

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



Tratamento de Águas para Consumo Doméstico com Membranas de Ultrafiltração

Fernanda Formoso Ghiggi

Orientador: Prof.^a Dr.^a Isabel Cristina Tessaro Coorientador: Eng. DSc. Maurício Kipper da Silva

> Porto Alegre 2011

SUMÁRIO

| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
|--|----|
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 3 |
| 2.1. Evolução do Uso da Ultrafiltração | 3 |
| 2.2. Processos de Separação com Membranas | 4 |
| 2.2.1. Processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz | 6 |
| 2.2.2. Modos de Operação | 8 |
| 2.2.3. Equações | 9 |
| 2.2.4. Polarização por Concentração e Fouling | 11 |
| 2.3. Pesquisas Recentes | 13 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 15 |
| 3.1. Membrana de Ultrafiltração | 15 |
| 3.2. Água de Alimentação | 15 |
| 3.3. Equipamento | 16 |
| 3.4. Metodologia Experimental | 17 |
| 3.4.1. Compactação da Membrana | 17 |
| 3.4.2. Permeabilidade Hidráulica | 18 |
| 3.4.3. Pré-tratamento | 18 |
| 3.4.4. Tratamento da Água | 19 |
| 3.5. Métodos Analíticos | 19 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 21 |
| 4.1. Pré-tratamento | 21 |
| 4.2. Tratamento da Água | 22 |
| 4.3. Permeabilidade Hidráulica | 27 |
| 5. CONCLUSÕES | 29 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 32 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 - Diagrama esquemático das principais simetrias de membranas (adaptado de |
|---|
| Baker, 2004) |
| Figura 2 - Esquema de filtração transversal5 |
| Figura 3 - Esquema de filtração tangencial6 |
| Figura 4 - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de |
| membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (adaptado de |
| Baker, 2004) |
| Figura 5 - Esquema do modo de operação reciclo total |
| Figura 6 - Esquema do modo de operação em batelada |
| Figura 7 - Esquema de diafiltração em batelada, com adição de solvente no tanque de |
| alimentação9 |
| Figura 8 - Esquema da formação da camada polarizada (adaptado de Chen et al. |
| 2004)11 |
| Figura 9 - Representação esquemática de fouling superficial e interno em membranas |
| de ultrafiltração (adaptado de Baker, 2004) |
| Figura 10 - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas |
| (Noble e Stern, 1995)13 |
| Figura 11 - Fluoreto de polivinilideno |
| Figura 12 - Esquema do equipamento de UF de bancada16 |
| Figura 13 - Fotografia do equipamento de UF de bancada17 |
| Figura 14 - Fluxo permeado em função do tempo no experimento de compactação da |
| membrana |
| Figura 15 - Fluxo permeado em função do tempo no primeiro teste |
| Figura 16 - Fluxo permeado em função do tempo no segundo teste |
| Figura 17 - Permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do tratamento da |
| água |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 - Resultado das análises dos pré-tratamentos | 21 |
|--|----|
| Tabela 2 - Resultado das análises do permeado e do concentrado | 22 |
| Tabela 3 - Retenção de TOC e TC. | 24 |
| Tabela 4 - Resultado das análises microbiológicas | 24 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

 ΔP Pressão transmembrana [Pa, kgf.cm⁻²]

Ca Concentração do componente na alimentação

 C_M Concentração do componente na superfície da membrana

 C_P Concentração do componente no permeado

Espessura da membrana
 FC Fator de Concentração
 J Fluxo permeado [L.m⁻².h⁻¹]

K Permeância [L.m⁻².h⁻¹.Pa⁻¹]

 L_p Permeabilidade [L.m⁻¹.h⁻¹.Pa⁻¹]

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MF Microfiltração

MMC Massa Molar de Corte

NF Nanofiltração
OI Osmose Inversa
R Retenção [%]

Rec. Recuperação de Água [%]

TOC Carbono Orgânico Total [mg.L⁻¹]

TC Carbono Total [mg.L⁻¹]

SST Sólidos Suspensos Totais [mg.L⁻¹]

UF Ultrafiltração

 V_i Volume inicial [L]

 V_P Volume permeado [L]

