou difícil, bem como em pressões superiores a 1,5 kgf/cm².

A etapa de filtração de lodo também foi analisada pela medição do fluxo permeado em função do tempo e teve duração de 3 horas em cada ensaio. Nesta etapa do procedimento, espera-se uma diminuição inicial do fluxo permeado em função da polarização por concentração e uma queda mais suave e constante com o tempo causada pela formação e crescimento da torta sobre a superfície da membrana, características da colmatação.

3.5.2 Análise Visual

A análise visual das membranas foi realizada logo após a retirada de cada membrana do módulo, logo ao fim do procedimento de MF.

3.5.3 Microscopia Ótica

Antes da análise, as membranas foram retiradas da água e secas ao ar. O ensaio foi realizado no microscópio Nikon Eclipse ME600. As membranas foram analisadas em microscópio ótico antes e depois da sua utilização na filtração. Foram registradas imagens das membranas na visão perpendicular (visualizando a espessura) e na visão de topo (visualizando a superfície filtrante).

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada no microscópio eletrônico e varredura (MEV) modelo Shimadzu SSX-SSO Superscan.

As membranas foram retiradas da água, embebidas em álcool, para então serem secas ao ar. Este procedimento visa à diminuição da tensão superficial do solvente (2). Isto foi feito, porque a água tem tensão superficial de $\gamma = 0,072$ N/m enquanto o álcool tem tensão superficial de 0,0223 N/m, e uma maior tensão superficial do solvente durante a secagem da membrana pode provocar alterações nos microporos da estrutura da membrana.

Seguiu-se uma etapa de fratura criogênica das membranas com a imersão destas em nitrogênio líquido. Há ressalvas quanto a fratura da membrana 2, porque não foi satisfatória, de forma que há um comprometimento de toda a análise de MEV dessa membrana. Em função do suporte fibroso da membrana a fratura criogênica não foi completa, sendo necessário o corte mecânico cisalhante (tesoura), que pode interferir na visualização da membrana.

O preparo dos corpos de prova para análise no MEV prosseguiu com o recorte e colagem no suporte metálico, necessário para a realização do ensaio

Foi necessária ainda uma etapa de *sputtering*, que tem por finalidade recobrir estes com uma fina camada de ouro (~ 300 Å), para que suas superfícies se tornem condutoras, que é uma característica fundamental para a análise de MEV.

Os corpos de prova foram, então, encaminhados ao MEV.

3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Amostras foram encaminhadas para a análise termogravimétrica (TGA). Realizada no equipamento Universal V4.2E TA Instruments.

O ensaio foi realizado nas membranas antes e depois da execução do ensaio de MF. A rampa de aquecimento foi de 20 °C/min entre a temperatura ambiente e 675 °C, em atmosfera de nitrogênio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação dos sólidos suspensos totais do lodo (SST)

O teste realizado em duplicata (conforme o **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) encontrou um valor de concentração médio de 13,20 g/L de sólidos suspensos totais para o lodo coletado. Para utilização no processo de MF a concentração escolhida de SST foi de 10 g/L. Em função disso, utilizou-se uma parte de água para três partes de lodo. A concentração de sólidos suspensos totais utilizada foi assim escolhida porque este trabalho está inserido em outro projeto, no qual existe um biorreator que opera sob esta condição de concentração de sólidos suspensos de 10 g/L.

Tabela 6 - Cálculo de sólidos suspensos totais.

Sólidos Suspensos			V = 20 mL = 0,02 L	
Amostra	Cadinho	Massa Inicial	Massa Seco	SST (g/L)
1	2550	48,8903	49,1525	13,11
2	2602	51,0044	51,2702	13,29
Média				13,20

4.2 Teste de Microfiltração

O teste de MF foi realizado nas membranas 1 e 2 de forma satisfatória. Foi possível determinar cada etapa do processo (compactação, permeabilidade à água e permeabilidade ao lodo) através das medidas de fluxo permeado em função variação da pressão transmembrana (permeabilidade à água) e em função do tempo (compactação e permeabilidade ao lodo).

4.2.1 Compactação

Na etapa de compactação as membranas têm comportamento similar quando comparadas entre si através do fluxo permeado. O processo, para ambas as membrana, inicia com valores altos de fluxo permeado que decrescem até valores constantes. Este comportamento indica o fim da compactação da membrana.

A Figura 16 apresenta o gráfico comparativo de fluxo permeado por tempo da etapa de compactação. A membrana 2 obteve fluxos levemente mais elevados do que a membrana 1, embora apresente o mesmo comportamento.

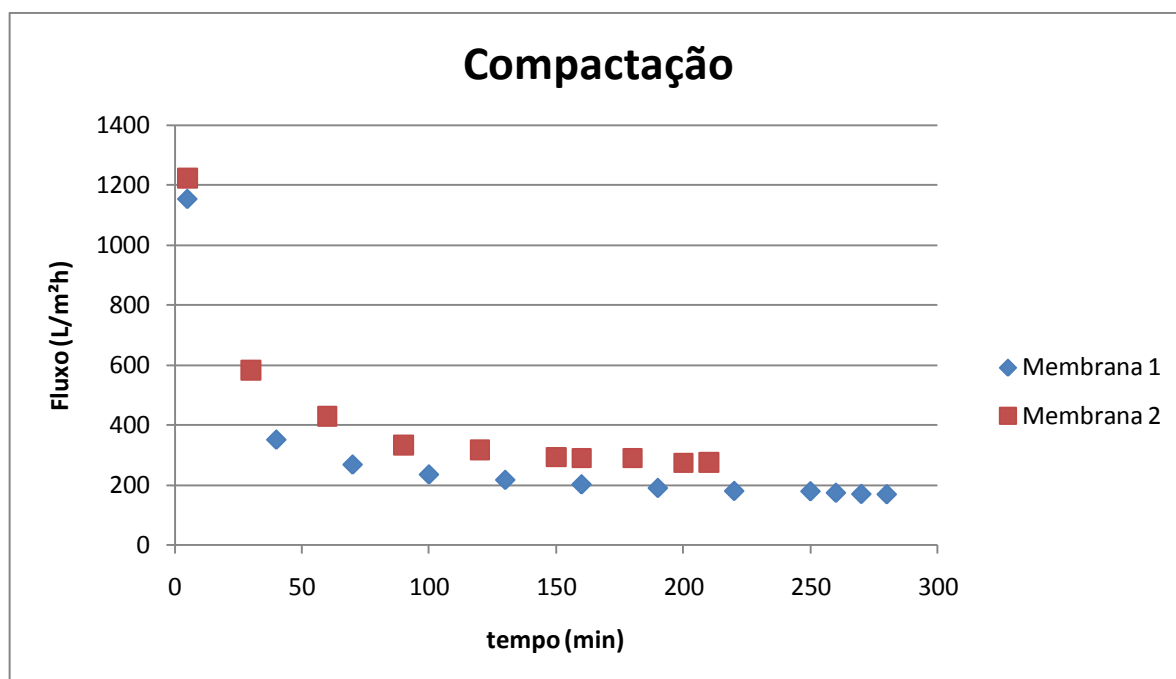


Figura 16 - Determinação da compactação das membranas.

A partir dos resultados obtidos dessa etapa de compactação, a membrana 2 dá indícios de que possui fluxos permeados maiores do que a membrana 1. Porém, até agora somente o solvente (água) foi utilizado.

Como será apresentado em análises subsequentes, uma possível explicação para o fluxo permeado ser maior para a membrana 2 é a espessura da camada filtrante, já que esta não compreende toda a espessura da membrana 2, compreende somente uma camada sobreposta à camada suporte. Enquanto a membrana 1 tem o processo de compactação ocorrendo ao longo de toda a sua espessura (2).

4.2.2 Permeabilidade à água

Na permeabilidade à água, novamente as membranas apresentaram comportamento similar, de forma que para ambas, quanto maior a pressão maior será o fluxo permeado. Percebe-se uma relação linearmente dependente, para as duas membranas, entre o fluxo permeado e a PTM (Figura 17).

Novamente, a membrana 2 também obteve valores de fluxo permeado mais elevados do que a membrana 1 para uma mesma PTM.

