



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

***AVALIAÇÃO DO USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE MICRO E
ULTRAFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM BIODIGESTOR
ANAERÓBICO***

DANIEL D'AGNOLUZZO ZATTI

Orientadora: Aline Schilling Cassini

PORTO ALEGRE
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO USO DE MEMBRANAS CERÂMICAS DE MICRO E
ULTRAFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM BIODIGESTOR
ANAERÓBICO**

DANIEL D'AGNOLUZZO ZATTI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito
parcial para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadora: Aline Schilling Cassini

PORTO ALEGRE
DEZEMBRO DE 2010

Agradecimentos:

Um muito obrigado às pessoas que andaram comigo durante todas as alegrias, e me carregaram durante todas as dificuldades.

Primeiramente, agradeço aos meus três genitores: nosso Deus, a Santíssima Trindade; minha mãe, Clesia Teresinha D'Agnoluzzo Zatti e meu Pai, Clovis Zatti, aos quais, inclusive, dedico a graduação toda, já que dois deles não são engenheiros.

Gostaria de lembrar também a responsável mais direta desse processo, que foi a minha orientadora, a professora Aline Schilling Cassini.

Agradeço aos amigos, como interface importante entre faculdade e vida.

Agradeço aos professores todos, por incentivarem e ensinarem seus alunos, mas também aos alunos, pois sem esses, não existiriam professores.

Agradeço ao povo brasileiro, trabalhador, pagador de impostos, pois sem esses, a educação pública não seria possível.

Enfim, agradeço a todas as empresas que poluem o meio ambiente e geram tanto efluente a ser tratado, pois sem elas, não haveria necessidade de tal trabalho.

Resumo

Existem muitas pesquisas que enfatizam a problemática do meio ambiente. Uma das primeiras exigências dos ambientalistas foi a de controlar o despejo de efluentes em córregos, rios, lagos ou mesmo no oceano. Propuseram-se, então, métodos alternativos ao descarte. O tratamento dos mesmos no próprio local de sua geração foi, então, tomado como o procedimento padrão para a maioria das indústrias, as quais processam o efluente separando as cargas orgânica e inorgânica da água purificada, podendo retomar a utilização da mesma ou retorná-la para o meio ambiente. Dentro deste contexto, a proposta deste trabalho é a de avaliar a eficiência do uso de membranas de micro e ultrafiltração (MF e UF) na remoção da carga orgânica dos efluentes provenientes de biodigestores anaeróbios produtores de biogás. Para tanto, serão avaliadas duas membranas cerâmicas tubulares: uma de MF (tamanho nominal de poro de 0,1 μm) e outra de UF (massa molar de corte, MMC, de 20 kDa). Parâmetros tais como o fluxo através das membranas, a remoção de carga orgânica e a tendência ao *fouling* foram avaliados a fim de verificar a eficiência do processo. No teste em que foi medida a permeabilidade do efluente, a membrana de UF apresentou um fluxo de permeado maior. Isto provavelmente se deve ao fato de que, com os poros menores, esta membrana não sofreu entupimento interno dos poros pelas partículas presentes no efluente ou, se sofreu, foi em menor proporção. A membrana de MF, por sua vez, pode ter sofrido entupimento no interior de seus poros, ou entupimento completo, comprometendo o fluxo de permeado. No teste de remoção da matéria orgânica, ambas as membranas apresentaram boa eficiência, que foi de 82,65% de remoção de carbono orgânico total (COT) pela membrana de MF, e em torno de 79,73% de remoção de COT pela membrana de UF. O teste demonstrou bons percentuais de remoção de COT para ambas, porém não apresenta grande diferença entre as duas membranas. Em função dos resultados de fluxo permeado e remoção de COT, pode-se indicar a membrana de UF (20 kDa), com fluxo de permeado maior, como a mais adequada para o tratamento deste tipo de efluente, nas condições estudadas.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- C0 – concentrado inicial
- CI – carbono inorgânico
- COT – carbono orgânico total
- CT – carbono total
- DQO – demanda química de oxigênio
- L_p – permeabilidade
- L_p - MF – permeabilidade da membrana de MF
- L_p - UF – permeabilidade da membrana de UF
- MF – microfiltração
- P0 – permeado inicial
- PSM – processo de separação por membranas
- UF – ultrafiltração

Lista de Figuras

Figura 1 – Desenho esquemático de um reator UASB.....	15
Figura 2 – Esquema simplificado da produção de biogás a partir de dejetos animais..	17
Figura 3 – Aglomerado de microorganismos antes da separação.....	20
Figura 4 – Microorganismos e moléculas separados.....	20
Figura 5 – Comparação de tamanhos.....	20
Figura 6 – Polarização da concentração; perfis de concentração em estado estacionário.....	22
Figura 7 – Escoamento em processos de membranas; a) Fluxo cruzado; b) Declínio do fluxo de permeado.....	22
Figura 8 – Detalhamento interno de uma membrana cerâmica.....	25
Figura 9 – Fluxograma esquemático do sistema de membranas.....	26
Figura 10 – Fotografia do sistema de membranas.....	26
Figura 11 – Fotografia do equipamento no qual foram feitas as análises de COT.....	30
Figura 12 – Fluxo <i>versus</i> delta P para as membranas de MF e de UF.....	31
Figura 13 – Fluxo de permeado em função da pressão.....	32
Figura 14 – Fluxo de permeado <i>versus</i> tempo.....	34
Figura 15 – CT, CIT e COT do efluente permeado na membrana de MF.....	35
Figura 16 – CT, CIT e COT do efluente permeado na membrana de UF.....	35
Figura 17 – Comparação entre os teores iniciais na filtração das membranas avaliadas.....	36
Figura 18 – Comparação do efluente no início e no fim dos experimentos, para ambas as membranas.....	37

Sumário

1.	Introdução.....	9
2.	Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....	12
2.1	Tratamento de Efluentes.....	12
2.2	Digestão Anaeróbia.....	13
2.2.1	<i>Reator Anaeróbio de Leito de Lodo com Fluxo Ascendente (UASB)..</i>	14
2.3	Produção de Biogás.....	16
2.4	Membranas.....	18
2.4.1	<i>Parâmetros para Caracterização.....</i>	18
2.4.2	<i>Fenômenos que Influenciam no Fluxo Permeado.....</i>	21
3.	Materiais e Métodos.....	25
3.1	Descrição das Soluções Utilizadas.....	25
3.2	Descrição das Membranas.....	25
3.3	Descrição dos Equipamentos.....	26
3.4	Procedimento Experimental.....	27
3.4.1	<i>Limpeza das Membranas.....</i>	28
3.4.2	<i>Permeabilidade Hidráulica.....</i>	28
3.4.3	<i>Fluxo de Permeado versus Pressão.....</i>	29
3.4.4	<i>Fluxo de Permeado versus Tempo.....</i>	29

3.4.5	Análise do Carbono Orgânico Total (COT).....	30
4.	Resultados e Discussões.....	31
4.1	Caracterização da Membrana.....	31
4.2	Fluxo Permeado do Efluente.....	32
4.3	Tendência ao <i>Fouling</i> e Polarização por Concentração.....	33
4.4	Análise da Remoção da Matéria Orgânica.....	34
5.	Conclusões.....	38
6.	Bibliografia.....	40

1. Introdução

O planeta Terra, na primeira década do terceiro milênio, passa por um momento delicado de sua história. Depois de eras glaciais e períodos inabitáveis causados pelo processo natural de sua formação, a Terra estabilizou-se e possibilitou a habitação de seres vivos em sua superfície. Alguns bilhões de anos se passaram e um desses seres, o homem, por seu consumismo irracional, acabou por gerar instabilidades principalmente no sistema atmosférico do globo, além de contaminar a terra e a água com seus rejeitos.

A globalização e o acesso à internet pela população do mundo todo, fez com que a informação e a conscientização do homem sobre a possível irreversibilidade da problemática ambiental se tornassem possíveis. Isso gerou responsabilidades para as empresas geradoras de rejeitos: uma referente à imagem da empresa, e outra referente à fiscalização ambiental. Para o crescimento de uma indústria, não há como fugir da fiscalização de órgãos ambientais e, menos ainda, do marketing negativo que pode gerar a notícia de algum impacto ambiental negativo causado por algum de seus produtos ou do processo de manufatura dos mesmos.

Existem muitas pesquisas que enfatizam a problemática do meio ambiente. Uma das primeiras exigências dos ambientalistas foi a de controlar o despejo de efluentes em córregos, rios, lagos ou mesmo no oceano. Propuseram-se, então, métodos alternativos ao descarte. O tratamento dos mesmos no próprio local de sua geração foi, então, tomado como o procedimento padrão para a maioria das indústrias, as quais processam o efluente separando as cargas orgânica e inorgânica da água purificada, podendo retomar a utilização da mesma ou retorná-la para o meio ambiente.

Outras linhas de pesquisa, por sua vez, focam seu interesse em meios alternativos para a geração de energia e, como exemplo disso, pode-se citar a produção de biogás. Este gás é um biocombustível gerado através de matéria orgânica fermentada, que pode ser usado como combustível em substituição ao gás natural ou ao gás liquefeito de petróleo (GLP), ambos extraídos de reservas minerais.

Ele é composto principalmente de metano, um dos maiores contribuintes para o efeito estufa (estando apenas atrás do gás carbônico), sendo seu potencial poluidor cerca de 20 vezes maior que o de gás carbônico (SANTOS *et al*, 2002). Sua simples queima o transforma em CO₂ e água, ou seja, reduz em vinte vezes sua capacidade de poluir. Por conseguinte, além de fornecer um produto de elevado potencial combustível, a captação desse gás permite um alto ganho em termos ambientais.

Para a geração do biogás, os rejeitos provenientes de restos vegetais, dejetos animais ou de atividades humanas são misturados com água e fermentados em um reator anaeróbio, que libera o gás metano (a ser utilizado) e um efluente clarificado, contendo, ainda, aproximadamente 20% de matéria orgânica não tratada (METCALF E EDDY, 1991). Essa é a principal limitação do reator anaeróbio, ou seja, não pode ser utilizado como tratamento final de um efluente, uma vez que não elimina totalmente a matéria orgânica que entra em seu sistema.