RESUMO

Com o aumento da atividade regulatória e dos padrões para potabilidade da água, em paralelo com a baixa qualidade das águas utilizadas para o abastecimento da população, vê-se a necessidade de se considerar tecnologias alternativas para a produção de água potável. Os processos de separação por membranas já são reconhecidos como atrativos para o tratamento de água, por serem compactos e de fácil operação e por apresentarem alta capacidade de remoção de turbidez, matéria orgânica e microrganismos, resultando em melhor qualidade da água produzida. Este trabalho tem como objetivo avaliar a técnica de ultrafiltração como pós-tratamento aos processos convencionais, utilizando água captada em manancial de qualidade comprometida. Para o pré-tratamento da água, foram testados dois coagulantes, FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃, nas concentrações de 30, 50, 70, 90, 110 e 130 ppm. O que se mostrou mais adequado foi o Al₂(SO₄)₃ com concentração de 50 ppm, porém foi verificado que a sua eficiência depende fortemente da composição do efluente. No primeiro teste com membranas, o sistema apresentou recuperação de água de 43% e um fator de concentração igual a 1,75. Obtiveram-se bons fluxos de permeado, na faixa de 50 L.m⁻².h⁻¹, e o fouling foi moderado. No segundo teste, o fluxo foi um pouco mais baixo, na faixa de 20 L.m².h⁻¹, e o fouling foi um pouco mais intenso. O permeado apresentou turbidez média de 0,38 NTU, que é menor que o valor máximo permitido (1,0 NTU) e que o recomendado (0,5 NTU) de acordo com o padrão de potabilidade da água. A remoção de matéria orgânica foi razoável, com uma média de 50% de retenção de carbono orgânico total. A remoção de coliformes e Escherichia coli foi eficiente tanto no pré-tratamento, retenção de 98% em relação à água bruta, quanto no tratamento com a membrana, 99,8% de retenção em relação à água pré-tratada. Mais testes devem ser feitos para melhor avaliar a técnica. Porém, a partir dos resultados obtidos, já se pode perceber o grande potencial da ultrafiltração como póstratamento aos processos convencionais de tratamento de água.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, muitas estações de tratamento de água (ETAs) foram construídas entre as décadas de 1950 e 1970, quando os mananciais tinham melhor qualidade e a água captada era adequada para o abastecimento público após passar por um conjunto de processos físicos e químicos (coagulação, floculação, decantação, filtração rápida em leito de areia e desinfecção com cloro). Contudo, ao longo dos anos, a qualidade da água dos mananciais tem se deteriorado muito devido ao crescimento urbano, industrial e agropastoril sem a adequação da infraestrutura sanitária e do controle da poluição difusa.

Além disso, inúmeros compostos químicos sintéticos foram sendo produzidos e consumidos pela população, tendo como destino final rios e lagos usados como fontes de abastecimento. Estes compostos incluem produtos farmacêuticos, cosméticos, aditivos de alimentos, pesticidas, solventes, detergentes, agentes plastificantes, corantes, tintas. Outros compostos orgânicos são produzidos diretamente nos cursos de água, estimulados por um ambiente rico em nutrientes trazidos pela drenagem de esgotos. Também tem sido reportada a formação de subprodutos nas próprias ETAs, devida a reações da matéria orgânica natural com os produtos químicos utilizados no tratamento da água.

Muitos desses compostos têm efeitos tóxicos à saúde humana, incluindo a interferência no sistema hormonal. Vários estudos têm demonstrado a ampla presença destas substâncias, conhecidas como disruptores endócrinos, em mananciais de abastecimento de água para consumo humano.

Consequentemente, os processos convencionais de tratamento existentes nas ETAs não são mais adequados para a remoção dos novos contaminantes introduzidos nos mananciais, sendo a qualidade da água tratada bastante inferior à da época em que essas estações foram construídas. Além disso, desde a década de 1990, surtos de doenças transmissíveis por água previamente tratada e desinfetada têm sido reportados. Estes surtos decorrem

da presença de bactérias, vírus e protozoários resistentes à desinfecção química, particularmente ao cloro, em água de consumo humano.

Desta forma, é necessário estudar a aplicação de técnicas mais avançadas de tratamento que possam complementar as técnicas já implantadas nas estações de tratamento para a produção de água que atenda aos padrões de potabilidade estabelecidos em lei.

Os mananciais das regiões metropolitanas do Brasil encontram-se bastante poluídos por despejos de esgotos e efluentes industriais e, mesmo assim, são usados como fontes de abastecimento de água potável para a população. Este é o caso da Região Metropolitana de Porto Alegre, na qual os rios Gravataí, Sinos e o lago Guaíba abastecem água para mais de 2 milhões de habitantes. Especificamente na cidade de Porto Alegre, em 2011, apenas 27% do esgoto é tratado antes de ser lançado no lago Guaíba.

Este trabalho faz parte do projeto "Utilização de técnicas avançadas de tratamento de água a mananciais de regiões metropolitanas comprometidos por poluição de origem doméstica e industrial" e visa a avaliar a técnica de separação por membranas de ultrafiltração como pós-tratamento aos processos convencionais, usando água captada em manancial de qualidade comprometida.

O referido projeto faz parte do Edital 5 do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB), "Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano".

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Com o aumento da atividade regulatória e dos padrões para potabilidade da água, em paralelo com a baixa qualidade das águas utilizadas para o abastecimento da população, vê-se a necessidade de se considerar tecnologias alternativas para a produção de água potável. Os processos de separação por membranas já são reconhecidos pelas indústrias como atrativos para o tratamento de água, por serem compactos e de fácil controle e por apresentarem alta capacidade de remoção de turbidez, matéria orgânica e microrganismos. Já o uso da tecnologia de ultrafiltração no tratamento de águas municipais é relativamente recente (Lainé *et al.*, 2000; Gao *et al.*, 2011).

2.1. Evolução do Uso da Ultrafiltração

Somente a partir da década de 1990, as membranas de UF estiveram disponíveis em escala comercial. Nessa época, as tecnologias de UF não eram consideradas competitivas em custos com os processos convencionais para capacidades maiores que 20.000 m³.d⁻¹. Contudo, desde 2000, muitas plantas já foram construídas com capacidades superiores. Várias razões explicam o uso de UF, entre elas, qualidade superior da água produzida, sistema mais compacto, fácil controle e automação, operação e manutenção mais simples, menor necessidade de produtos químicos e menor produção de lodos (Nakatsuka *et al.*, 1996; Lainé *et al.*, 2000).