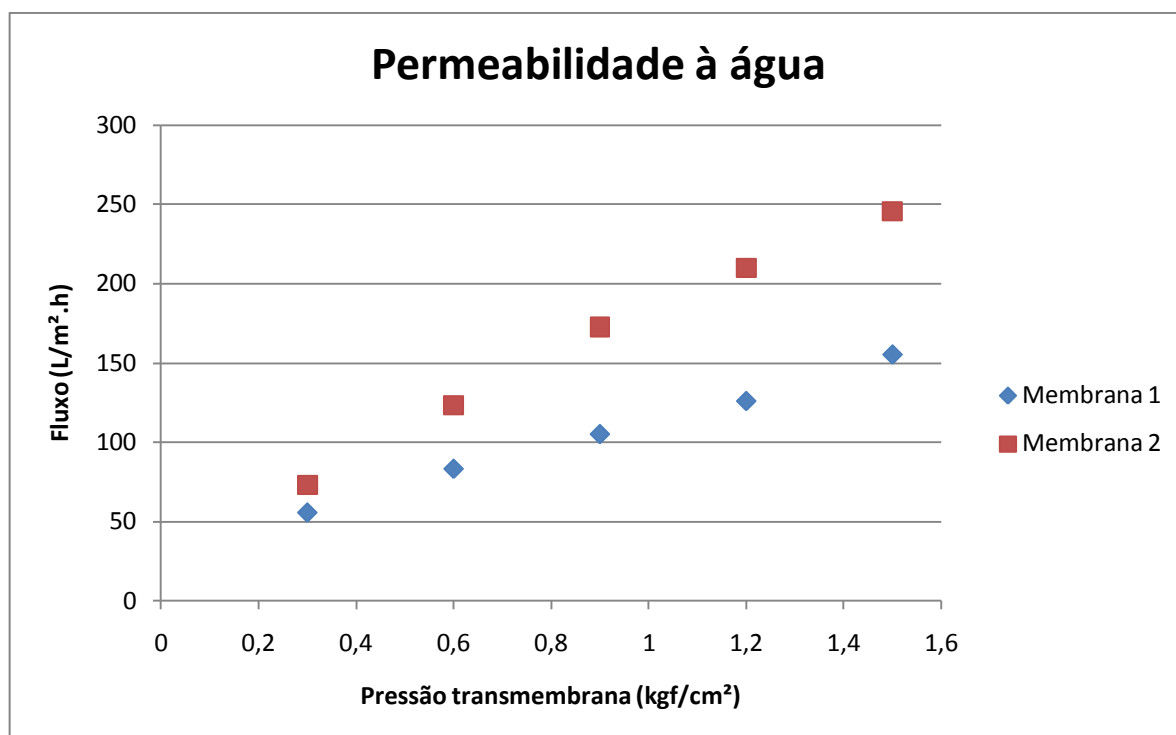


Figura 17 - Determinação da permeabilidade à água das duas membranas.

Explica-se que na membrana 1 o solvente, no caso a água, tem que percorrer um caminho maior na estrutura de microporos. Enquanto que na membrana 2, a estrutura de microporos possui uma espessura menor do que na membrana anterior, já que parte da sua espessura é composta pela camada fibrosa de sustentação mecânica, que possui uma porosidade mais elevada do que a camada microporosa. Esse comportamento é esperado, uma vez que a porosidade da membrana é um fator que influencia o fluxo permeado (2; 4).

É preciso ressaltar que aparentemente as retas características da variação de fluxo permeado para ambas as membranas não tem origem no ponto (0,0) do gráfico, como seria esperado. Contudo, é preciso considerar as perdas de carga ao longo do sistema de válvulas e mangueiras utilizado no experimento, além de possíveis erros durante as respectivas medidas durante o experimento e no ajuste da reta aos pontos.

4.2.3 Permeabilidade ao lodo

Na permeabilidade ao lodo, as membranas apresentaram comportamentos distintos (Figura 18).

A membrana 1 iniciou a etapa com um fluxo permeado oscilante. Posteriormente, alcançou um patamar de fluxo constante levemente menor que o inicial.

A membrana 2 iniciou a etapa com um fluxo permeado alto. Porém, teve um decréscimo acentuado deste fluxo até alcançar um patamar de fluxo constante.

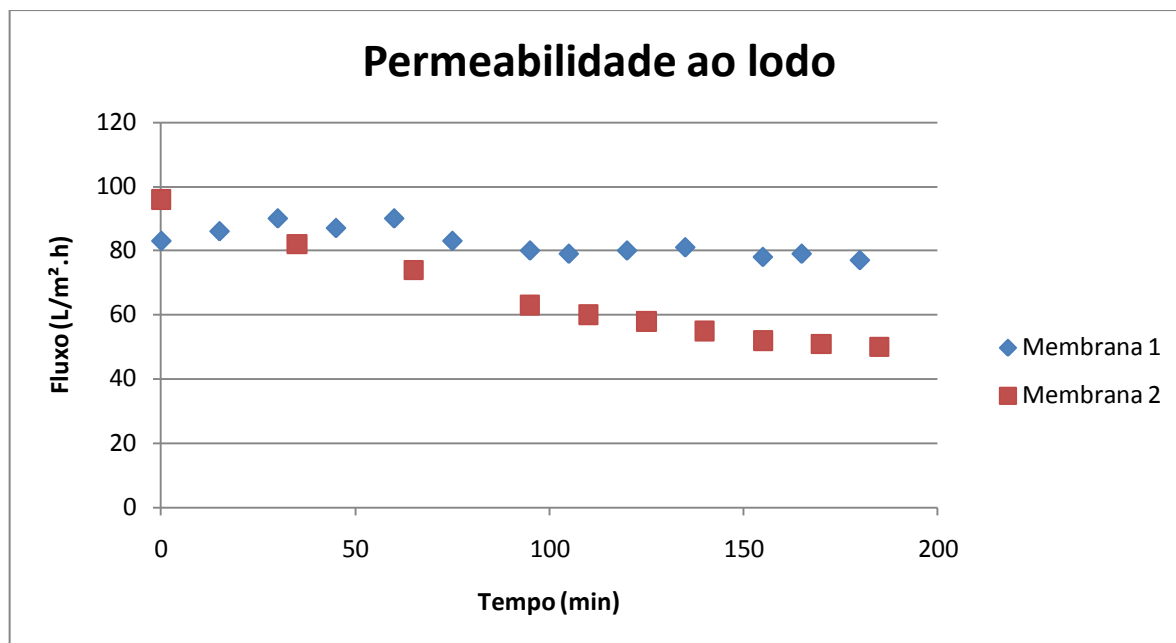


Figura 18 – Determinação da permeabilidade ao lodo.

Diferentemente daquilo que foi indicado nas etapas anteriores, a membrana 1 apresentou um fluxo permeado de filtração do lodo maior do que a membrana 2. Isto ocorre, porque na filtração de lodo há fenômenos que ocorrem somente na presença de material em suspensão. Fenômenos como a colmatação têm influência significativa no fluxo permeado (4; 8; 16).

A formação da torta e a polarização por concentração (mecanismos da colmatação) sofrem influência do material da membrana, das características do lodo e da velocidade tangencial do sistema. Como as características do lodo e a velocidade tangencial são mantidas iguais para ambas as membranas, conclui-se que o material da membrana é o principal fator que diferenciou a colmatação em cada membrana estudada neste trabalho.

A formação da torta sobre a superfície da membrana tem função bastante específica na filtração, isto é, quando a torta de material se forma, ela passa a ser mais uma camada filtrante, pois outras partículas de soluto que tomem a direção da membrana ficarão aderidas a essa camada. Enquanto isso, o solvente pode passar através dela, mas tem seu fluxo diminuído devido ao aumento da resistência ao fluxo, já que a torta possui uma porosidade ainda menor do que a camada microfiltrante da membrana (8; 10).

Levando em consideração a formação de torta, espera-se que para uma espessura maior de torta formada sobre a superfície da membrana, menor seja o fluxo permeado. Ou ainda, quanto maior a diminuição do fluxo permeado, maior é a espessura da camada de torta (4).

A queda inicial do fluxo permeado durante a filtração do lodo é explicado pela formação da camada de polarização por concentração. Esse mecanismo da colmatação ocorre sempre que há material sólido sendo filtrado (8) e, portanto ocorreu no ensaio das duas membranas. Possivelmente, esse mecanismo da colmatação teve efeito mais intenso na membrana 2, já que a queda do fluxo permeado para a membrana 2 foi mais acentuada.

Contudo, ainda pode-se perceber o contínuo decréscimo do fluxo permeado das membranas, principalmente na membrana 2. Isso se deve à formação da camada de torta sobre a superfície da membrana, que, como mencionado, diminui o fluxo permeado. Portanto, entende-se que a espessura da torta formada na membrana 2 é maior do que aquela formada na membrana 1.

Além disso, a oscilação do fluxo na membrana 1 caracteriza mais um fenômeno que ocorre durante a MF de lodos ativados, no qual as partículas depositadas na camada de torta difundem, por diferença de concentração, de volta ao seio da solução. Esse fenômeno somente pode ser percebido na membrana 1, porque ele concorre diretamente com a deposição de partículas na torta por convecção, fenômeno muito mais significativo durante a filtração de lodo utilizando a membrana 2.

Principalmente, foi possível perceber que as duas membranas analisadas obtiveram valores adequados no teste de microfiltração, o que nos leva a crer que ambas podem ser utilizadas neste processo. Sabe-se que esse entendimento leva em consideração somente o teste de microfiltração apresentado, de forma que para uma afirmação mais veemente são necessários testes mais específicos sobre essas membranas.

4.3 Análise Visual

O aspecto geral das membranas foi considerado bom, uma vez que não se verificou a presença de fraturas ou fissuras sobre a superfície da membrana e estas aparentavam poder continuar o procedimento. Contudo, já apresentaram diferenças quando comparadas ao momento anterior a utilização no processo, sendo a principal delas a mancha de material retido durante a filtração do lodo sobre a superfície da membrana.

A partir da análise visual das membranas virgens foi possível verificar diferenças nas texturas das membranas. A membrana 1 apresentou-se igualmente lisa na superfície superior e inferior. Já a membrana 2 apresentou diferenças entre a superfície superior e inferior, tendo a superfície inferior uma aparência mais áspera. Isto pode ser um indício da existência de uma camada de sustentação mecânica na membrana 2. Este fato pode estar ligado à dificuldade encontrada em fraturar

criogenicamente a membrana 2. Quando se tentou fraturar a membrana 2 após imersão em nitrogênio líquido o objetivo não foi alcançado, já que a parte inferior dessa membrana não fraturou. Nitidamente, apenas a camada superior (pele) foi fraturada. Apresentam-se duas possíveis explicações para esse problema: a pele atingiu sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto a camada suporte não; ou a morfologia fibrosa da camada suporte inviabilizou a fratura, uma vez que as fibras visivelmente se desentrelaçavam em detrimento a fraturarem.