A proposta deste trabalho é a de avaliar a aplicação da alternativa do processo de separação por membranas (PSM) no tratamento da referida matéria orgânica remanescente de um reator anaeróbio. Os PSM surgiram na década de 70 e, desde então, vem ganhando espaço em diversas áreas, como na hemodiálise, na separação de gases e na dessalinização da água do mar. Existem diferentes tipos de PSM, tais como a osmose inversa, a nano, a ultra e a microfiltração, sendo estes dois últimos o foco deste trabalho. As principais vantagens da separação por membranas é que esta apresenta alta seletividade, promove a separação sem que ocorra mudança de fase (economia de energia), separa compostos termolábeis (sensíveis à variação de temperatura) e é de simples operação e escalonamento, entre outros.

Os processos de microfiltração e ultrafiltração são empregados em tratamento de águas em algumas indústrias e, até a algum tempo, eram considerados técnicas alternativas de tratamento de água de abastecimento para casos mais restritos. Entretanto, o aumento de sua viabilidade técnica e econômica tem aumentado sensivelmente devido, principalmente, a padrões de qualidade de água potável cada vez mais exigentes, ao decréscimo acentuado, em certas regiões, de recursos hídricos adequados, à crescente ênfase em reuso de água e aos avanços na tecnologia de membranas, com diminuição dos custos de aquisição, operação e manutenção das mesmas.

Dentro desse contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a eficiência do uso de membranas de micro e ultrafiltração (MF e UF) na remoção da carga orgânica dos

efluentes provenientes de biodigestores anaeróbios produtores de biogás. Para tanto, serão avaliadas duas membranas cerâmicas tubulares: uma de MF (tamanho nominal de poro de 0,1 μm) e outra de UF (massa molar de corte, MMC, de 20 kDa). Parâmetros tais como o fluxo através das membranas, a remoção de carga orgânica e a tendência ao *fouling* serão avaliados a fim de verificar qual delas apresenta os melhores resultados para este tipo de tratamento.

2. Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1. Tratamento de Efluentes

Os sistemas de tratamento de efluentes visam à transformação de sólidos suspensos ou dissolvidos em gases inertes e/ou sólidos sedimentáveis, para posterior separação das fases que surgirem no tratamento. Esses sistemas podem ser apresentados em quatro categorias:

1. Tratamento Preliminar: é a primeira remoção que se faz no tratamento, em específico para sólidos grosseiros, que possam vir a danificar os equipamentos das separações posteriores. Nesta etapa, além da remoção, pode-se também reduzir o tamanho do grão do sólido ou mesmo retirar partículas ou fluidos em suspensão (óleos). Exemplos comuns desse tipo de tratamento são o gradeamento, o peneiramento, a equalização e a flotação.
2. Tratamento Primário: é utilizado para a remoção parcial de sólidos suspensos e de parte da matéria orgânica presente no efluente, preparando este para o estágio posterior, ou seja, a principal razão de sua utilização é a de tornar o tratamento secundário mais eficiente. Os equipamentos presentes nesta etapa são geralmente os sedimentadores e os floculadores.
3. Tratamento Secundário: é a etapa em que ocorre a remoção da matéria orgânica biodegradável e sólidos suspensos através de métodos biológicos. É definido como sendo o conjunto de equipamentos responsáveis por essa remoção que, por sua vez, pode ser feita através de sistemas aeróbios e/ou anaeróbios de tratamento.
4. Tratamento Terciário: é utilizado para remover os poluentes/contaminantes não removidos nos graus anteriores de tratamento. São utilizadas técnicas avançadas, conhecidas p/ tratamento ou polimento do efluente final. Também aqui são removidos elementos recalcitrantes (orgânicos ou

inorgânicos), cujas técnicas podem ser por sorção, troca iônica, membranas, físico-químicas, entre outras.

As etapas de tratamento são, basicamente, a transformação de alguns compostos para posterior separação. Essa transformação pode ocorrer de três diferentes classificações: física, química ou biológica.

Consideram-se transformações físicas aquelas em que predominam exclusivamente forças físicas, tais como o gradeamento, a sedimentação, agitação, floculação, flotação e a filtração.

Os métodos químicos são aqueles relacionados à conversão ou remoção dos poluentes através da adição de compostos químicos ou através de diferentes reações químicas. Como exemplos desses métodos tem-se a coagulação, a precipitação, a desinfecção e a adsorção.

A transformação biológica, por sua vez, é aquela na qual a remoção dos contaminantes se dá através da atividade biológica. O tratamento biológico é utilizado, basicamente, na remoção das substâncias orgânicas biodegradáveis, podendo, entretanto, mostrar eficiência na remoção de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo.

O tratamento secundário consiste em transformação e separação da matéria orgânica através de sistemas aeróbios e anaeróbios. Portanto, a seguir tratar-se-á da parte de digestão anaeróbia, pois é a partir desta que se baseia a produção de biogás, e cujo efluente é o assunto central do presente trabalho.

2.2. Digestão Anaeróbia

No princípio da utilização de sistemas de tratamento de efluentes, os biodigestores anaeróbios já estavam presentes; eles eram utilizados para a estabilização de lodos. Porém, na estabilização de lodos, a matéria orgânica está bastante compactada, o que difere do tratamento de efluentes, em que a matéria orgânica se encontra bem mais diluída. A digestão anaeróbia evoluiu bastante a partir de 1980, favorecendo o tratamento de efluentes através desse sistema. O uso dos biodigestores anaeróbios no tratamento de efluentes líquidos só se tornou viável a partir do desenvolvimento de modernos e eficientes reatores, capazes de tornar o tempo de retenção do lodo independente do tempo de retenção do líquido afluente.

Num processo anaeróbio, da quantidade total de DQO (demanda química de oxigênio), de 75 a 85% é convertida em biogás (metano, gás carbônico, gás sulfídrico e gás hidrogênio), de 5 a 10% é convertida a lodo excedente e de 10 a 15% permanece no efluente (METCALF E EDDY, 1991).

Devido a esse fato, uma das principais desvantagens desse processo é que ele não pode ser utilizado como última etapa do tratamento, mas sim como etapa intermediária, uma vez que não consegue eliminar toda a matéria orgânica.

Porém, existem diversas vantagens no uso desse sistema. Para o presente trabalho, destacar-se-á a produção de biogás, mas ainda poder-se-ia citar o reduzido consumo de energia por unidade de matéria orgânica removida, uma vez que não necessita de agitação ou de aeração; opera com uma baixa taxa de geração de lodo excedente; não apresenta necessidade de grandes volumes em seus reatores, entre outras.

Pode-se dividir a digestão anaeróbia em quatro etapas: a de hidrólise, que é a responsável pela conversão do material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor massa molar, e que é a etapa limitante do processo; a acidogênese, quando ocorre a absorção dos compostos dissolvidos pelas células das bactérias fermentativas e a excreção das mesmas como substâncias orgânicas simples; a acetogênese, convertendo os produtos da etapa anterior em compostos que formam os substratos para a produção de metano; e, finalmente, a metanogênese, onde ocorre a conversão dos substratos formados anteriormente em metano.

A seguir, apresenta-se uma explicação mais detalhada do reator no qual o presente trabalho se deterá.

2.2.1. *Reator Anaeróbio de Leito de Lodo com Fluxo Ascendente (UASB)*

Segundo CAMPOS *et al.* (2000), o processo anaeróbio de tratamento minimiza os custos de implantação (devido à pequena área requerida) e manutenção, obtendo-se como subproduto energético o gás metano, sendo o reator UASB (reator anaeróbio de manta de lodo) um dos sistemas de tratamento anaeróbios mais utilizados atualmente.

Inicialmente, a tecnologia UASB foi desenvolvida para tratamento de águas residuárias industriais concentradas (como comentado anteriormente). A idéia de

testar o processo UASB para tratamento de águas residuárias domésticas nasceu de discussões sobre tecnologias apropriadas para países em desenvolvimento e seus testes tiveram início em 1976 (KOOIJMANS *et al*, 1986).

A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de um reator UASB. Como pode ser observado nesta figura, este reator consiste de uma coluna ascendente composta por uma zona inicial, no fundo do reator, denominada de leito de lodo, uma zona de sedimentação (manta de lodo) e o separador de fase (separador trifásico). Este separador de fases tem a finalidade de dividir a zona de digestão e a zona de sedimentação e permitir a coleta, em separado, do efluente clarificado e do biogás gerado.

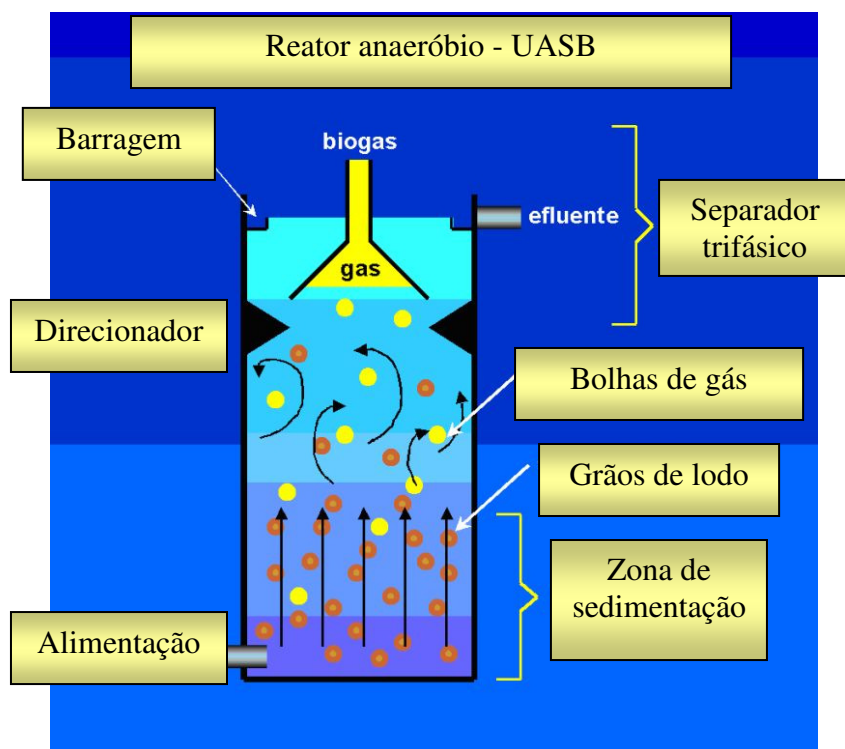


Figura 1 – Desenho esquemático de um reator UASB.