Além disso, o custo da tecnologia vem diminuindo significativamente. Os custos de capital dependem não só da qualidade da fonte de água e da capacidade da planta, mas também do seu ano de construção. Desde 1988, quando a primeira planta foi colocada em operação, o *design* e o processo foram otimizados. Para um projeto construído em 1994, o capital diminuiu por um fator de 2,5 em comparação com plantas construídas em 1989. Esta rápida redução de custos de capital nos primeiros 5 anos, é devida, principalmente, à padronização dos sistemas de membrana e, portanto, a um menor custo de fabricação, a um maior volume de produção e também à otimização do processo em si (Lainé *et al.*, 2000).

2.2. Processos de Separação com Membranas

Membranas são barreiras seletivas que separam duas fases, restringindo, parcial ou totalmente, a passagem de um ou mais componentes de uma fase para outra. Podem ser sólidas ou líquidas, naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas sintéticas podem ser orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas).

As membranas sólidas podem ser classificadas como simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), que podem ser densas (poros < 2 nm) ou porosas (poros na faixa de 2 nm a 10 μm), como mostra o esquema da Figura 1.



Figura 1 - Diagrama esquemático das principais simetrias de membranas (adaptado de Baker, 2004).

A espessura de membranas simétricas se situa na faixa de 10 a 200 μ m, sendo a resistência ao transporte de massa dependente da espessura total da membrana (Mulder, 1996).

O grande avanço da aplicação industrial de processos com membranas foi o desenvolvimento de membranas assimétricas, que consistem em uma camada de topo densa (pele), com espessura de 0,1 a 0,5 μ m, suportada por uma camada porosa, com espessura de 50 a 150 μ m. A resistência ao transporte de massa é determinada majoritariamente pela camada de topo.

A separação em membranas porosas ocorre principalmente por exclusão de tamanhos, de forma que partículas maiores que o tamanho dos poros são retidas, e partículas menores passam pela membrana. Já em membranas densas, a separação ocorre pela diferença de afinidade entre os componentes das fases com o material da membrana.

O transporte através da membrana ocorre quando há diferença de potencial químico ou elétrico entre as fases. A força motriz pode ser o gradiente de pressão, de composição (concentração ou pressão parcial) ou de potencial elétrico. Entre os processos que utilizam a pressão como força motriz estão a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Os processos que utilizam o gradiente de composição são a diálise, a permeação de gases, a pervaporação e, ainda, os processos com membranas líquidas. O processo de eletrodiálise ocorre por diferença de potencial elétrico.

Algumas vantagens dos processos de separação com membranas em relação aos processos de separação convencionais são: temperatura e pressão de operação moderadas, fácil *scale-up* e baixo consumo de energia, uma vez que não ocorre mudança de fase.

Os processos com membranas podem ser operados com configuração transversal (*dead-end*) ou tangencial (*crossflow*).

Na configuração transversal, a solução a ser filtrada é escoada perpendicularmente à membrana, como pode ser visto na Figura 2. Nesse caso, ocorre a formação de uma torta na superfície da membrana, que aumenta a resistência do meio filtrante, diminuindo o fluxo permeado.

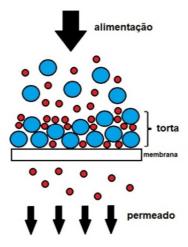


Figura 2 - Esquema de filtração transversal.

Na Figura 3, está representada a configuração tangencial, mais utilizada nos processos com membranas, em que a solução escoa paralelamente ao meio filtrante, gerando duas correntes: o concentrado, também com fluxo paralelo à membrana, e o permeado, com fluxo perpendicular à membrana. Nesse caso, a formação de torta é reduzida, podendo-se obter fluxos permeados quase constantes por um longo período (Ripperger e Altmann, 2002). O equipamento necessário para esse tipo de escoamento é mais complexo, se comparado à filtração transversal, no entanto a vida útil da membrana é muito maior (Baker, 2004).

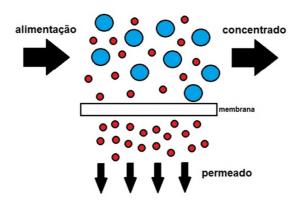


Figura 3 - Esquema de filtração tangencial.

Se o objetivo é concentrar soluções, a corrente de produto será o concentrado. No caso da purificação, tanto o permeado quanto o concentrado podem ser a corrente de produto, dependendo das impurezas que devem ser removidas (Mulder, 1996).

2.2.1. Processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz

Como já dito anteriormente, os processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Esses processos se diferenciam entre si de acordo com o tamanho dos poros da membrana. Consequentemente, a diferença de pressão necessária para ocorrer a separação aumenta com a diminuição do tamanho de poro, e uma maior quantidade de componentes é retida na membrana. A Figura 4 relaciona o tamanho de partículas com o tamanho dos poros de membranas desses tipos de processo.