A análise visual das membranas imediatamente após a sua retirada do módulo permitiu verificar que em ambas havia uma mancha marrom, característica do contato com o lodo e a formação da torta de material sólido oriundo do lodo filtrado. Além disso, nenhuma delas apresentou fissuras ou fraturas. Ambas apresentaram bom aspecto visual, isto é, pouco ou nenhum desgaste após as etapas do experimento.

Na membrana 1, o fluxo de lodo teve uma distribuição mais uniforme sobre a superfície da membrana, já que a mancha decorrente do contato com o lodo estava presente em toda a superfície que ativamente funcionava como filtro, como pode-se observar na Figura 19.

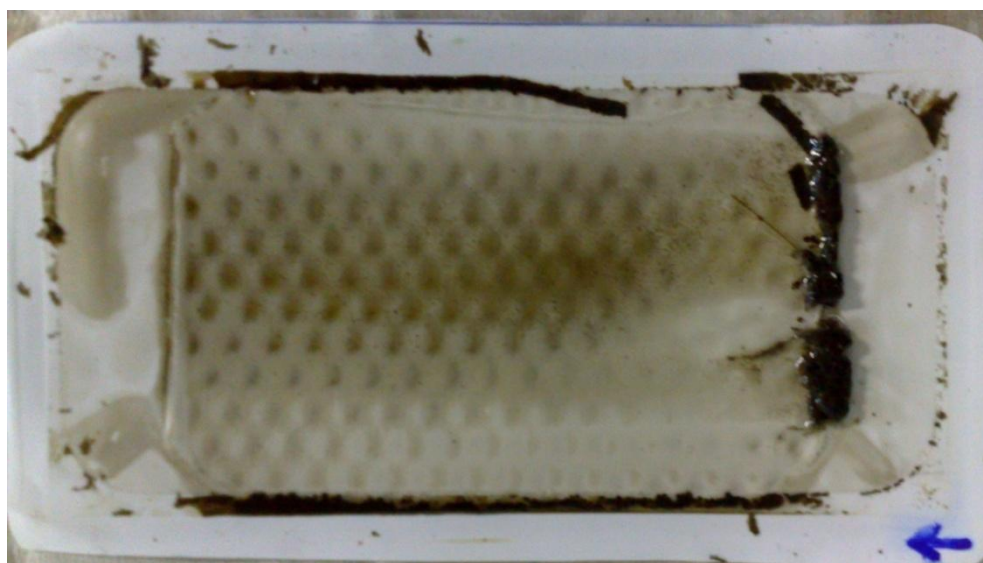


Figura 19 - Membrana 1 após o processo de MF.

Mesmo assim, pode-se perceber uma concentração levemente maior no eixo longitudinal central da membrana. Fato que pode estar relacionado à formação do módulo do sistema.

Na membrana 2, comparativamente com a membrana 1, o fluxo de lodo aparentemente não esteve bem distribuído sobre a superfície da membrana, pois a mancha marrom aparece somente em uma faixa central da superfície da membrana, conforme Figura 20.



Figura 20 – Membrana 2 após o processo de MF.

A partir dessas observações e considerando que as condições de operação foram mantidas iguais nos dois procedimentos, entende-se que as características da superfície da membrana 2 dificultaram uma melhor distribuição do lodo na área útil de filtração. Com isso, entende-se que possivelmente o fluxo permeado atravessou principalmente a região onde houve uma adesão maior do material suspenso do lodo.

Considerando que a membrana 2 apresentou uma região mais restrita de material aderido à superfície do que a membrana 1, espera-se que o entupimento dos poros na região em questão tenha se intensificado.

Sendo assim, recordando os dados obtidos no teste de MF, nos quais a membrana 2 apresentou um fluxo permeado menor do que a membrana 1, e relacionando-os com os dados obtidos na análise visual, nos quais presume-se que o entupimento dos poros foi mais crítico na membrana 2, verifica-se a relação estreita entre eles, uma vez que um entupimento maior dos poros leva a uma diminuição do fluxo permeado (16).

Deve-se considerar a possibilidade de as diferenças apresentadas na análise visual após a MF terem sido causadas por diferenças na montagem do módulo de membranas do sistema. Propõe-se trabalhos futuros de repetição do ensaio para aquisição de dados e análise estatística.

4.3 Microscopia Ótica

A análise das membranas por microscopia ótica apresenta uma visão mais aproximada das diferenças entre as membranas 1 e 2 antes e após o teste de MF (membranas virgens). Ou seja,

podem-se analisar as mudanças ocorridas em cada membrana quando se comparam virgens e pós-teste. Além disso, foi possível realizar a comparação entre as diferentes membranas (1 e 2).

A Figura 21 apresenta a membrana 1 antes do teste de MF. Nota-se a homogeneidade da membrana ao longo da espessura na micrografia à esquerda (vista perpendicular), bem como quando vista de topo (visualizando a superfície, com metade do aumento da micrografia à esquerda), sinalizando claramente o caráter simétrico e homogêneo da membrana.

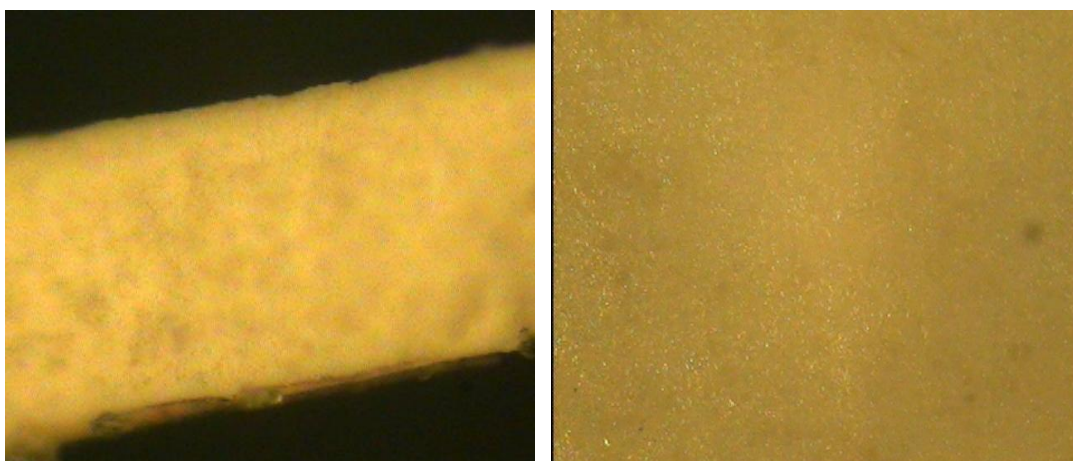


Figura 21 - Membrana 1 antes do teste (vista de topo e perpendicular).

Comparativamente, a Figura 22 apresenta a membrana 2 antes do teste de MF. Nesta figura, pode-se observar duas microscopias óticas da membrana 2. A micrografia de topo (micrografia à direita) mostra a homogeneidade da membrana na superfície da pele (superfície de filtragem). Na micrografia perpendicular (micrografia à esquerda) com a metade do aumento da micrografia perpendicular da membrana 1, foi verificada a existência de duas camadas sobrepostas.

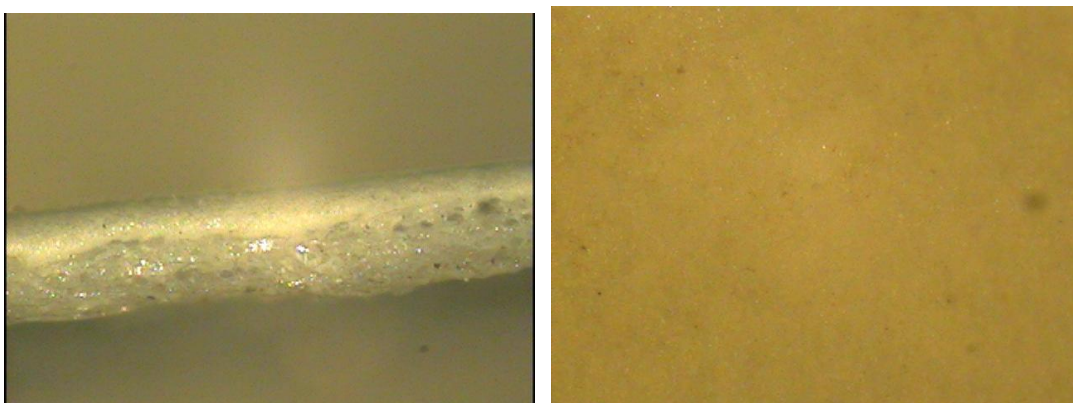


Figura 22 - Membrana 2 antes do teste (vista de topo e perpendicular).

A camada superior mais clara é a pele da membrana, que efetivamente tem o tamanho de poro de 0,22 μm , e a camada inferior mais fibrosa e escura é a camada que dá a sustentação mecânica para a membrana. A camada inferior possui um tamanho de poro maior que a pele, pois seu objetivo é dar apenas sustentação mecânica.

Esta verificação confirma o que foi constatado na análise visual. Conforme mencionado anteriormente, as superfícies superior e inferior da membrana 2 apresentavam diferenças de textura perceptíveis, caracterizando camadas duas camadas distintas e sobrepostas.

Nas micrografias apresentada na Figura 23 a superfície inferior da membrana 2 é vista de topo. A partir dessas micrografias é constada a existência de uma camada suporte de caráter fibroso sob a camada filtrante (pele).