Fonte: <http://www.uasb.org/discover/agsb.htm>

Após entrar no reator, o efluente a ser tratado entra em contato com o leito de lodo, ocorrendo a degradação dos sólidos orgânicos, a biodegradação e a digestão através de uma reação anaeróbia, o que resulta na produção de biogás e no crescimento da biomassa bacteriana.

Parte do biogás gerado adere-se aos grânulos de lodo, elevando-os através da zona de sedimentação e, finalmente, ao separador de fases. Nesta etapa, o biogás se desprende do lodo, unindo-se ao biogás que já estava disperso e sendo recolhido no

sistema coletor de gases. Os grânulos de lodo sedimentam, retornando ao leito de lodo.

O líquido, que contém ainda algumas partículas e resíduos sólidos, passa por um sistema que o separa da matéria sólida (esta retornando para o fundo do reator), sendo recolhido por canaletas apropriadas e levado para tratamento posterior.

Uma alternativa para este tratamento posterior será sugerido no prosseguimento do trabalho, através da utilização de processos de separação por membranas.

2.3. Produção de Biogás

No Brasil, o uso de biodigestores ainda é limitado. Não há programas de incentivo e é importante que a discussão seja levada a cabo pelo governo. Porém, entre cientistas e empreendedores, é crescente o interesse em recuperar o biogás gerado pelos aterros, estações de tratamento, resíduos da cana de açúcar e estrume animal associados ao seu valor energético (SALOMON E LORA, 2009), indicando um cenário otimista em relação a mais empresas adotarem a biodigestão anaeróbia como parte de seu tratamento de efluentes, usufruindo de seus produtos, principalmente o biogás.

Para que o método seja adotado (e viável), é necessária a adoção de programas pelo governo de cada país, para que incentive financeiramente esses produtores rurais. Isso se justifica a partir da análise de alguns países, tais como a China, Índia, Tailândia, Alemanha, Estados Unidos e Dinamarca, por exemplo, que têm uma larga experiência no desenvolvimento de projetos e programas para uso do biogás (SALOMON E LORA, 2009), e estão entre os pioneiros no uso desse processo.

O produto da digestão anaeróbia dos resíduos tratados nos biorreatores são o lodo e os gases metano e carbônico. O lodo pode ser empregado como fertilizante, devido às suas favoráveis características, como altas taxas de nitrogênio, fósforo e potássio, o que garante uma boa fonte de nutrientes para meios de cultura vegetal. Os gases acima citados são denominados biogás. Devido ao seu elevado conteúdo energético, por conter metano, é utilizado como combustível, podendo ser empregado tanto na obtenção de energia na forma térmica, como na mecânica ou elétrica.

Uma das grandes vantagens apresentadas pela geração de biogás é seu uso em meios rurais, como fonte renovável de energia. Para produtores pecuários, o

biogás é uma forma ambientalmente correta de descartar os dejetos animais, fazendo uso desses na redução de custos para seu empreendimento, e obtendo retorno, tanto a nível energético, como na geração de adubo.

Na Figura 2, há uma breve explicação do processo de obtenção do biogás a partir de dejetos animais:

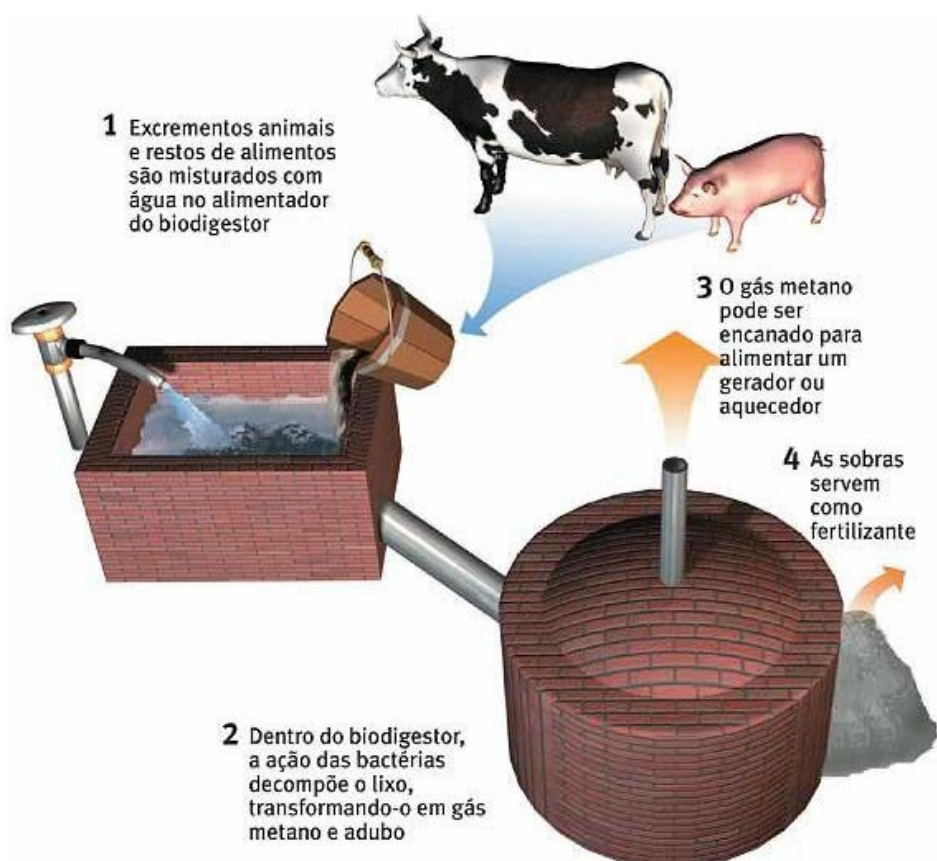


Figura 2 – Esquema simplificado da produção de biogás a partir de dejetos animais.

Porém, salvo sob condições favoráveis, o biogás *in natura* não deve ser utilizado; a presença de vapor d'água, CO₂ e gases corrosivos pode constituir-se num grande problema na viabilização de seu armazenamento e na produção de energia.

Equipamentos mais sofisticados, a exemplo de motores a combustão, geradores, bombas e compressores têm vida útil extremamente reduzida se não houver um tratamento prévio para a remoção dos contaminantes citados. Também, controladores como termostatos, pressostatos e medidores de vazão podem ser atacados, reduzindo sua vida útil e não oferecendo segurança e confiabilidade. A remoção de água, CO₂, gás sulfídrico, enxofre e outros elementos através de filtros e dispositivos de resfriamento, condensação e lavagem é imprescindível para a

confiabilidade e emprego do biogás. Em função disso, o investimento inicial e a manutenção, por vezes necessária, acabam diminuindo sua sustentabilidade econômica, restando apenas a sustentabilidade ambiental, fazendo-se necessário o incentivo de organizações.

2.4. Membranas

No decorrer das últimas décadas, com os avanços nas pesquisas e no aprimoramento de técnicas para a sua manufatura, as membranas vêm sendo largamente utilizadas como agentes de separação. Existem diversos fatores que levam indústrias, hospitais e/ou centros de pesquisa a utilizarem este método como agente de separação, como a seletividade, a permeabilidade, simplicidade de manuseio, a facilidade na limpeza e seu custo relativamente baixo. Sobre este último, pode-se citar a recente utilização de membranas de ultrafiltração na desidratação de alimentos pela indústria alimentícia, que antes utilizava a atomização.

Há uma grande diversidade de usos em que podem ser empregadas as membranas, tais como a hemodiálise, a dessalinização e a separação de gases. A respeito deste último, MAKARUK *et al.* (2010) citam que os sistemas de separação por membranas são um processo viável para garantir a qualidade do biogás ao sair de um biorreator. Como tratado anteriormente, o biogás não pode ser utilizado diretamente ao sair do biodigestor devido à presença de contaminantes prejudiciais a certos tipos de equipamentos, portanto uma alternativa de tratamento é o uso de membranas de ultrafiltração. Aliado a isso, espera-se que na Europa a produção de biogás cresça a uma taxa de 10-20% anualmente (LE JOURNAL DES ENERGIES RENOUVELABLES – 2008), o que indica a necessidade de estudos com membranas, levando ainda em conta um cenário otimista de que a consciência ambiental se espalhe pelo mundo, não restringindo o crescimento da utilização do biogás apenas a países desenvolvidos.

2.4.1. Parâmetros para Caracterização

As membranas podem ser compostas de diversos materiais, tanto inorgânicos (membranas cerâmicas, por exemplo), como orgânicos (membranas poliméricas, por exemplo) e dividem-se em membranas porosas e densas. A separação nas membranas porosas se dá pela passagem do fluido contendo determinados tipos de partículas (ou mesmo macromoléculas) através dos poros da membrana.

A membrana porosa funciona basicamente como um filtro. As partículas maiores que o diâmetro dos poros ficam retidas, enquanto as menores. A força motriz do processo é dada pela diferença de potencial químico (na maioria dos processos expresso em termos de diferença de pressão) entre o lado externo e interno da membrana, sendo definida por algumas características relativas à porosidade e ao tamanho nominal dos poros da membrana. Portanto, ao comparar a membrana de ultrafiltração com a de microfiltração, pode-se dizer que a primeira retém mais partículas (todas as que a membrana de microfiltração retém, mais as partículas que tem tamanho entre a dimensão dos poros das duas membranas), porém haverá a necessidade de um maior gradiente de pressão (maior força motriz) para promover o transporte através da membrana. A microfiltração, por sua vez, retém menos partículas, mas gasta menos energia pois exige uma menor força motriz.

As membranas que foram estudadas no presente trabalho são as porosas, de microfiltração e de ultrafiltração. A seguir, serão apresentadas algumas características peculiares a cada uma, que as define e diferencia.