A microfiltração é utilizada para reter partículas em suspensão, incluindo bactérias e protozoários. As membranas de MF são classificadas pelo diâmetro médio dos poros, que varia de 0,1 a 10 μm. A diferença de pressão aplicadas nesse tipo de processo é de 0,1 a 2 bar (Mulder, 1996).

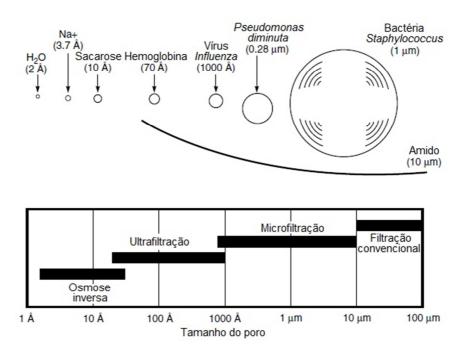


Figura 4 - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (adaptado de Baker, 2004).

A ultrafiltração é aplicada para remoção de vírus, macromoléculas (massa molar > 2 kDa) e coloides. As membranas de UF são classificadas pela massa molar de corte (MMC), que é a massa molar das moléculas que são retidas em 90% pela membrana. O tamanho dos poros para essas membranas é de 1 a 100 nm, e a diferença de pressão aplicada nesses processos é de 1 a 10 bar (Mulder, 1996).

Tanto na microfiltração quanto na ultrafiltração, são utilizadas membranas porosas. Já na nanofiltração, as membranas podem ser porosas ou densas. Na osmose inversa as membranas são exclusivamente densas.

A osmose inversa é utilizada para remoção de sais, sendo a sua principal aplicação a desmineralização de água. As membranas de OI são classificadas pela retenção de íons monovalentes, que varia de 95 a 99,5%. O tamanho dos poros para essas membranas é menor que 2 nm, e a diferença de pressão aplicada nesses processos é de 10 a 100 bar (Mulder, 1996; Baker, 2004).

A nanofiltração é semelhante à ultrafiltração quando utilizadas membranas porosas, retendo moléculas pequenas (massa molar < 2 kDa). Nesse caso, também são classificadas pela MMC. Quando se utilizam membranas densas, a NF se assemelha à osmose inversa, porém a diferença de pressão aplicada é bem mais baixa, de 5 a 20 bar. Nesse caso, as membranas são caracterizadas pela retenção de íons monovalentes (Mulder, 1996).

2.2.2. Modos de Operação

Os principais modos de operação em processos com membranas são: reciclo total, batelada e diafiltração.

O reciclo total consiste em recircular as correntes de concentrado e de permeado para o tanque de alimentação, como pode ser observado na Figura 5. Esse modo de operação é utilizado para determinar as melhores condições de operação do sistema, caracterizar a retenção das membranas e estudar as interações membranasolução.

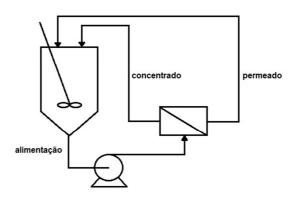


Figura 5 - Esquema do modo de operação reciclo total.

No modo batelada, a corrente de permeado é removida do sistema, enquanto que a corrente de concentrado retorna ao tanque de alimentação, como mostra a Figura 6. Nesse modo de operação, o principal objetivo é concentrar soluções.

Na diafiltração, um solvente é adicionado no tanque de alimentação, ou diretamente no módulo de membrana, podendo ser operada de forma contínua ou em batelada. Nesse caso, o objetivo pode ser purificar o concentrado ou aumentar a recuperação de um componente que sai na corrente de permeado. Um esquema é mostrado na Figura 7.

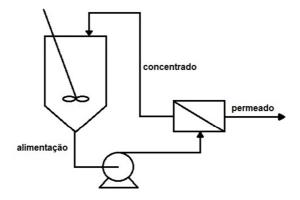


Figura 6 - Esquema do modo de operação em batelada.

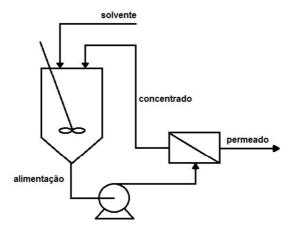


Figura 7 - Esquema de diafiltração em batelada, com adição de solvente no tanque de alimentação.

2.2.3. Equações

Para membranas porosas, é válida a lei de Darcy:

$$J = L_p \; \frac{\Delta P}{e}$$

onde J é o fluxo permeado, L_p é a permeabilidade, ΔP é a pressão transmembrana e e é a espessura da membrana. A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão da corrente de permeado, que em geral é a pressão atmosférica.

A permeabilidade depende não só das características da membrana, como material e morfologia, mas também da solução e da temperatura de operação. Quando o fluido é a água, L_p é chamada permeabilidade hidráulica. A medida da permeabilidade hidráulica serve para caracterizar a membrana, além de indicar o grau de integridade da mesma (Mulder, 1996).

A retenção é a fração de um componente presente na solução de alimentação que é retida pela membrana.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_A}$$

onde R é a retenção, C_P é a concentração do componente na corrente de permeado e C_A é a concentração do componente na corrente de alimentação. Esta retenção é, na verdade, a retenção observada, pois a retenção intrínseca considera a concentração na superfície da membrana (C_M), que é difícil de ser determinada.