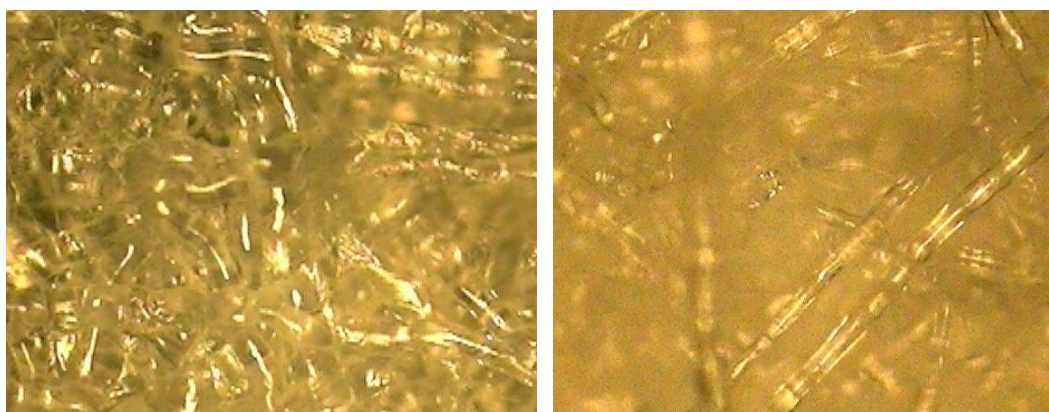


Figura 23 - Micrografias do substrato da membrana 2 ressaltando o caráter fibroso da camada.

Ainda fazendo referência às camadas da membrana 2, a Figura 24 é uma visualização da membrana 2 de topo onde é possível ver a diferença entre as camadas. Esta micrografia ilustra mais uma vez a diferença visual da pele e do substrato da membrana 2. A pele do lado direito foi retirada por raspagem, evidenciando a superfície fibrosa de sustentação.



Figura 24 - Membrana 2 presente a pele na esquerda e o suporte na direita.

Deve-se considerar a influência da raspagem na superfície da membrana. Nota-se também que a pele é extremamente fina de forma que é possível visualizar o substrato sob a pele do lado esquerdo da micrografia.

Após a caracterização das membranas virgens, isto é, antes do uso na MF, passou-se para a caracterização dessas membranas pós-uso. Começando com a Figura 25, onde é apresentada a membrana 1 vista de topo, após o procedimento de MF de lodo.

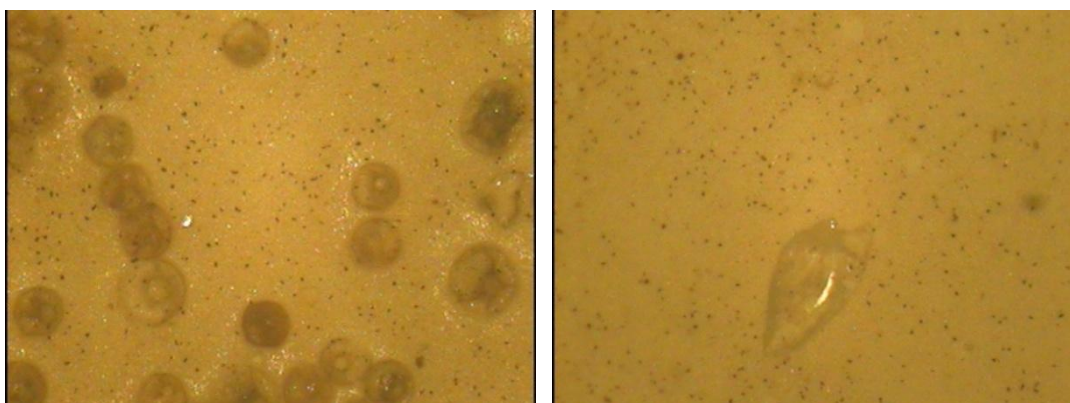


Figura 25 - Membrana 1 após sua utilização na MF.

Nota-se a formação da torta de lodo sobre a superfície da membrana. São apresentadas duas micrografias de regiões distintas da membrana. A micrografia à esquerda mostra a região denominada 1, que se encontra próxima ao eixo central no qual, pela análise visual, verificou-se uma presença maior de material orgânico. Já a micrografia à direita, apresenta a região 2 da superfície da membrana, a qual se encontra próxima à lateral, onde há perceptivelmente menos concentração de matéria orgânica.

As próximas micrografias (Figura 26) mostram a membrana 2 após sua utilização na MF de lodo.

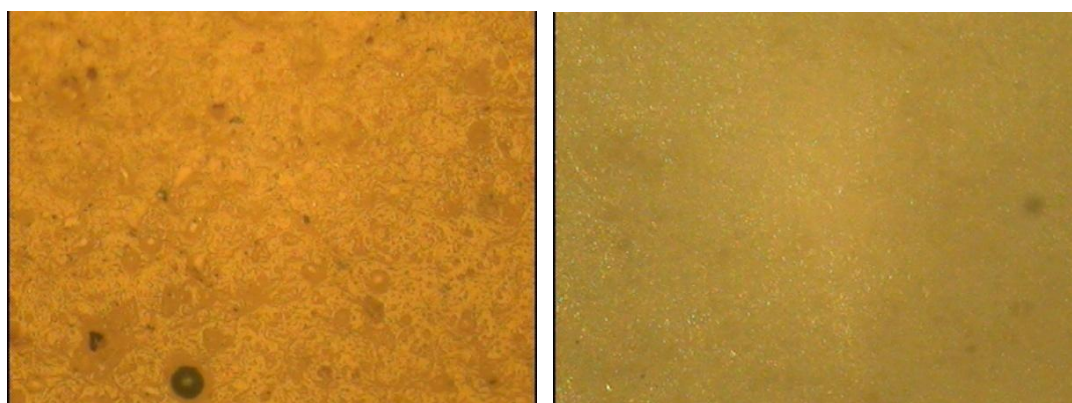


Figura 26 - Membrana 2 após a MF de lodo. Regiões 1 e 2.

Como esperado desde a análise visual, a membrana 2 apresenta diferenças ainda mais significativas em relação à quantidade de material orgânico retido em regiões distintas. Quando comparamos a região 1 e 2, que seguem a mesma determinação da membrana anterior, isto é, a região 1 encontra-se próxima ao eixo central e a região 2 encontra-se próxima a lateral, percebemos que na região 1 mais material depositado está presente se compararmos a região 2, onde praticamente não houve alteração em relação a micrografia da membrana virgem.

A micrografia a seguir (Figura 27) apresenta a região limite entre uma área da superfície da membrana que foi exposta ao lodo e uma área que não teve este contato.



Figura 27 - Membrana 1. À esquerda a região não exposta ao lodo e à direita a região exposta.

É possível notar grande diferença entre as duas regiões, com isso, conclui-se que a colmatação muda as características da membrana, uma vez que fica visivelmente aderida a superfície da membrana.

A micrografia a seguir (Figura 28) apresenta o limiar entre uma região da membrana 2 que foi exposta ao lodo e uma região que não teve contato com ele.



Figura 28 - Membrana 2. À esquerda a região exposta ao lodo e à direita não exposta.

Percebe-se nitidamente a camada de matéria orgânica depositada sobre a superfície da membrana, através da mudança de coloração. À direita um marrom mais escuro característico do material orgânico sobre a membrana e do lado esquerdo um tom mais amarelado próximo ao bege, característico da membrana 2 virgem.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica, por apresentar a possibilidade de um aumento ainda maior do que a microscopia ótica convencional, permite o registro visual da estrutura morfológica da amostra e a medida da espessura tanto da membrana quanto da torta que se forma sobre a superfície da membrana. À exemplo da análise apresentada anteriormente, primeiramente serão apresentadas micrografias das membranas virgens e em seguida serão apresentadas micrografias delas após a aplicação do processo de MF de lodo.

Começando pela membrana 1 apresentada na Figura 29 com vista perpendicular a espessura da membrana.

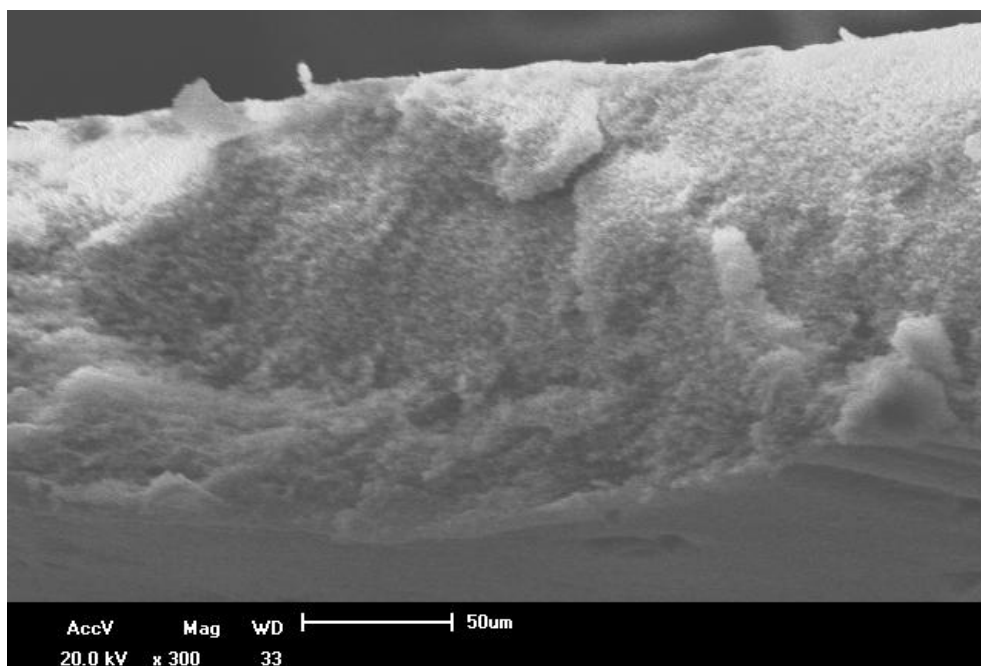


Figura 29 - Micrografia da espessura da membrana 1.