- Microfiltração: usado largamente em tratamento de água para abastecimento, este processo remove a maioria dos patógenos e contaminantes, como cistos de *Giardia lamblia*, oocistos de *Cryptosporidium*, protozoários e bactérias maiores. Uma membrana típica de microfiltração possui tamanho de poros entre 0,1 e 10 μm .
- Ultrafiltração: a diferença desta para a membrana de microfiltração é o tamanho dos poros, que retém todas as partículas citadas anteriormente e partículas menores, cujo diâmetro varia entre 10 e 200 Å , como vírus, por exemplo.

Nas Figuras 3, 4 e 5, a seguir, será ilustrada a relação de tamanhos entre os poros de diversos tipos de separação para partículas menores. A Figura 3 ilustra um aglomerado de microorganismos, assim como algumas macromoléculas. Na Figura 4, nota-se a dimensão aproximada das partículas a serem retidas e para qual finalidade poder-se-ia usar cada membrana. A Figura 5 mostra a escala em que estão representadas as partículas referidas.

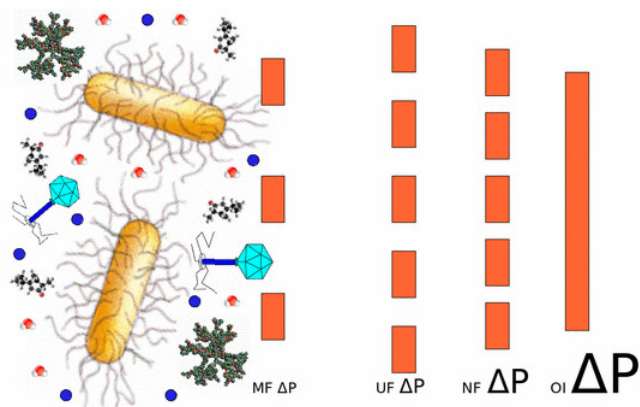


Figura 3 – Aglomerado de microorganismos antes da separação.

Fonte: http://www.c2o.pro.br/vis_int_agua/x649.html

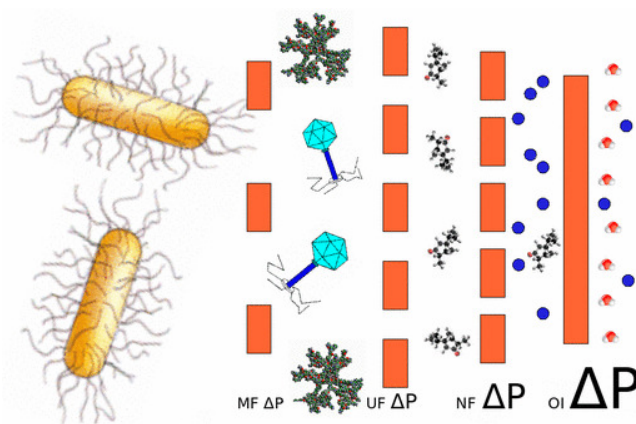


Figura 4 – Microorganismos e moléculas separados.

Fonte: http://www.c2o.pro.br/vis_int_agua/x649.html

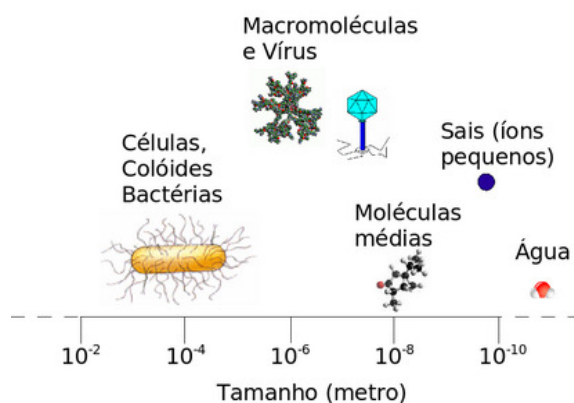


Figura 5 – Comparação de tamanhos.

Fonte: http://www.c2o.pro.br/vis_int_agua/x649.html

2.4.2. Fenômenos que Influenciam no Fluxo Permeado

Um dos grandes problemas referentes à utilização de qualquer processo de separação por membranas relaciona-se à diminuição do fluxo permeado. Existem alguns fenômenos responsáveis por esta diminuição ou, também, pela perda de eficiência das membranas. Dois deles são o *fouling* e a polarização por concentração. O *fouling* caracteriza-se pelos fenômenos de adsorção de partículas, formação de camada gel, depósito na superfície da membrana, entre outros, que podem ser decorrentes, inclusive, da decomposição de algum material em contato com a membrana. A polarização por concentração é o acúmulo de soluto na parede/superfície da membrana. Com isso, ocorre um aumento de perda de carga do solvente ao passar através do soluto concentrado e da membrana, causando um decréscimo no fluxo do mesmo. Como a concentração de soluto à superfície da membrana aumenta, a probabilidade de uma partícula de soluto atravessar a membrana também aumenta. Por este motivo o fenômeno de polarização também é responsável por uma menor seletividade da membrana.

Para um processo industrial, é de grande importância que se faça a manutenção necessária para evitar tais fenômenos, tendo em vista que a diminuição do fluxo de produto (ou de qualquer componente do processo) poderá inviabilizar o processo.

Tais fenômenos apresentam a característica de um ser o gerador do outro, além da muito provável coexistência dos dois na maior parte dos casos, portanto, serão tratadas as conseqüências na operação com membranas quando submetidas aos referidos fenômenos, agindo simultaneamente:

- diminuição na retenção: devido ao aumento da concentração de soluto na superfície da membrana a retenção observada pode diminuir, ocorrendo, principalmente, na separação de solutos de baixa massa molar (sais);
- aumento na retenção: isso pode ocorrer na separação de misturas contendo solutos macromoleculares, onde a polarização por concentração pode ter influência decisiva na seletividade do processo; as partículas de maior massa molar retidas acabam por formar uma camada extra na superfície da membrana, que atua retendo um número maior de partículas menores;
- diminuição do fluxo através da membrana: o fluxo é proporcional à força motriz exercida sobre o processo e a constante de proporcionalidade pode ser considerada como o inverso da soma das resistências;

A seguir, através das Figuras 6 e 7, pode-se observar o perfil de concentração de um sistema de separação por membranas, assim como a interferência do *fouling* em uma membrana:

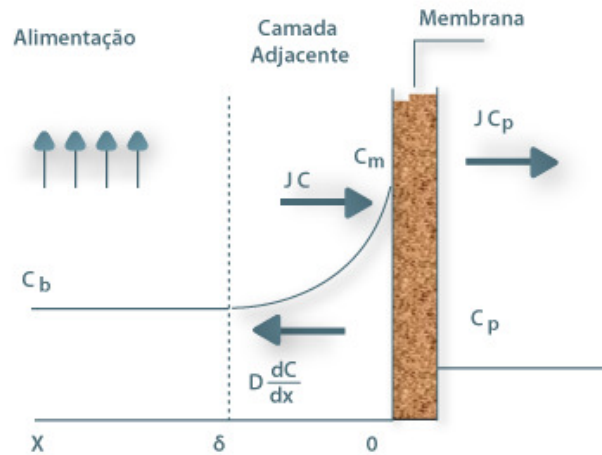


Figura 6 - Polarização por concentração; perfis de concentração em estado estacionário. Fonte:

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view

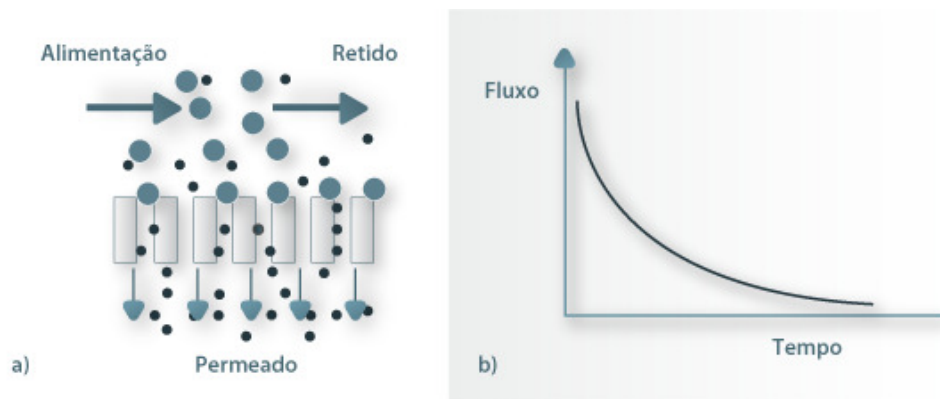


Figura 7 - Escoamento em processos de membranas; a) Representação esquemática do escoamento tangencial; b) Perfil do fluxo de permeado ao longo do tempo causado pelo *fouling*. Fonte:

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view

A polarização por concentração, entretanto, caracteriza-se por ser um processo reversível (pois desfazendo-se esta camada de soluto na entrada da membrana, o fenômeno diminui), existindo alguns métodos que podem ser empregados a fim de diminuir seus efeitos indesejáveis. Como exemplos destes métodos, pode-se citar o turbilhonamento da solução, a diminuição da força motriz (no caso, a pressão

transmembrana), o aumento da temperatura (para aumentar a difusividade mássica), o aumento da velocidade de escoamento, entre outros.

No caso do *fouling*, não há uma solução que possa ser tomada para tornar o fluxo em estado estacionário, pois o que se observa é que o fluxo decai. Esse decaimento não se deve à polarização por concentração, pois, como visto anteriormente, esse fenômeno supõe-se findado após a tomada de algumas medidas. Portanto, pode-se afirmar que o *fouling* é o principal responsável pela diminuição do fluxo. O único meio de contorná-lo, portanto, é através da adoção de limpezas químicas e/ou mecânicas periódicas; quando isso não é possível ou não é mais eficiente no restabelecimento do fluxo permeado, a membrana deve ser descartada e substituída por outra.