A recuperação de água (Rec.) descreve o quanto de água foi tratado pelo sistema e pode ser calculada como a razão entre o volume total de água permeada (V_P) e o volume inicial (V_I). É interessante que a recuperação seja a maior possível, pois maior será a produção de água tratada, mas também maior será o risco de ocorrência de *fouling*.

$$Rec. = 100 \times \frac{V_P}{V_i}$$

O fator de concentração (FC) indica o quanto o componente que se deseja reter foi concentrado em relação à sua concentração inicial. Considerando-se R = 1, tem-se:

$$FC = \frac{V_i}{V_i - V_P}$$

2.2.4. Polarização por Concentração e Fouling

A polarização por concentração (Figura 8) é um fenômeno de camada limite, que se caracteriza pelo acúmulo de soluto que foi retido pela membrana próximo à sua superfície (Vasan e Field, 2006). A camada polarizada formada provoca uma resistência adicional ao transporte através da membrana, causando redução no fluxo permeado. A concentração de soluto pode ser tão alta a ponto de formar uma camada gel na superfície da membrana, quando determinados solutos (por exemplo, proteínas e látex) atingem concentração de gel (Mulder, 1996).

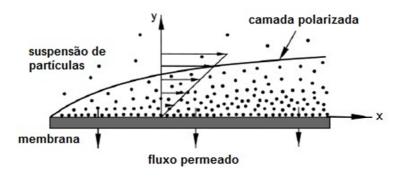


Figura 8 - Esquema da formação da camada polarizada (adaptado de Chen et al., 2004).

A polarização por concentração é um fenômeno inerente aos processos de transporte seletivo, sendo reversível ao cessar a operação do sistema. Em escala laboratorial, pode ser minimizada aumentando-se a velocidade de escoamento do fluido. No entanto, em escala industrial, este método possui limitações. Para minimizar o efeito de camada polarizada, deve-se melhorar o *design* dos módulos de membrana e se desenvolver métodos de controle da vazão de fluido nos módulos (Baker, 2004).

O fouling é caracterizado pelo acúmulo de sólidos na superfície ou na matriz da membrana (Figura 9), causando diminuição da permeabilidade da membrana e do fluxo permeado. Apesar disso, é reportado que o fouling não tem efeito na qualidade da água permeada (Gao et al., 2011). O fouling permanece quando cessada a operação do sistema, porém pode ser reversível ou irreversível. Se o fouling permanecer mesmo após a lavagem química da membrana, ele é dito irreversível.

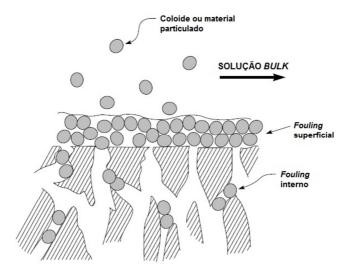


Figura 9 - Representação esquemática de *fouling* superficial e interno em membranas de ultrafiltração (adaptado de Baker, 2004).

O fouling pode ocorrer de diversas maneiras, entre elas: bloqueio de poros por partículas com tamanho semelhante ao do poro; adsorção de partículas na superfície ou na matriz da membrana, que causa redução do tamanho ou bloqueio do poro; adesão de microrganismos na superfície da membrana (biofouling), que se desenvolvem produzindo um biofilme; precipitação de sais na membrana (scaling). Todos os tipos de fouling podem ocorrer no mesmo sistema de membranas (Mulder, 1996; Baker, 2004).

Na ultrafiltração, podem ocorrer todos os tipos de *fouling*, exceto o *scaling*, que ocorre especificamente em membranas de osmose inversa, uma vez que a precipitação ocorre devido à concentração dos sais retidos pela membrana até seu limite de solubilidade.

A Figura 10 esquematiza as principais resistências ao transporte de massa através de membranas em processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.

Os principais métodos de redução de *fouling* são o pré-tratamento da água de alimentação, escolha apropriada da membrana ou modificação da superfície, escolha apropriada do módulo e condições de processo e realização de limpezas periódicas (Mulder, 1996).

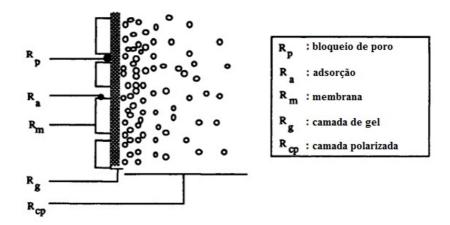


Figura 10 - Principais resistências ao transporte de massa através de membranas (Noble e Stern, 1995).

2.3. Pesquisas Recentes

A redução do fluxo a longo prazo causada pelo *fouling* é o maior limitante da aplicação dos processos com membranas, pois resulta em uma menor produção de água tratada ou maior consumo de energia para atender a demanda de produção, e a necessidade de limpezas frequentes na membrana com produtos químicos (Nakatsuka *et al.*, 1996).

A pesquisa na área de membranas tem se voltado bastante para a caracterização e o entendimento dos mecanismos, formas de se reduzir e controlar o fouling, em especial para o tratamento de água.