A membrana foi fraturada criogenicamente, com o intuito de evitar algum tipo de influência que o corte com tesoura, por exemplo, poderia causar na amostra em questão. A espessura média medida é de 142 µm, com pequena variação. Nota-se também o caráter esponjoso ao longo de toda

a espessura da membrana, que caracteriza a classificação dela como simétrica. O caráter esponjoso é explicado em função da característica da membrana de possuir microporos.

A seguir, na Figura 30, é apresentada a micrografia da membrana 1 com a vista de topo.

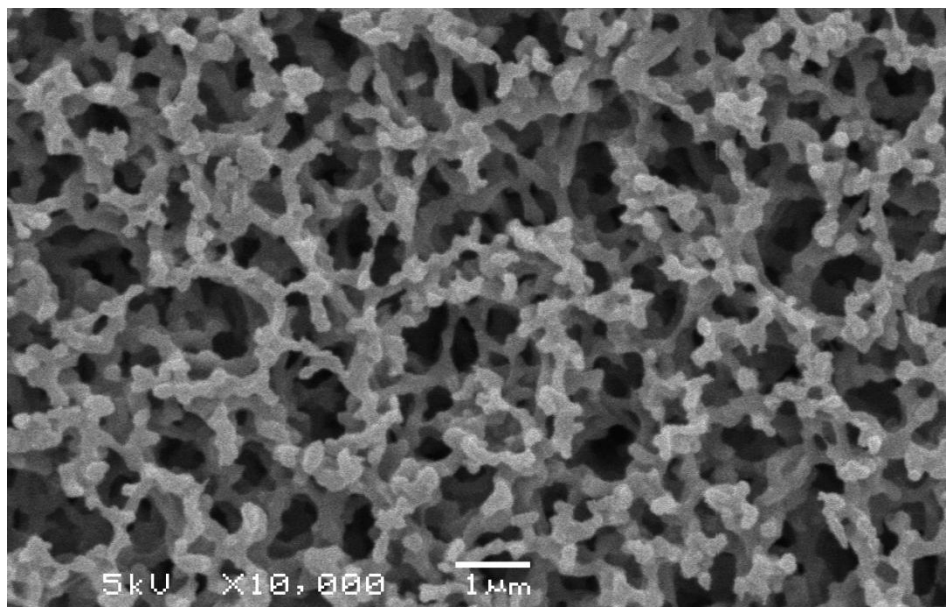


Figura 30 - Morfologia da membrana 1.

A micrografia acima apresenta a estrutura da membrana e permite a medida, através do tratamento da imagem, da distribuição do tamanho de poro (2). Essa estrutura caracteriza-se pela presença massiva de poros, que, interconectados, criam a estrutura filtrante a que se destina esta membrana. Infelizmente, não foi possível verificar a estrutura da membrana 2 em função de dificuldades técnicas na operação do MEV.

Dando continuidade à análise das membranas antes do uso, apresentamos a micrografia da membrana 2 virgem (Figura 31). Nessa micrografia, primeiramente, percebe-se a estrutura fibrosa do suporte. Confirmando por essa análise também, a existência dessa camada que tem por função fornecer resistência mecânica a membrana.

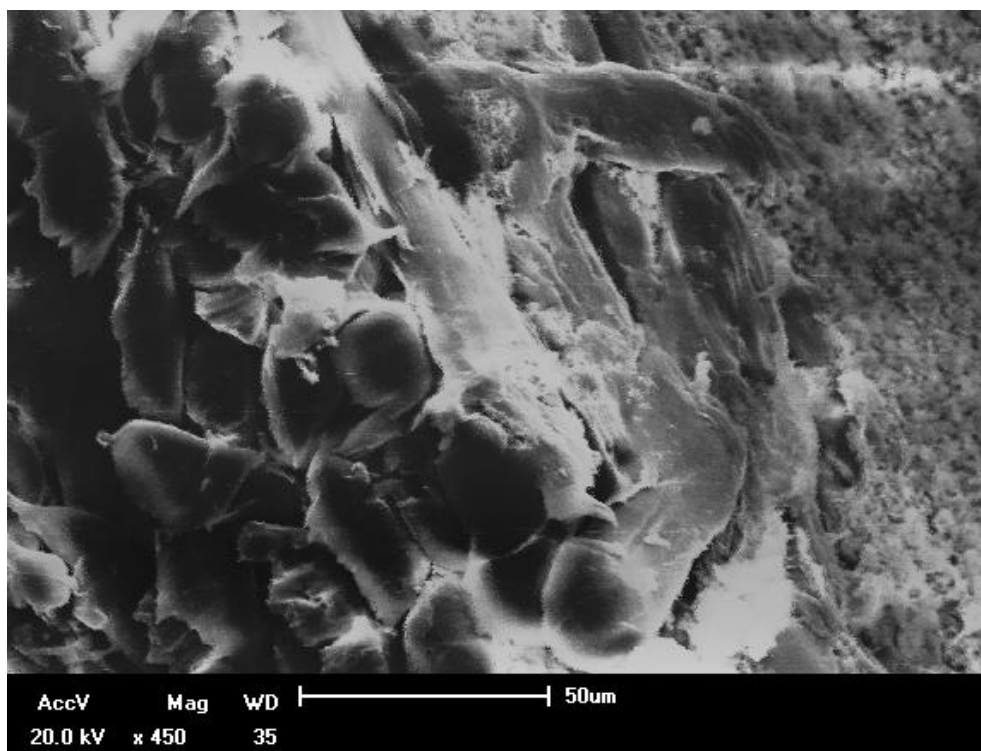


Figura 31 - Detalhe da pele sobre o suporte.

Sobre essa camada suporte, há a pele aderida. Ainda que não tenha sido possível fraturar a membrana criogenicamente, percebe-se a pele como uma camada homogênea (ao fundo na micrografia) sobre o suporte. Ainda, considerando uma possível influência que um corte com tesoura possa ter provocado na amostra, pode-se notar uma parte da pele aderida sobre a camada fibrosa (à frente na imagem) e notar, também, que essa adesão não é de natureza química, indicando então que a fixação da pele sobre o substrato é de natureza mecânica, que explica o fato de ser relativamente fácil remover a pele do substrato, uma vez que ela pode ser removida por raspagem ou mesmo utilizando somente as mãos.

A Figura 32 apresenta a micrografia da membrana 2 perpendicular à espessura da membrana. Nota-se que a fratura não foi criogênica, uma vez que as estruturas (porosa e fibrosa) das camadas da membrana não estão aparentes.

Contudo, ainda é possível aproximar a medida da espessura da membrana em 150 μm . Recordo novamente, que este não pode ser considerado um valor absoluto, devido a erros de medida feita durante a análise em microscópio eletrônico e na preparação da amostra (fratura não-criogênica).

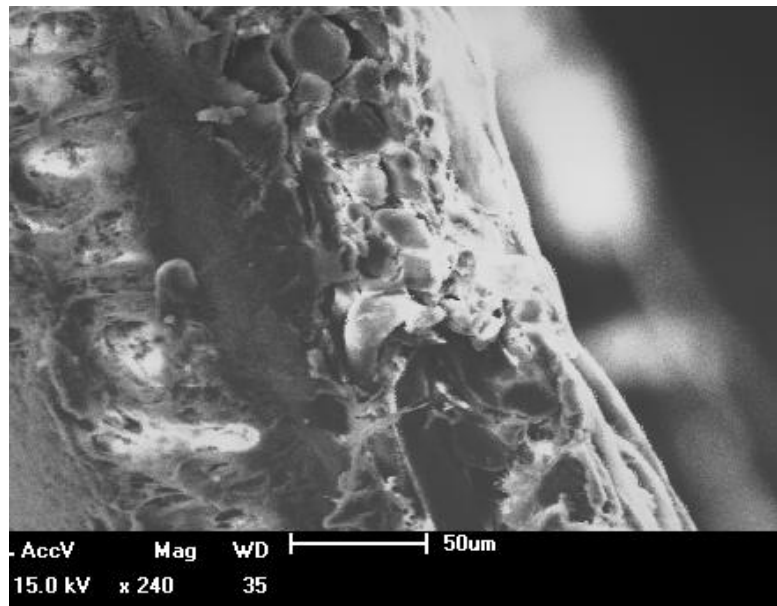


Figura 32 - Micrografia da membrana 2 virgem perpendicular.

A exemplo da análise anterior, apresenta-se uma micrografia da superfície inferior da membrana 2 (Figura 33), na qual contata-se a presença de material fibroso.