CASSINI (2008) estudou a ocorrência de quatro diferentes tipos de *fouling*, através do ajuste dos dados experimentais obtidos na ultrafiltração de um efluente industrial ao modelo de Hermia. Os quatro tipos de *fouling* descritos por Hermia são:

1. bloqueio completo, em que as partículas são levemente maiores que o tamanho dos poros, bloqueando completamente o poro e o *fouling* ocorrendo apenas na superfície da membrana;
2. bloqueio padrão, em que as partículas são menores que os poros, depositando-se em seu interior. Desta forma a área da secção transversal do poro diminui e, conseqüentemente, o fluxo diminui também;
3. bloqueio intermediário, em que há interação entre as partículas, também maiores que os poros. Elas se depositam na superfície da membrana e aderem-se entre si, não sendo todas as que bloqueiam os poros, sendo o fluxo de permeado neste caso, maior que o do caso 1;
4. a formação de torta, em que há as partículas são maiores que os poros e há grande quantidade das mesmas, depositando-se na superfície e subsequentemente, umas sobre as outras, formando a torta.

JUANG *et al.* (2007) testaram um efluente industrial para estudar a tendência ao *fouling* com a diminuição do fluxo permeado. No estado inicial da filtração, os dados ajustaram-se ao modelo de Hermia em que as partículas se depositam no interior dos poros, porém, no estágio final, o fluxo ficou constante, obedecendo ao modelo em que

há formação de torta. Portanto, não se deve levar em conta apenas um dos modelos citados acima, mas o conjunto deles, que depende tanto do efluente (tamanho e distribuição e interação entre as partículas) como da membrana utilizada.

WAEGER *et al.* (2010) avaliaram a influência dos diferentes tamanhos de poros de três membranas cerâmicas (uma de MF, com 0,2 μm de tamanho nominal de poro, e duas de UF, com MMC de 20 e 50 kDa) e dos parâmetros de processo (pressão transmembrana entre 0,5 e 3 bar, velocidade de alimentação entre 2 e 4 m/s) na retenção da carga orgânica (DQO e nitrogênio) de um efluente proveniente de um reator anaeróbio, tratando esgoto doméstico. Os autores optaram pela pressão transmembrana de 0,5 bar pois nenhum aumento significativo de fluxo foi obtido em pressões superiores. Nesta pressão, os autores concluíram que as membranas de UF eram as mais indicadas para o tratamento do efluente em estudo, nas condições avaliadas. As membranas de UF apresentaram um fluxo permeado superior ao da membrana de MF, indicando que poros maiores (membrana de MF) podem acabar mais suscetíveis ao bloqueio interno dos poros pelas moléculas menores, o que dificultaria o fluxo. Resultados semelhantes a esse já haviam sido reportados por outros autores (ELMALEH e ABDELMOUMNI (1997) e WIRTHENSOHN e FUCHS (2008) citado por WAEGER *et al.* (2010).

Outro fenômeno que diminui o fluxo permeado em membranas cerâmicas é o da compactação. Ele consiste na diminuição da porosidade da membrana, devido à alta pressão transmembrana, fazendo com que os poros fiquem mais fechados e impeçam o fluxo transmembrana de ficar constante, diminuindo o mesmo, até que se estabilize a compactação.

Este fenômeno ocorre principalmente em membranas cujo material é maleável. Porém, as membranas cerâmicas podem apresentar este fenômeno, uma vez que não são feitas exclusivamente de cerâmica, senão que apresentam em sua composição material polimérico. CASSINI (2008) observou que a compactação foi responsável pela diminuição de até 60% do fluxo permeado em membranas cerâmicas tubulares em ΔP entre 2 e 8 bar.

3. Materiais e Métodos

3.1. Descrição das Soluções Utilizadas

Foi utilizada água destilada como solução para caracterização das membranas. Verificou-se a permeabilidade, assim como o fluxo de permeado a diferentes pressões, no equipamento a ser descrito a seguir.

Com o objetivo de fazer a avaliação das membranas estudadas, foi utilizado um efluente cedido pela empresa Solae, proveniente de um biodigestor UASB (pH 7 e DQO em torno de 3000 mg/L). Este efluente foi previamente filtrado, a fim de remover os sólidos suspensos presentes no efluente que poderiam danificar as membranas. A avaliação da eficiência das membranas em reter a carga orgânica presente no efluente testado foi feita através de análises da diferença de carbono orgânico total (COT) antes e após o efluente ser permeado através da membrana.

3.2. Descrição das Membranas

Para o estudo, foram utilizadas duas membranas cerâmicas tubulares (monocanais), uma de microfiltração (tamanho nominal de poro de 0,1 μm) e outra de ultrafiltração (massa molar de corte de 20 kDa). A área de permeação das membranas é de 47,12 cm^2 , tendo 6 e 10 mm de diâmetro interno e externo, com 25 cm de comprimento. Na figura 8, pode-se ter uma noção de como é a estrutura dessas membranas (multicanais).



Figura 8 – a) Detalhamento interno de uma membrana cerâmica; b) Membranas multi e monocanal. Fonte: <http://www.westfalia-separator.com/media-news/news-press-releases/singleview/article/ceramic-membrane-for-retentate-processing.html>

3.3. Descrição dos Equipamentos

Para uma melhor visualização e clareza na descrição do equipamento utilizado, valer-se-á do auxílio de um fluxograma esquemático e de uma fotografia do equipamento, apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

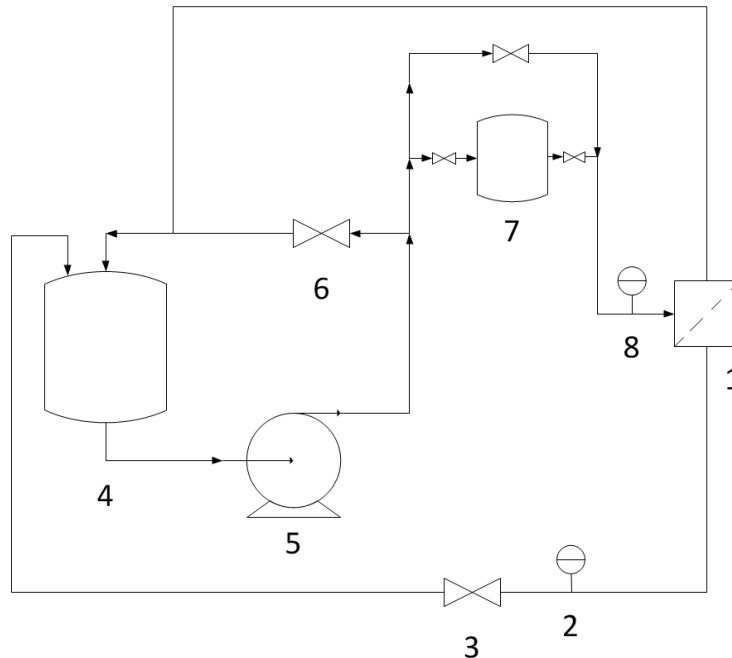


Figura 9 - Fluxograma esquemático do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (2) Manômetro, (3) Válvula do tipo gaveta, (4) Tanque de alimentação, (5) Bomba de deslocamento positivo, (6) Válvula do tipo agulha, (7) Pré-filtro, (8) Manômetro.

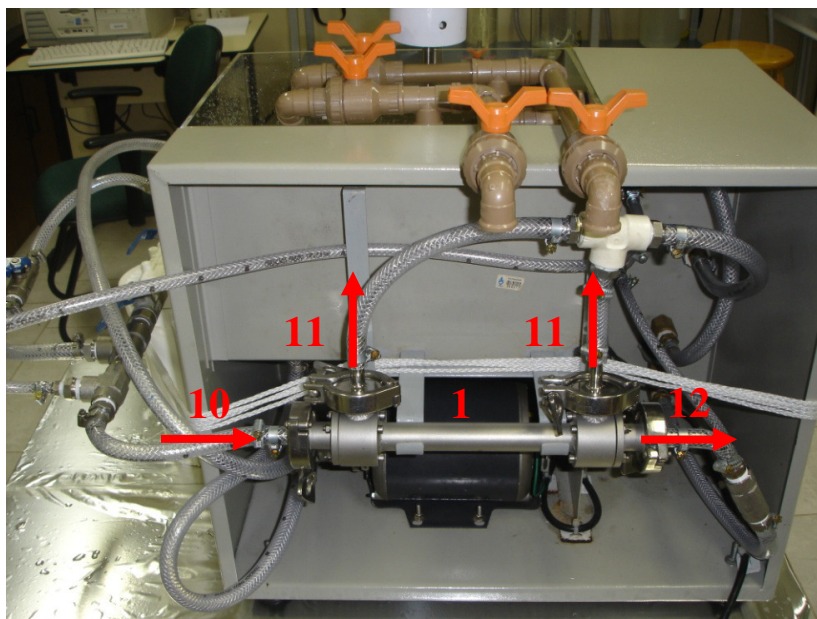


Figura 10 - Fotografia do sistema de membranas. (1) Módulo de membrana, (10) Entrada do efluente, (11) Corrente de permeado, (12) Corrente de concentrado.

Como pode ser observado nas Figuras 9 e 10, foi utilizado um tanque (4) de alimentação com 26 L de capacidade, com sistema de aquecimento por serpentina ligado a um banho (HAAKE DC-30) para controle da temperatura; uma bomba de deslocamento positivo (PROCON) (5) que desloca o fluido através da tubulação; um pré-filtro (7) (Hidro Filter, Hidro Filtros do Brasil Ind. e Com. Filtros Ltda. (tamanho nominal de poros de 1 μm), cujo objetivo é a retenção de partículas suspensas que possam incrustar na membrana.

A membrana tubular encontra-se no interior do módulo (1) de aço inox (também fornecido pela ANDRITZ Separation Indústria e Comércio de Equipamentos de Filtração Ltda.), com escoamento tangencial; o fluido que atravessa a membrana divide-se em duas correntes: uma de permeado (11) e outra de concentrado (12), a qual retorna para o tanque de alimentação.

Dois manômetros (Aquila Tecnologia, com escala até 10 bar), um posicionado na entrada do módulo (8) e outro na saída do concentrado (2), indicam a perda de carga da corrente de alimentação dentro do módulo.

O ajuste da pressão de operação se dá através de duas válvulas (6, do tipo agulha) e (3, do tipo gaveta). A linha de recirculação, além de controle da pressão, tem também o objetivo de controlar a velocidade de escoamento do fluido. As tubulações permitem que o sistema seja operado no modo de reciclo total, com o retorno do concentrado e do permeado ao tanque de alimentação.