Observações típicas do fluxo permeado ao longo do tempo mostram um rápido declínio inicial, seguido de uma redução gradual em longo prazo. Tradicionalmente, o declínio inicial é atribuído à polarização por concentração, enquanto a redução em longo prazo é atribuída a vários tipos de *fouling* da membrana (Chen *et al.*, 2004).

O *fouling* depende do material da membrana, das condições da solução de alimentação (natureza dos componentes e concentração) e das condições hidrodinâmicas do processo (Nakatsuka *et al.*, 1996).

Para a aplicação de UF em tratamento de água, a matéria orgânica natural (MON) presente na água de alimentação é considerada a maior responsável pelo fouling da membrana. Essa matéria orgânica consiste em uma mistura complexa de ácidos húmico e fúlvico, proteínas e carboidratos (Peiris *et al.*, 2010). O ácido húmico altera a coloração da água em concentrações acima de 5 mg/L. Porém a necessidade de sua remoção tornou-se recentemente mais significativa. Durante o tratamento

convencional da água, no processo de cloração, ocorre a formação de subprodutos do ácido húmico, tais como trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (HAA), que são conhecidos por serem cancerígenos e perigosos para a saúde humana (Lowe e Hossain, 2008).

Alguns autores já reportaram estudos de tratamento de água diretamente por ultrafiltração, sem um pré-tratamento (Oosterom *et al.*, 1998; Mierzwa *et al.*, 2007). No entanto isso acarreta em perda significativa de fluxo devida ao *fouling*, portanto só se recomenda utilizar essa técnica quando a água apresentar boa qualidade, ou seja, baixa concentração de sólidos.

Muitos autores têm estudado a retrolavagem como forma de minimizar os efeitos do *fouling*. Wang *et al.* (2007) estudaram a influência de diversos parâmetros no processo de ultrafiltração em um estudo de fluxo constante controlado pelo aumento da pressão transmembrana. Alguns dos parâmetros estudados foram o modo de operação, o tempo de intervalo e a pressão de retrolavagem. Ainda, foi utilizada uma solução de 5 mg.L⁻¹ de hipoclorito de sódio (NaCIO) como solução de limpeza. Concluiu-se que o modo de operação não tem influência na pressão transmembrana. Já os maiores valores testados para tempo de intervalo e pressão de retrolavagem foram os que tiveram maior efeito positivo na pressão transmembrana, que aumentou mais lentamente. No entanto os três parâmetros (modo de operação, tempo de intervalo e pressão de retrolavagem) não tiveram influência sobre a qualidade do permeado.

Outra técnica para se minimizar o *fouling* é fazer modificações na superfície da membrana. Galjaard *et al.* (2001) estudaram uma técnica de pré-revestimento da membrana (*Enhanced Pre-Coat Engineering* [®]), que diminui a área de contato da membrana com a solução. No início de cada ciclo de filtração, uma suspensão de partículas selecionada é dosada na membrana por um curto período. Essas partículas formam uma camada facilmente removível, permeável e incompressível na membrana. Após esse período, o ciclo de filtração começa, e a matéria orgânica suspensa será absorvida pela camada de pré-revestimento em vez da membrana. Quando a pressão transmembrana atinge um determinado valor, é feita a retrolavagem. O pré-revestimento com a torta então se desprende e é retirado da membrana. Foram testados diversos materiais, e os que apresentaram as melhores características para serem utilizados com pré-revestimento foram a diatomita, o carvão ativado em pó, a caulinita e o óxido de ferro. Concluiu-se que o pré-revestimento aumenta a taxa de *fouling*, que se estabiliza depois de vários ciclos de filtração, porém resulta em uma melhor restauração da permeabilidade após a retrolavagem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Membrana de Ultrafiltração

A membrana de UF escolhida para a realização dos testes é uma membrana assimétrica de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com massa molar de corte de 50 kDa, fabricada pela Synder. A área de membrana utilizada no módulo foi de 62 cm². As principais condições limite de operação, fornecidas pelo fabricante, são: $T_{máx} = 50 \, ^{\circ}\text{C}$; $P_{máx} = 8,0$ bar; faixa de pH = 1,0-11,0.

As membranas de PVDF, cuja unidade repetitiva do polímero está representada na Figura 11, são hidrofóbicas e apresentam excelente resistência química e térmica. São solúveis em dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) e trietilfosfato (TEP) (Mulder, 1996).

$$\begin{bmatrix}
H & F \\
- C - C \\
- H & F
\end{bmatrix}_{n}$$

Figura 11 - Fluoreto de polivinilideno.

3.2. Água de Alimentação

O manancial escolhido para a realização do tratamento foi o Lago Guaíba, devido à proximidade para a coleta da água e o interesse em pesquisar alternativas de tratamento da água local. Foram coletados cerca de 40 L de água na margem do lago, em região próxima à Usina do Gasômetro, em Porto Alegre.

Para a realização de um segundo teste, foram coletados mais 20 L de água na mesma região.