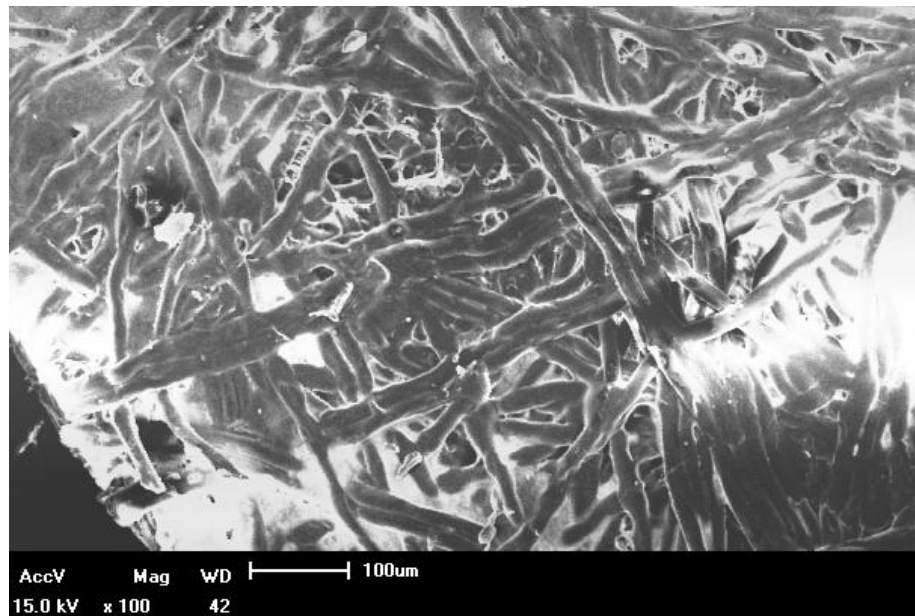


Figura 33 - Micrografia da camada suporte da membrana 2.

É possível perceber um ordenamento das microfibras nos ângulos de 0° , $\pm 45^\circ$ e 90° . Esse direcionamento das fibras visa uma melhor distribuição dos esforços trativos e flexivos que dão à membrana um desempenho melhor por suportar pressões maiores.

Seguimos com a apresentação das membranas após a aplicação no teste de MF de lodo. Primeiramente, é apresentada a micrografia da membrana 1 com vista perpendicular à espessura (Figura 34).

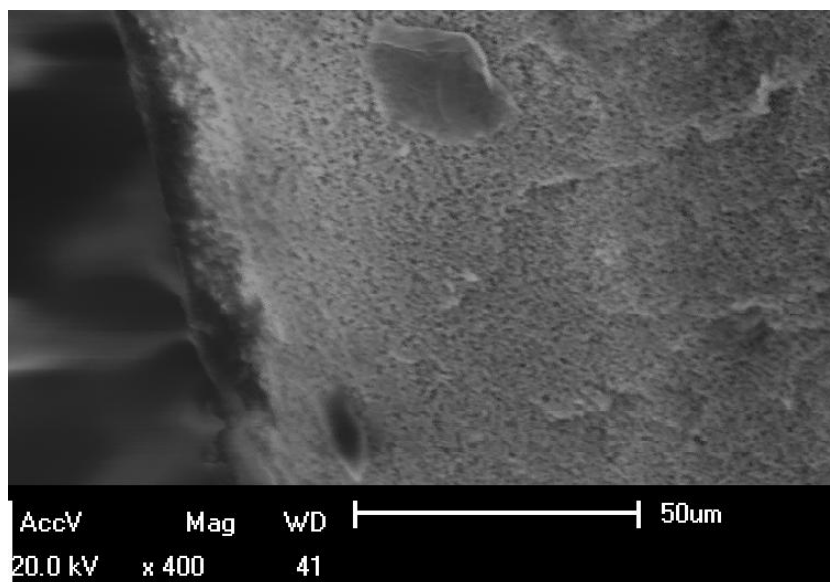


Figura 34 - Micrografia da membrana 1 com a torta aderida à superfície.

Nesta micrografia é possível estimar a medida da espessura da torta (à esquerda na micrografia) formada sobre a superfície da membrana em 7 μm . Percebe-se novamente o caráter esponjoso da estrutura da membrana, bem como a sua homogeneidade.

Em função da dificuldade encontrada em fraturar criogenicamente a membrana 2, tentou-se formas alternativas para contornar o problema. A solução foi encontrada durante o procedimento de imersão em nitrogênio líquido e flexão da membrana na tentativa de fraturá-la. Percebeu-se que o suporte fibroso realmente não fraturou, porém, a pele descolou do suporte e esta sim fraturou criogenicamente. Então, durante a análise de MEV, buscou-se uma parte da camada superior (pele) que tivesse descolado e fraturado, na qual pudesse ser realizada a análise sem a interferência de um corte mecânico.

As duas próximas micrografias (Figura 35 e Figura 36) foram tiradas da membrana 2 na região da pele que se soltou do suporte e fraturou criogenicamente.

As micrografias mostram a pele da membrana com a torta de material orgânico sobre ela. Não é possível medir com precisão a espessura da pele, pois não há garantia de que ela tenha sido totalmente destacada do suporte, mas é possível estimar sua medida em aproximadamente 40 μm . Além disso, estima-se que a camada de torta aderida sobre a pele da membrana apresente

aproximadamente 8 μm de espessura e pode ser visualizada na micrografia como uma fina camada praticamente livre de poros aderida a pele porosa da membrana.

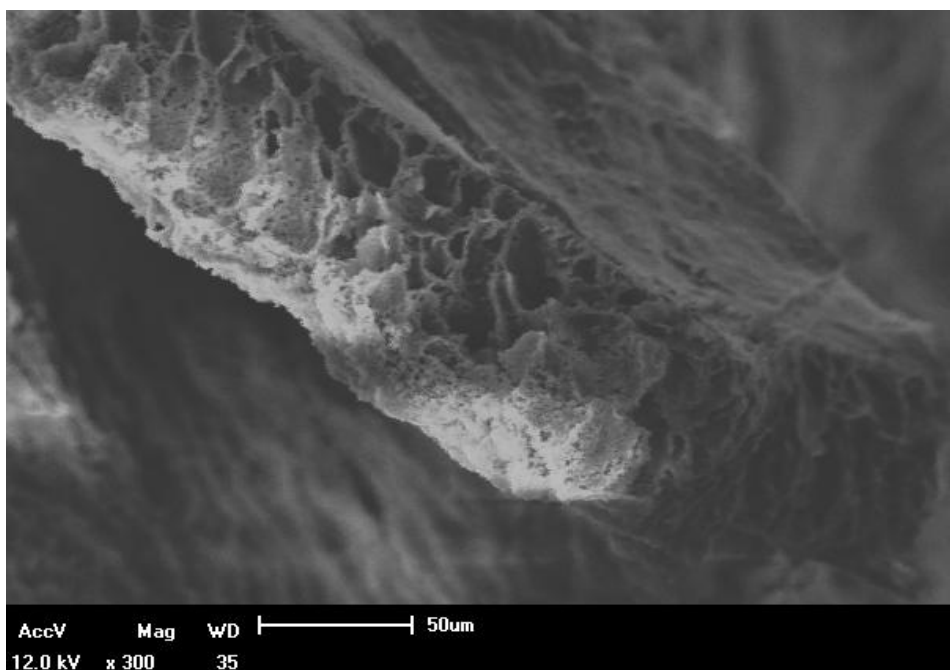


Figura 35 – Micrografia da camada da pele destacada da membrana 2 com a torta aderida.

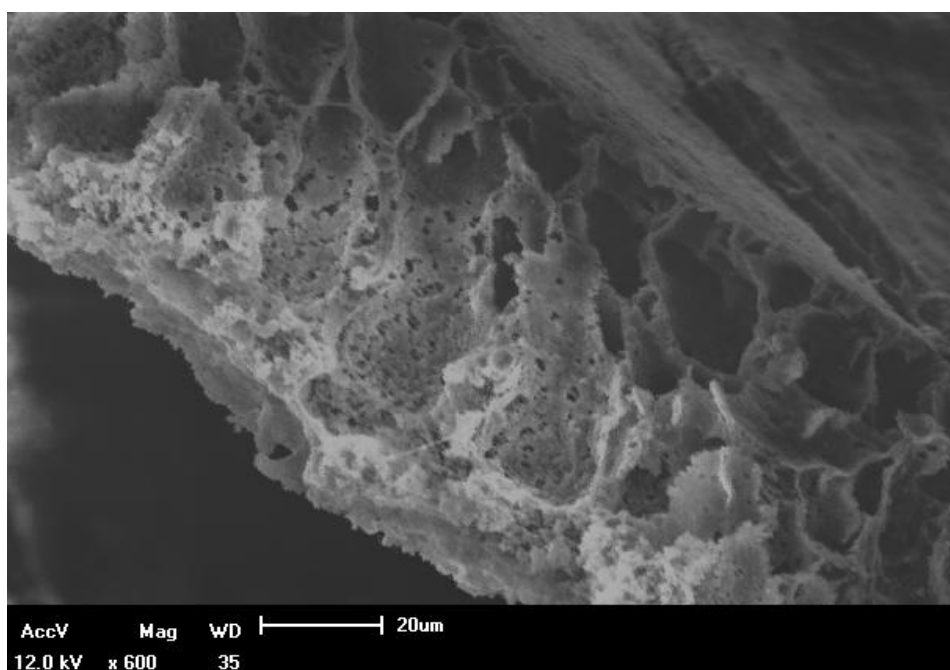


Figura 36 – Micrografia da camada da pele destacada da membrana 2 com a torta aderida.

Além da própria espessura de cada camada (pele e torta), visualizam-se as diferenças na estrutura das camadas. Espera-se que a pele da membrana, com caráter poroso ou esponjoso,

apresente um fluxo permeado mais elevado do que após a formação dessa torta, Isso porque, depois de formada, a própria torta passa a funcionar como uma nova camada filtrante, como discutido anteriormente. Este fato explica o decaimento do fluxo permeado logo após o início da filtração do lodo, mesmo quando a membrana já foi compactada com água (16).