3.4. Procedimento Experimental

Antes de iniciar os experimentos, efetuou-se a limpeza das membranas, conforme será descrito a seguir. Quanto ao efluente, houve uma pré-filtração do mesmo para eliminar sólidos em suspensão que poderiam vir a danificar a membrana .

Foram avaliadas duas membranas diferentes, as quais foram submetidas aos mesmos testes. Descrever-se-á, portanto, os experimentos realizados com uma delas, subentendendo-se que foram idênticos para a outra. Primeiramente, caracterizou-se a membrana, testando sua permeabilidade hidráulica; depois, mediu-se o fluxo de permeado com o efluente, e finalmente, plotou-se o gráfico de fluxo de permeado de efluente pelo tempo de filtração. Finalizando os testes com o módulo, fizeram-se as

análises de TOC (carbono orgânico total). A descrição de cada etapa pode ser vista a seguir.

3.4.1. Limpeza das Membranas

A limpeza das membranas foi realizada antes e após a realização dos testes. Para tanto, utilizou-se uma solução de 8L de NaOH a 0,125 molar com fluxo volumétrico de aproximadamente 67mL/s, na temperatura de 50°C e na pressão de 2 bar, durante 30 minutos.

Transcorrido esse tempo, a membrana adquiriu a mesma temperatura do banho. A temperatura em que os testes seriam realizados era de 30°C. Portanto, a temperatura da membrana também teve que ser diminuída. No entanto, como a membrana é feita de material cerâmico, a redução da temperatura foi feita de maneira cautelosa, pois uma mudança brusca na mesma poderia ter acarretado em rachaduras ou mesmo rompimento da mesma.

Para que não houvesse choque térmico e o possível rompimento da membrana, foram realizados mais dois banhos a 40 e a 30 °C, respectivamente, com água destilada. Esses banhos, além de proporcionar uma diminuição mais vagarosa na temperatura da membrana, fizeram com que o equipamento fosse neutralizado.

3.4.2. Permeabilidade Hidráulica

Iniciando os experimentos, já com a água destilada recirculando a 30°C, fez-se a medição da vazão volumétrica, para posterior cálculo da variação de fluxo, a diferentes pressões (em triplicata). Para tanto, elevou-se a pressão ao seu valor máximo (8 bar) e foi assim mantida até que a membrana se compactasse (em torno de 50 minutos).

Ao se variar a pressão do módulo, o fluxo também varia. Portanto, teve-se que contornar essa situação variando o refluxo de água para o tanque, a fim de que a velocidade de escoamento se mantivesse constante durante todas as medidas.

Com a membrana compactada, foram feitas três medições de vazão volumétrica para cada pressão trabalhada (8, 7, 6, 5, 4, 3 e 2 bar). O fato de ter-se trabalhado com as pressões na ordem decrescente, foi para evitar que houvesse compactação da membrana durante o experimento. Portanto, compactou-se a

membrana a uma pressão elevada e posteriormente os testes com menores pressões foram realizados. Para cada uma dessas medições, cronometrou-se o tempo que leva para o permeado preencher 20 mL de uma proveta.

Tendo esses dados coletados, foi possível plotar um gráfico (que será apresentado e discutido na seção seguinte) indicando o comportamento do fluxo de permeado em relação à pressão, mantendo-se a velocidade de escoamento constante. A partir desse gráfico foi possível calcular a permeabilidade hidráulica das membranas.

3.4.3 Fluxo de Permeado versus Pressão

Findado o teste com água destilada, pôde-se dar início aos testes com o efluente. Porém, como o teste foi realizado aproximadamente 15 horas após a compactação da membrana, foi realizada uma nova compactação (até que o fluxo anterior de água destilada fosse atingido) para garantir a equidade nos parâmetros operacionais.

Feito isso, o efluente previamente filtrado foi depositado no módulo e elevado à temperatura de trabalho (30°C). A pressão foi elevada a 8 bar e foram tomadas três medidas de fluxo de permeado. Assim como nos testes de permeabilidade hidráulica, fluxo de alimentação também foi mantido constante, controlado pela válvula de refluxo. Com uma proveta, cronometrou-se o tempo que 10 mL de permeado levava para fluir.

O mesmo foi feito para as pressões de 7, 6, 5, 4 e 3 bar, totalizando seis diferentes tomadas de pressão.

3.4.4 Fluxo de Permeado versus Tempo

O último teste no módulo foi o de fluxo permeado versus o tempo de permeação, para analisar o efeito do *fouling* e da polarização por concentração. As tomadas de fluxo se deram à pressão constante de 4 bar, também a 30°C e na vazão de alimentação de 67 mL/s. Para a realização de análises posteriores (COT), foram coletadas três amostras de permeado em cada intervalo de 15 minutos, durante 2 horas, totalizando 27 medições. A cada coleta foi registrado o tempo de permeação de 10 mL, coletados numa proveta.

Esses 10 mL de permeado, após coletados, foram reservados em recipientes, separadamente, e conservados em geladeira.

3.4.5. Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

Para avaliação da capacidade de cada membrana de reter a carga orgânica presente no efluente, realizaram-se análises de carbono total (CT) e carbono orgânico total (COT) e inorgânico total (CIT) nas amostras de efluente bruto, permeado e concentrado de cada teste.

Como as amostras foram coletadas concomitantemente à análise descrita anteriormente, o número de amostras e o tempo de realização são os mesmos. Porém, como o teste de COT exige um volume mínimo de 20 mL de amostra para ser analisado e para cada intervalo de 15 minutos tem-se três amostras de 10 mL, estas últimas foram unidas em um frasco e formou-se assim uma amostra única. Portanto, um total de 9 amostras de permeado foram coletadas para cada membrana.

Além do permeado, também foram coletadas amostras de concentrado, para posterior comparação entre o que foi filtrado e o que foi retido. Essas amostras foram coletadas simultaneamente às de permeado.

Todas as análises foram feitas no equipamento de COT da Shimadzu, localizado no DEQUI, na UFRGS, e cuja fotografia pode-se ver na Figura 11.



Figura 11 – Fotografia do equipamento no qual foram feitas as análises de COT.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo tratar-se-á da análise dos resultados obtidos a partir de experimentos laboratoriais, comparando-os aos resultados teóricos esperados.

Serão abordadas, em quatro análises, questões referentes à caracterização das membranas e do efluente, aos fenômenos acarretadores de perda de carga, assim como à efetividade na remoção de matéria orgânica, para cada membrana.

4.1. Caracterização da Membrana

A determinação do fluxo permeado de água destilada para diferentes valores de pressão transmembrana – e, por consequência, da permeabilidade hidráulica de cada membrana – foi obtida após a compactação de cada uma das membranas por 90min (MF) e 50min (UF) na pressão de 8 bar. A Figura 12 apresenta os resultados obtidos nestes testes.

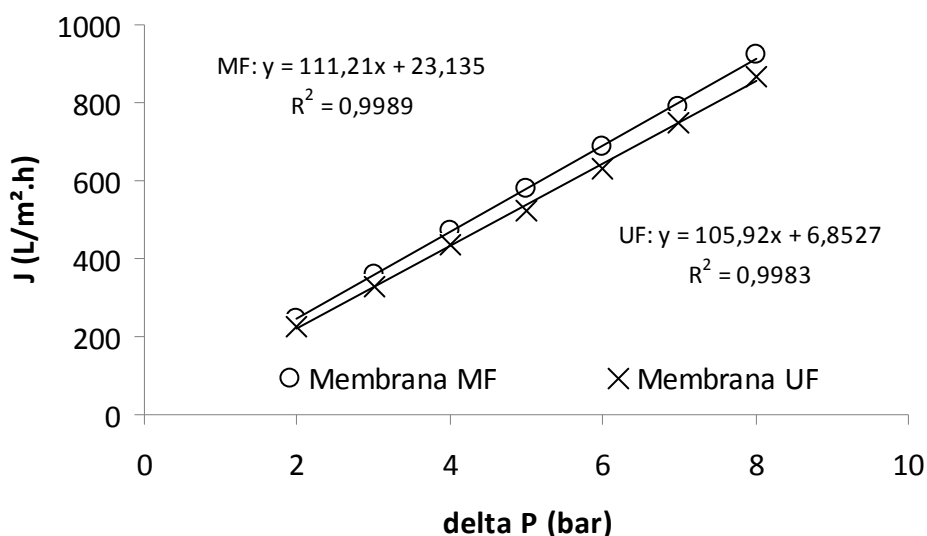


Figura 12 – Fluxo *versus* delta P para as membranas de MF e de UF.

Conforme pode ser observado, a membrana de MF apresentou permeabilidade hidráulica (L_P) levemente superior à da membrana de UF. Os valores obtidos foram, respectivamente, $L_{P-MF}=111 \text{ L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$ e $L_{P-UF}=106 \text{ L}/(\text{m}^2.\text{h}.\text{bar})$. Esses valores foram obtidos a partir do coeficiente angular das retas apresentadas na Figura 12.

DIEL (2010) realizou testes similares com tais membranas, porém submeteu-as a um tempo de compactação maior. Enquanto expôs a membrana de MF a 160 minutos de compactação e a de UF a 90 minutos, no presente estudo as membranas foram compactadas durante 90 e 50 minutos, respectivamente. Estes tempos foram definidos em função da obtenção de um fluxo tendendo ao equilíbrio com o passar do tempo. Tempos maiores de compactação não foram empregados uma vez que o mesmo autor comprovou, em estudo anterior, que o fenômeno de compactação é pequeno nestas membranas quando pressões transmembranas de até 4 bar são utilizadas.

Os valores de permeabilidade hidráulica (a 35 °C) obtidos por DIEL (2010) foram de 229 L/(m².h.bar) (MF) e 83 L/(m².h.bar) (UF).

4.2. Fluxo Permeado do Efluente

Depois de compactadas e caracterizadas as membranas, procedeu-se à filtração do efluente. O principal objetivo destes testes foi a avaliação do fluxo permeado de efluente através de cada uma das membranas e da remoção de material orgânico, a fim de completar o tratamento anaeróbico. Comprovou-se a presença do *fouling* e da polarização por concentração, devido à tendência não-linear dos pontos obtidos. O teste foi idêntico para ambas as membranas e os resultados podem ser observados na Figura 13.