3.3. Equipamento

O equipamento foi montado no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) e consiste em: um tanque de alimentação; uma bomba; um pré-filtro em paralelo com uma linha de *by-pass*; um módulo de UF; dois manômetros para indicação das pressões de entrada e saída do módulo; uma válvula à jusante do módulo, para controle da pressão; uma válvula de recirculação à jusante da bomba, também para controle da pressão. O sistema opera no modo batelada, onde a corrente de concentrado retorna ao tanque de alimentação. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 12. Uma fotografia do equipamento já montado é mostrada na Figura 13.

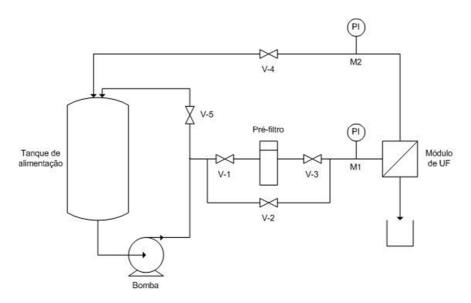


Figura 12 - Esquema do equipamento de UF de bancada.

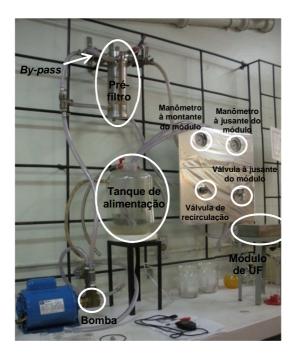


Figura 13 - Fotografia do equipamento de UF de bancada.

3.4. Metodologia Experimental

3.4.1. Compactação da Membrana

Quando submetida à pressão, a membrana sofre deformação mecânica, causando um adensamento da sua microestrutura e, consequentemente, o fluxo permeado diminui. Para discriminar a redução do fluxo permeado devida à compactação daquela devida à polarização por concentração e/ou ao fouling, a membrana é compactada com água destilada antes da realização dos testes.

Na compactação, a membrana deve ser submetida a uma pressão maior do que a de operação, para garantir que a membrana não sofrerá compactação durante o teste. No presente trabalho, a compactação da membrana foi realizada a 6 kgf.cm⁻².

Para verificar que a membrana foi compactada ao máximo na pressão utilizada, foram feitas medidas de fluxo permeado, até que este ficasse constante. A Figura 14 mostra o gráfico de acompanhamento do fluxo permeado com o tempo, para verificação da compactação.

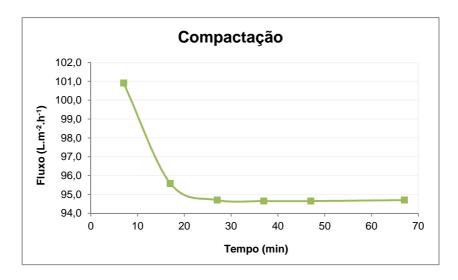


Figura 14 - Fluxo permeado em função do tempo no experimento de compactação da membrana.

3.4.2. Permeabilidade Hidráulica

A membrana foi caracterizada quanto à sua permeabilidade hidráulica antes e depois da realização do primeiro teste. Para isso, foram realizadas medidas de fluxo permeado sob diferentes pressões. O fluxo permeado foi medido cronometrando-se o tempo para permear 10 mL, medidos em proveta graduada. As pressões utilizadas foram de 5, 4, 3 e 2 kgf.cm⁻².

3.4.3. Pré-tratamento

Como a água a ser tratada apresentava coloração, sólidos grosseiros e turbidez, foi necessário realizar um pré-tratamento, a fim de minimizar o *fouling* na membrana durante os testes.

As condições de pré-tratamento foram definidas em teste de jarros. Foram testados dois coagulantes - cloreto férrico (FeCl₃) e sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) - nas concentrações de 30, 50, 70, 90, 110 e 130 ppm. Para o teste com FeCl₃, o pH da amostra foi corrigido de 6,1 para 10,5. Essa correção foi feita, pois em testes preliminares não ocorreu precipitação do hidróxido de ferro. Não foi utilizado polieletrólito, a fim de se minimizar a utilização de reagentes químicos.

O teste de jarros foi conduzido em alta rotação durante 30 s após ter-se adicionado o coagulante, para dispersá-lo na amostra, e em baixa rotação por 1 min, para ocorrer a formação dos flocos. Após, as amostras foram filtradas com papel filtro comum, simulando a decantação no tratamento de água convencional.

3.4.4. Tratamento da Água

Para realização do teste de UF utilizou-se 5 L de água pré-tratada (sendo 1 L de volume morto do sistema). O pré-filtro não foi utilizado, pois a água apresentava aparência límpida, e também devido ao seu grande volume morto. O teste foi conduzido durante 7 horas, sendo retiradas amostras de 50 mL de permeado e de concentrado a cada hora, totalizando 14 amostras. Durante esse tempo, permeou-se um total de 2,15 L, obtendo-se do sistema uma recuperação de 43% de água e um fator de concentração igual a 1,75. A pressão transmembrana utilizada no teste foi de 5 kgf.cm⁻².

Foi feito um segundo teste, a fim de se analisar a retenção de microrganismos pela membrana. A membrana foi trocada por uma nova, igual à usada no primeiro teste. Como a água apresentava leve turbidez, optou-se por se utilizar o pré-filtro. Para esse teste utilizou-se 5,9 L de água pré-tratada (sendo 1,9 L de volume morto do sistema). O teste foi concluído em 2 h, obtendo-se um total de 250 mL de permeado. Ao final do experimento, foram coletadas amostras de 100 mL de permeado e de concentrado. A pressão transmembrana foi a mesma utilizada no primeiro teste.