Em função dessas constatações, a determinação de espessura da torta formada sobre a superfície da membrana torna-se interessante, porque pode ajudar na explicação do comportamento da taxa de fluxo permeado durante a filtração. Ou seja, a avaliação do tamanho da torta formada em cada membrana indica qual morfologia, estrutura, ou mesmo o material utilizado na membrana têm uma tendência maior de formação de torta. Isto é válido porque todos os parâmetros do processo foram mantidos iguais, com exceção da membrana utilizada.

4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Através da análise termogravimétrica busca-se conhecer o comportamento dos materiais que formam a membrana em diferentes temperaturas. Os resultados são gráficos de perda relativa de massa (%) em função da temperatura, com isso, é possível saber em que temperatura o material da amostra se degrada (perda de massa) e ainda o quanto de material foi perdido.

O primeiro gráfico mostra a membrana 1 antes do ensaio (Figura 37). Caracteriza-se pela perda de todo o material praticamente em uma mesma temperatura, i.e., a membrana realmente é composta de um único material com volatilização próxima a 200 °C.

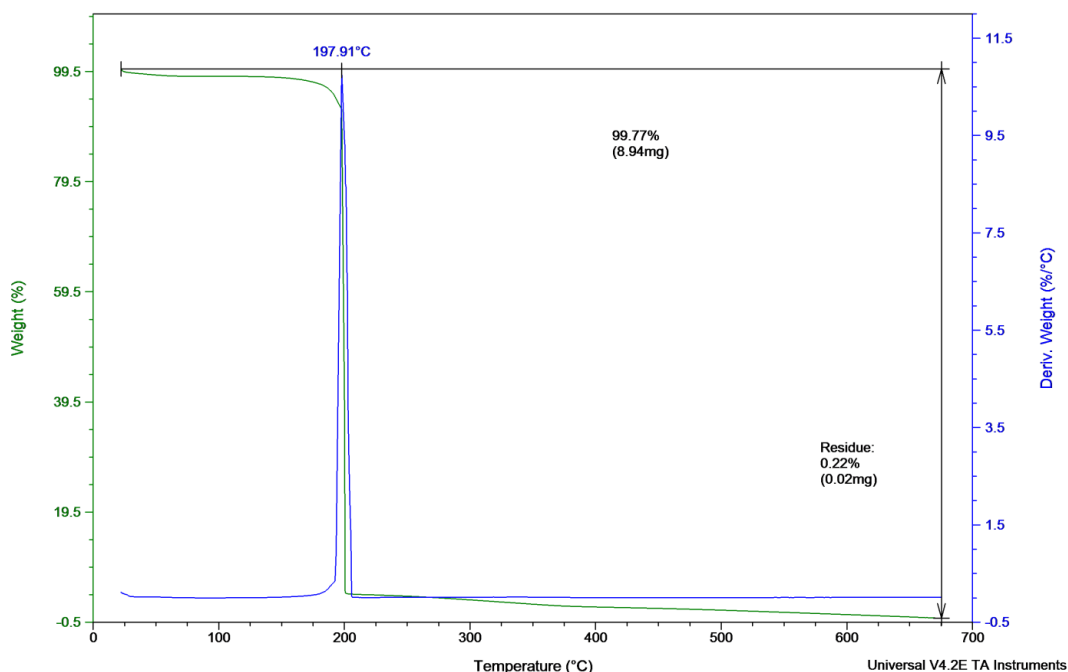


Figura 37 - TGA da membrana 1 virgem.

Considerando o resíduo apresentado pela análise de 0,22% em massa, pode-se afirmar que a amostra tem relativamente alta pureza, ou seja, está possivelmente livre de contaminações e cargas minerais.

O gráfico a seguir (Figura 38), apresenta o comportamento da membrana 2 durante a análise. A perda principal de massa de 80% ocorre em torno de 450 °C. Segue com uma perda de massa de aproximadamente 3%, praticamente contínua, até o fim do ensaio.

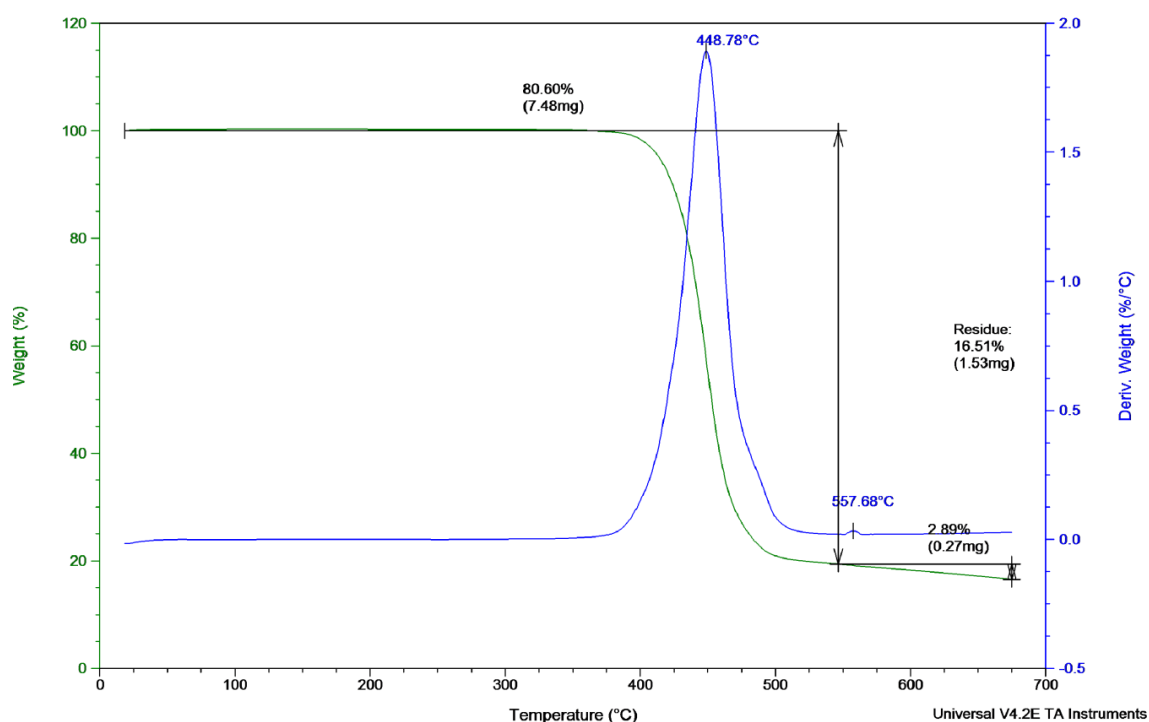


Figura 38 - TGA da membrana 2 virgem.

O resíduo total apresentado pela membrana após aquecimento até 675 °C foi de 16,5% em massa. Isso representa que a membrana possui componentes que resistiram a esta temperatura, como, por exemplo, algum tipo de carga mineral.

É possível perceber também que com relação à membrana 1, a membrana 2 possui o pico de perda de massa mais largo, ou seja, a membrana 1 é composta por um único material que se encontra estruturado morfologicamente idêntico. Já a membrana 2, pode ser formada por materiais diferentes com pico de perda de massa próximos, ou ser formada pelo mesmo material em diferentes morfologias, como por exemplo, laminar e fibroso.

Percebe-se um desvio do pico em aproximadamente 480°, como se um pico de menor intensidade não foi resolvido pela análise, isto é, talvez a rampa de aquecimento nessa região

devesse ser menor, possibilitando a verificação da presença um pico característico ou somente um desvio.

A seguir é mostrado o gráfico de TGA da membrana 1 após sua aplicação na MF de lodos ativados (Figura 39). Nota-se o mesmo pico de perda de massa em 200°C, que foi percebido no gráfico da membrana virgem. Porém, agora, esta perda representa somente 85% da massa total, enquanto que no caso da membrana virgem esse pico representa uma perda relativa de 99% em massa.

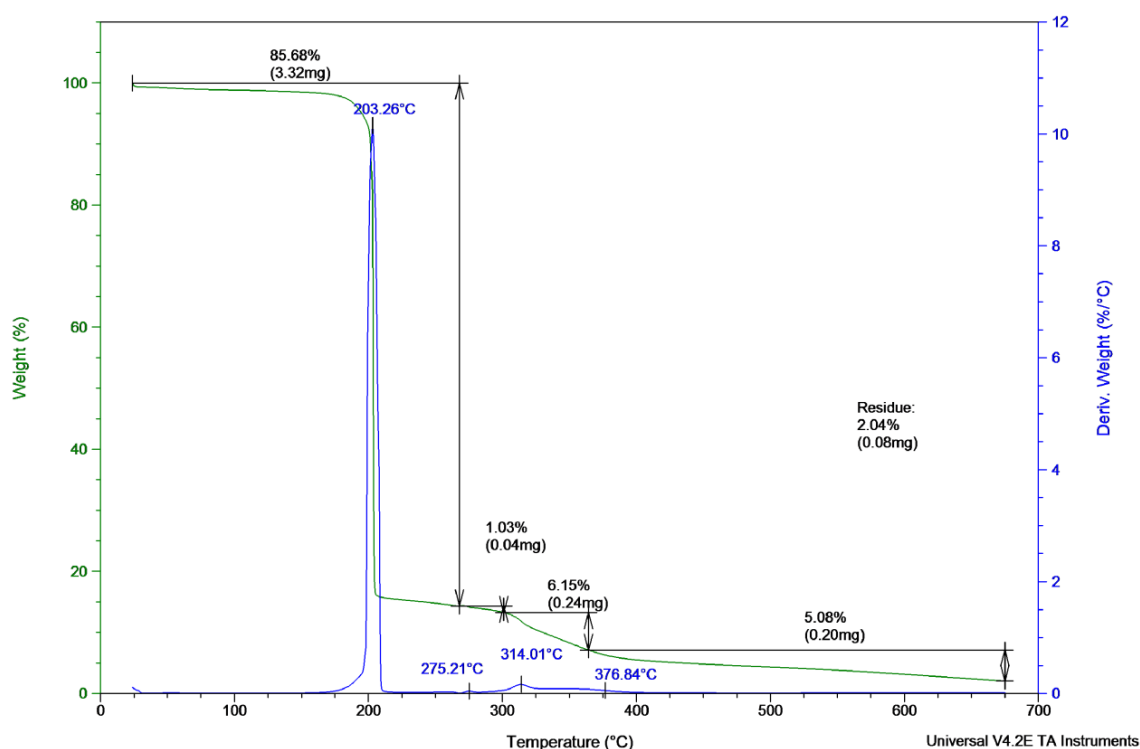


Figura 39 - TGA da membrana 1 após o uso.