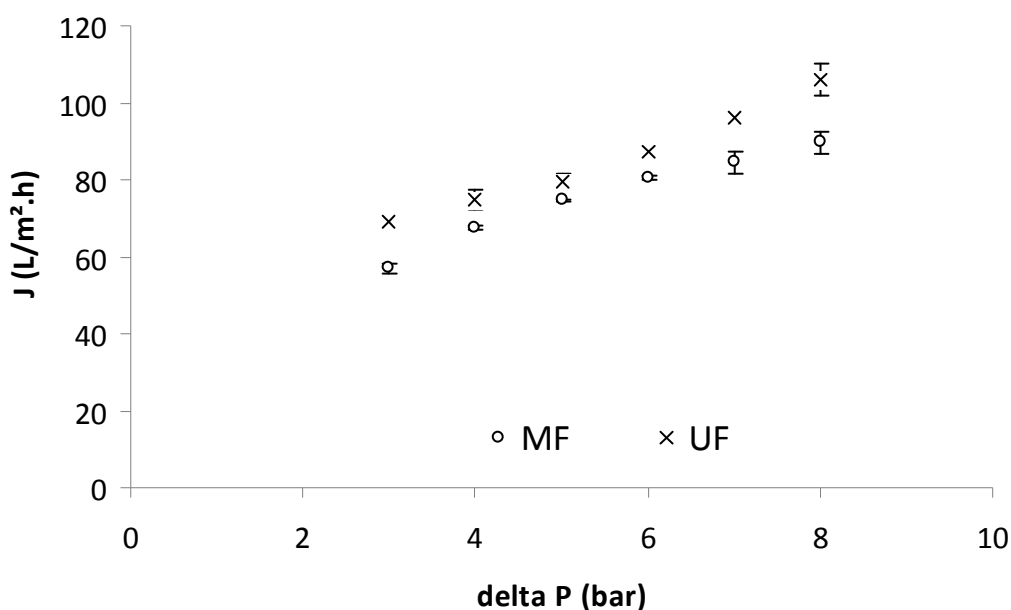


Figura 13 –Fluxo de permeado em função da pressão.

À primeira vista, foi inesperado o fenômeno que ocorreu, pois o fluxo permeado para a membrana de MF foi menor que o obtido pela membrana de UF. Porém, pode-se especular o fenômeno da seguinte maneira: como os poros da membrana de MF são maiores que os da de UF, e considerando um tamanho médio de partículas de matéria orgânica, estas podem ter a capacidade de depositar-se no interior dos poros da membrana de MF, mas não nos da de UF, permanecendo apenas em sua superfície.

Portanto, pode-se concluir que o fato de a membrana de MF ter apresentado um fluxo de permeado menor, deve-se, provavelmente, ao bloqueio de poros padrão – como explicado na seção 4.2 –, em que as partículas depositaram-se no interior do poro, diminuindo dessa forma o fluxo, já que a área da seção transversal dos poros ficou diminuída. O mesmo não deve ter ocorrido com a membrana de UF.

WAEGER *et al.* (2010), ELMALEH e ABDELMOUMNI (1997) e WIRTHENSOHN e FUCHS (2008) citado por WAEGER *et al.* (2010) reportaram resultados semelhantes ao tratar o efluente de biodigestores anaeróbios com membranas de MF e UF.

4.3. Tendência ao *Fouling* e Polarização por Concentração

A tendência curvilínea dos dados apresentados na Figura 13 indicam a tendência ao *fouling* e à polarização por concentração das membranas estudadas. A fim de avaliar a extensão destes fenômenos com um teste específico, foi realizada a medida de fluxo permeado de efluente – em intervalos de 15 minutos, mantendo a pressão constante, a 4 bar – para análise de sua variação. Os dados obtidos são apresentados na Figura 14.

Nota-se que para a membrana de MF o fluxo manteve-se constante ao longo do tempo e este foi um pouco inferior ao fluxo permeado obtido com a membrana de UF. Este, por sua vez, embora tendo apresentado também uma tendência linear, apresentou leve aumento de fluxo entre o período de 60 e 105 minutos. Este aumento pode ser explicado, provavelmente, pela troca do operador de coleta dos dados durante este intervalo de tempo (erro experimental); porém, o último ponto foi coletado pelo operador usual. O primeiro ponto coletado, para a mesma membrana, indicou um fluxo maior em relação aos seus posteriores, o que pode indicar o momento em que o fluxo tornou-se estacionário, estando anteriormente em fase decadente.

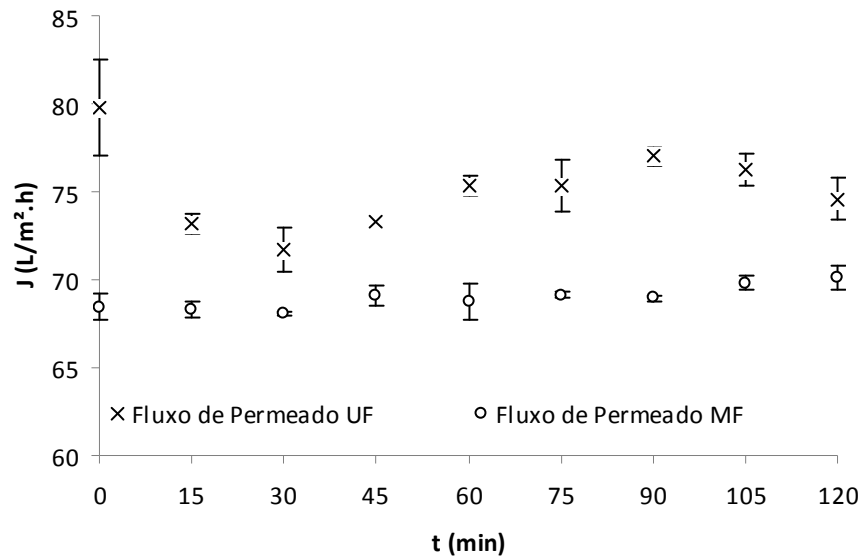


Figura 14 - Fluxo de permeado versus tempo.

A tendência ao fouling de ambas as membranas pode apenas ser especulada com os dados apresentados acima, já que os dados de fluxo permeado versus tempo se mostraram praticamente em estado estacionário. O ideal deveria ter sido medir novamente o fluxo permeado de água destilada (após a passagem de efluente) a fim de determinar o real efeito do *fouling* no fluxo.

WAEGER *et al.* (2010) observaram uma redução de 75 % no fluxo permeado de efluente após 6 horas de permeação com a membrana de UF (MMC = 50 kDa).

4.4. Análise da Remoção de Matéria Orgânica

A seguir, serão discutidos os resultados das análises de carbono total (CT), carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico total (CIT), realizadas para possibilitar a mensuração e a consequente escolha da membrana mais indicada para o tratamento do efluente estudado. Estes resultados são apresentados nas Figuras 15 (MF) e 16 (UF). Nestas figuras, os pontos C0 e P0 correspondem às amostras de concentrado e permeado, respectivamente, no tempo $t = 0$; os pontos P1 a P8 correspondem às amostras de permeado coletadas após cada intervalo de 15 min.

Observando-se estas figuras, pode-se notar a diferença entre o COT presente no concentrado (efluente) e no permeado. O COT presente no concentrado no tempo $t = 0$ s, é o teor de COT da alimentação. Desta forma, pode-se estimar que a membrana de MF foi responsável pela remoção de 82,65% de COT, enquanto que a membrana

de UF removeu em torno de 79,73% de COT. Também observa-se certa similaridade na quantidade de matéria orgânica removida com o tempo de permeação, variando levemente nos primeiros dados, mas mantendo-se constante nos seguintes.

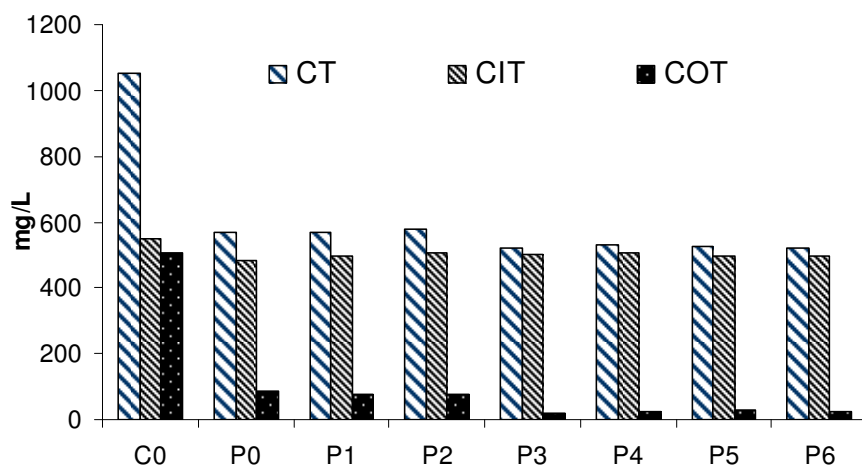


Figura 15 – CT, CIT e COT do efluente permeado na membrana de MF.

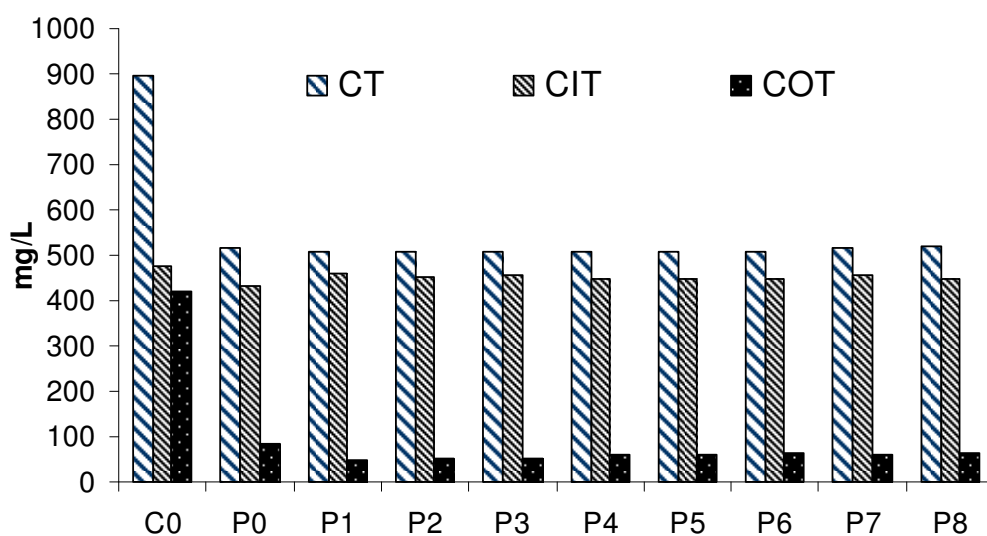


Figura 16 - CT, CIT e COT do efluente permeado na membrana de UF.

WAEGER *et al.* (2010), testaram a capacidade de remoção de carga orgânica, em termos de DQO (demanda química de oxigênio) para membranas de MF (0,2 μ m) e de UF (20 kDa), durante 15 min de filtração, obtendo remoções de 80% e 85%, respectivamente. Levando em conta que o experimento foi conduzido em características semelhantes à do presente trabalho, pode-se constatar a reprodutibilidade do resultado (principalmente para a membrana de UF, cujos poros têm o mesmo tamanho para ambos os experimentos).

Outra observação interessante diz respeito ao elevado teor de CIT das amostras (tanto do permeado como do concentrado). Isso pode ser explicado pela procedência do efluente. A função de um biodigestor anaeróbio é degradar a matéria orgânica e, durante essa degradação, um elevado teor de CO_2 é gerado. Isso explica o elevado teor de CIT frente ao teor de CT (em torno de 50%, na alimentação).

O teor de CIT continuou praticamente constante durante o processo, ou seja, não foi removido durante a passagem pela membrana; isso já era esperado, devido ao pequeno tamanho das moléculas de CO_2 .

É importante salientar que as amostras de efluente utilizadas em ambos os testes foram coletadas no mesmo momento e guardadas sob refrigeração. O teste com a membrana de UF foi realizado em torno de 72h depois do teste de MF. O efluente ficou armazenado sob refrigeração enquanto o teste com a membrana de MF foi feito, mas, mesmo nestas condições, as bactérias presentes continuaram a degradar a matéria orgânica presente e, por isso, o valor do COT inicial foi menor no teste com a membrana de UF. A Figura 17 compara os teores iniciais de carbono do concentrado (C0) e do permeado (P0) dos testes com a membrana de MF e UF.

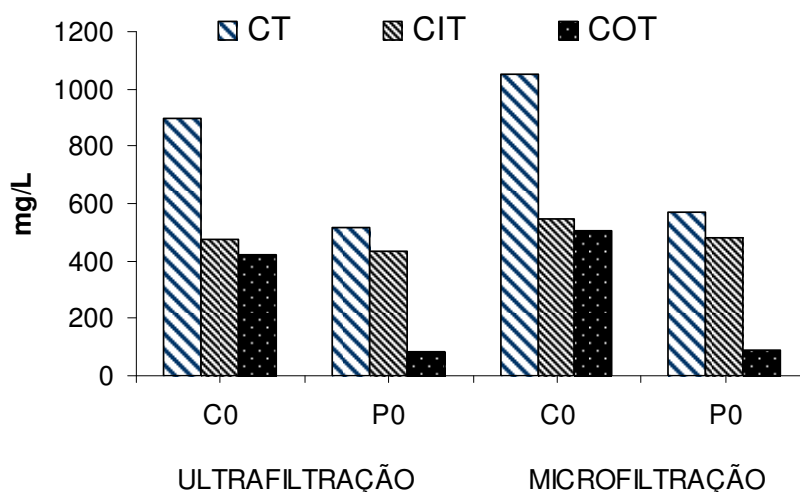


Figura 17 - Comparação entre os teores iniciais na filtração das membranas avaliadas.

Por fim, a Figura 18 apresenta uma comparação entre os teores iniciais e finais de carbono do concentrado. É possível observar por esta figura que há uma pequena variação, para ambos os casos, para o carbono orgânico total. Provavelmente isto se deve à biodegradação da matéria orgânica por microorganismos presentes no efluente.

Como os testes levaram horas para serem feitos – com o efluente permanecendo à temperatura ambiente neste período –, a degradação deste tornou-se inevitável.

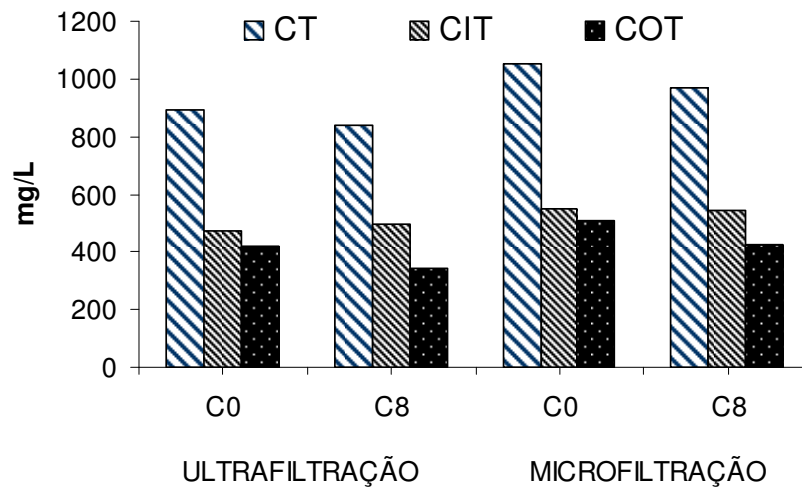


Figura 18 – Comparação do efluente no início e no fim dos experimentos, para ambas as membranas.

5. Conclusões

Neste trabalho apresenta-se uma proposta para uso de membranas cerâmicas como opção para pós-tratamento de efluentes provindos de reatores anaeróbios, que por sua vez, não eliminam toda a matéria orgânica presente no rejeito. Para tal, foram analisadas duas membranas, através de testes em escala de bancada, a fim de determinar qual se mostraria a mais indicada para tal proposta. Portanto, além de análises de caracterização das membranas, foi analisado o fluxo de permeado para diferentes valores de pressão transmembrana, assim como a capacidade de remoção de matéria orgânica, cujos parágrafos a seguir darão maiores detalhes.

O efluente tratado foi coletado no mesmo dia e situação, para todas as análises. Antes da realização dos testes, houve uma pré-filtragem a fim de remover as partículas em suspensão para que as membranas não ficassem bloqueadas. Durante os testes com a membrana de MF, o efluente a ser utilizado posteriormente para a membrana de UF ficou armazenado em um refrigerador, não impedindo, contudo, que os microorganismos presentes continuassem a degradação da matéria orgânica, o que acabou por diminuir a quantidade de carbono orgânico total, havendo esta pequena diferença entre o efluente para os testes com MF e UF.

O primeiro teste realizado foi o de permeabilidade hidráulica com água destilada. A membrana de MF, por ter poros maiores, apresentou um fluxo de permeado maior que o da membrana de UF, com permeabilidades de $L_{P-MF}=111$ L/(m².h.bar) e $L_{P-UF}=106$ L/(m².h.bar), respectivamente. Porém, no segundo teste, que mediu a permeabilidade do efluente, o resultado se inverteu, tendo a membrana de UF um fluxo de permeado maior. Isto provavelmente se deve ao fato de que, com os poros menores, esta membrana não sofreu entupimento interno dos poros ou, se sofreu, foi em menor proporção. Já a membrana de MF, pode ter sofrido entupimento no interior de seus poros, ou entupimento completo, comprometendo o fluxo de permeado.

No teste de remoção da matéria orgânica, ambas as membranas apresentaram boa eficiência, que foi de 82% de COT para a membrana de MF, enquanto que a membrana de UF removeu em torno de 79% de COT. Descontando erros

experimentais, pode-se sugerir que tanto uma como a outra removeram matéria orgânica na mesma proporção.

Em função dos resultados de fluxo permeado e remoção de COT, apesar de ambas as membranas terem-se mostrado promissoras no tratamento do efluente proveniente de um biodigestor anaeróbio industrial (UASB), pode-se indicar a membrana de UF (20 kDa), com fluxo de permeado maior, como a mais adequada para o tratamento deste tipo de efluente, nas condições estudadas, quando comparada com a membrana de MF.

6. Bibliografia

BIOGAS BAROMETER (2008). LE JOURNAL DES ENERGIES RENOUVELABLES 186, pg. 45–59.

CAMPOS, C. M. M. *et al.* (2000). Partida de um sistema anaeróbio em escala piloto constando e um tanque de contato seguido de um reator UASB tratando efluente de laticínio. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINOAMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA. Recife: v. 2, p. 61-64.

CASSINI, A. S. (2008). *Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos*. Tese de Doutorado, Porto Alegre: UFRGS.

DIEL, J. L., (2010). *Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre: UFRGS.

ELMALEH, S., ABDELMOUMNI, L. (1997). *Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension*, Journal of Membrane Science, 131, 261–274.

JUANG, L.C., TSENG, D.H. e LIN, H.Y. (2007). *Membrane processes for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane*. Desalination, 202, 302 – 309.

KOOIJMANS, J. L., LETTINGA, G., VAN VELSEN, A. F. M. (1986). *Application of the UASB process treatment of domestic sewage under sub-tropical conditions: the Cali case*, Anaerobic treatment: a grow up technology - EWPCA Conference, Amsterdam, The Netherlands, p. 4237-4360.

MAKARUK, A., MILTNER, M., HARASEK, M (2010). *Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas Substitute*. Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering. Vienna, Austria.

METCALF E EDDY (1991) INC., *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, p. 1334.

SALOMON, K., LORA, E.E.S. (2009). *Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil*. UNIFEI.

WAEGER, F., DELHAYE, T., FUCHS, W., (2010). *The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents*. *Separation and Purification Technology*, 73, 271–278.

WIRTHENSOHN, T., FUCHS, W., (2008). *Microfiltration and Ultrafiltration in the Treatment of Anaerobic Digester Effluent*. IWA Regional Conference Moscow—Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment. *Citado por*: WAEGER, F., DELHAYE, T., FUCHS, W., (2010). *The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents*. *Separation and Purification Technology*, 73, 271–278.