Na faixa de temperatura que vai de 220°C até 400°C ocorrem perdas de massa que totalizam 7% da massa inicial da amostra e de 400°C até 700°C perdas totais de 5%. O resíduo total apresentado foi de aproximadamente 2% em massa.

Através da comparação entre o gráfico apresentado pela membrana 1 virgem e por aquele apresentado pela mesma membrana após o processo de MF, verificam-se diferenças acarretadas pela deposição de material durante o procedimento.

Então, pode-se atribuir ao material depositado (torta) as perdas de massa que ocorreram fora do pico característico da membrana 1 e o aumento do resíduo final.

A seguir apresenta-se o gráfico do TGA da membrana 2 após sua aplicação na MF (Figura 40). Diferentemente daquilo que foi apresentado na análise do TGA da membrana 1, na análise de TGA da membrana 2 não foram percebidas diferenças significativas quando compara-se os gráficos antes e depois da aplicação no processo de MF.

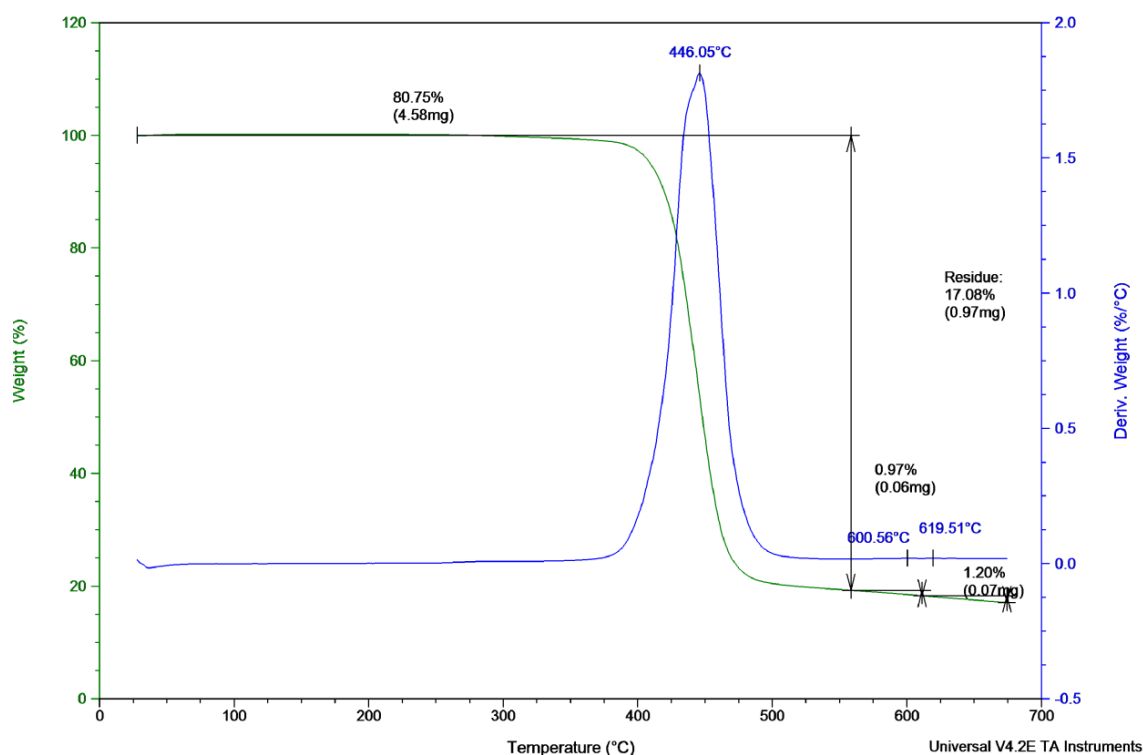


Figura 40 - TGA da membrana 2 após o uso.

O pico característico em aproximadamente 450 °C é percebido e está relacionado a uma perda de 80,75% em massa, conforme apresentado por esta mesma membrana antes da aplicação. O resíduo final de 17,08% também parece não ter sido afetado pelo processo.

Através da análise termogravimétrica foi possível verificar o comportamento das membranas quando aquecidas, podendo-se perceber os picos característicos e os resíduos finais. Nota-se, ainda, que no caso da membrana 1 a análise em questão pode ser utilizada na verificação do grau de colmatação a que a membrana foi submetida, porque a diferença entre a análise dessa membrana virgem e dela após o uso são notáveis. Porém, aparentemente, essa técnica não pode ser utilizada para todas as membranas de microfiltração, já que para a membrana 2 não foi possível verificar a mesma diferenciação dela antes e depois do uso.

5 CONCLUSÃO

As membranas estudadas neste trabalho se mostraram aplicáveis ao processo de MF de lodo, ou seja, foram aplicadas e obtiveram resultados satisfatórios.

Foi possível a caracterização de ambas as membranas antes do processo para avaliação dos polímeros que compõem cada membrana, bem como a caracterização delas após a filtração.

Os resultados obtidos durante o procedimento através da variação do fluxo permeado e da PTM atenderam as expectativas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **MAESTRI, RODRIGO SILVA.** BIORREATOR À MEMBRANA COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE ESGOTOS SANITÁRIOS E REÚSO DA ÁGUA. Florianópolis : s.n., 2007. 2.
2. **Habert, Alberto Cláudio, Borges, Cristiano Piacsek e Nobrega, Ronaldo.** *Processos de Separação por Membranas.* Rio de Janeiro : e-papers, 2006. 4.
3. **Kim, Eun-Sik, et al.** Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF). *Journal of Membrane Science.* 2009.
4. **PELEGRIN, DARIANA CASTELLANOS.** MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE EFLUENTE. Florianópolis : s.n., 2004. 3.
5. **Rota Brasil Oeste.** Rota Brasil Oeste. [Online] Junho de 2010.
<http://www.brasiloeste.com.br/noticia/1744/recursos-hidricos>.
6. **IBGE.** *Atlas do Saneamento.* [Online] Junho de 2010.
http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/index.html.
7. **Fernando Henrique Cardoso, Gustavo Krause.** [Online] Junho de 2010.
<http://www.igarn.rn.gov.br/conteudo/principal/leis/lei9433.pdf>.
8. **Radjenovic, Jelena, et al.** Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. *Hdb env. Chem. Vol. 5 part 5/2 (2008): 37-101.* Barcelona : s.n., 2007.
9. *Particle transport and capture at the membrane surface in cross-flow microfiltration.* **J. M. Frey, P. Schmitz*.** Toulouse : s.n., 2000. 1.
10. *Fouling Characteristics of membrane in Membrane Bioreactors.* **Tomaz, Hugh, Judd, Simon e Murrer, John.** Lancaster : s.n., 2000. 5.
11. **Chwojnowski, Andrzej, et al.** Studies of Semi-permeable membranes deposited on a cellulose support. *Journal of MEMBRANE SCIENCE.* 2008.
12. **Garcia, F.J. Garcia e Chivu, T.Y.** Economic aspects of critical operability in star shaped microfiltration membrane: Influence of some operating conditions. *Journal of Membrane Science.* 2008.
13. **Millipore.** [Online] junho de 2010. <http://www.millipore.com/catalogue/module/c152>.
14. **Synder Filtration.** [Online] Junho de 2010.
<http://www.synderfiltration.com/index.php?p=technology&c=2&sc=4>.
15. **Giacobbo, A., et al.** Comportamento do fluxo permeado durante microfiltração de lodos ativados. Sintra : s.n., 2010.
16. *Effect of morphology of polymeric membrane on the performance of cross-flow microfiltration.* **Hwang, Kuo-Jen e Lin, Tsung-Ting.** Tamsui : ELSEVIER, 2001.

17. **Millipore.** Millipore. *Millipore*. [Online] junho de 2010.

<http://www.millipore.com/catalogue/module/c7631>.

18. **Filtration, Synder.** [Online] Junho de 2010.

<http://www.synderfiltration.com/resources/Spec%20Sheets/UF%20Spec%20Sheet%20-%20PHT.pdf>.

19. **corp., RODI systems.** Containerized Membrane Bioreactor (MBR) Wastewater Treatment Systems. *RODI systems*. [Online] Junho de 2010.

http://www.rodissystems.com/downloads/containerized_mbr_system_general_specifications_v100308.pdf.