3.5. Métodos Analíticos

Para caracterização das amostras, foram feitas análises de pH (pHmetro Denver UB-10), condutividade elétrica (condutivímetro Digimed DM31), turbidez (turbidímetro Policontrol AP2000), sólidos suspensos totais (segundo o método 2540 D do *Standard Methods*, 2005) e carbono orgânico total (analisador Shimadzu TOC-V CSH - combustão catalítica a 680 ℃ e detector infr avermelho não dispersivo).

A análise de SST não foi feita nas amostras coletadas durante o teste com a membrana, somente nas amostras do teste de jarros para definição do pré-tratamento.

Posteriormente, fez-se um segundo teste, e as amostras foram enviadas para análise microbiológica (contagem total de bactérias heterotróficas e colimetria - coliformes totais e *Escherichia coli*) no Laboratório de Parasitologia do Departamento de Microbiologia do Instituto de Ciências Básicas da Saúde da UFRGS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Pré-tratamento

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas análises das amostras de cada pré-tratamento testado.

| Pré-tratamento | | рН | Condutividade elétrica (µS/cm) | Turbidez (NTU) | SST (mg/L) | TOC (mg/L) | TC (mg/L) |
|----------------|---------|------|-----------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|
| água | bruta | 6,15 | 83,9 | 45,9 | <10 | - | 13,43 |
| | 30 ppm | 9,17 | 259 | 18,6 | <30 | - | 24,11 |
| | 50 ppm | 9,14 | 262 | 7,18 | <30 | - | 22,19 |
| F- CI2 | 70 ppm | 9,13 | 266 | 6,75 | <30 | 2 | 26,81 |
| FeCI3 | 90 ppm | 9,00 | 272 | 14,7 | <30 | - | 16,59 |
| | 110 ppm | 8,82 | 283 | 14,2 | <30 | _ | 15,00 |
| | 130 ppm | 8,38 | 281 | 11,3 | <30 | - | 15,61 |
| | 30 ppm | 5,95 | 97,1 | 1,10 | <20 | 7,327 | 13,45 |
| | 50 ppm | 5,54 | 102 | 3,65 | <20 | 2,497 | 4,510 |
| AI2(SO4)3 | 70 ppm | 4,64 | 115,9 | 8,9 | <20 | 2,481 | 3,593 |
| | 90 ppm | 4,27 | 136,8 | 12,3 | <20 | 1,967 | 3,054 |
| | 110 ppm | 4,23 | 152,7 | 9,5 | <20 | 2,965 | 3,599 |
| | 130 ppm | 4,24 | 164,1 | 14,6 | <20 | 2,860 | 3,565 |

Tabela 1 - Resultado das análises dos pré-tratamentos.

Pode-se observar que, com o aumento da concentração de coagulante, o pH diminuiu devido à precipitação de maior quantidade de hidróxidos. Já a condutividade elétrica aumentou, devido ao aumento da concentração de íons na solução.

A análise de SST não apresentou resultado confiável, uma vez que os valores obtidos foram próximos do limite inferior de detecção da técnica empregada (2 mg/L). Foram filtrados 100 mL de cada amostra e 500 mL de água bruta (água sem tratamento). Acredita-se que se fosse filtrado 1 L ou mais, se obteria uma melhor precisão nesta análise, porém não se dispunha dessa quantidade de amostra. Portanto os resultados de SST não foram considerados na escolha do pré-tratamento.

As análises de TOC do FeCl $_3$ e da água bruta apresentaram valores incoerentes, e por isso foi medido apenas o TC. No entanto, as amostras tratadas com FeCl $_3$ apresentaram valores de TC maiores do que o da água bruta, provavelmente devido à presença de algum interferente na amostra. Como as amostras tratadas com Al $_2$ (SO $_4$) $_3$ apresentaram melhores resultados quanto à turbidez, decidiu-se não se refazer a análise de TOC.

A escolha do pré-tratamento mais adequado foi feita com base nos resultados de turbidez, TOC e TC. O coagulante escolhido foi o $Al_2(SO_4)_3$, devido aos resultados de turbidez mais baixas. Apesar da concentração de 30 ppm ter apresentado menor turbidez, apresentou maior TOC e TC. A concentração de 90 ppm apresentou menor TOC e TC, porém a turbidez foi alta. Foi escolhida a concentração de 50 ppm, por apresentar simultaneamente baixa turbidez e baixos TOC e TC. Além disso, o pH e a condutividade elétrica apresentaram valores próximos aos da água bruta. Também é desejável se utilizar a menor quantidade possível de reagentes químicos.

O pré-tratamento escolhido ($Al_2(SO_4)_3$ 50 ppm) foi aplicado ao restante da água a ser tratada.

4.2. Tratamento da Água

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises das amostras de permeado e concentrado, coletadas durante o primeiro teste. Também foi feita análise de uma amostra da água pré-tratada utilizada no teste.

Tabela 2 - Resultado das análises do permeado e do concentrado.

| Amostra | Amostra pH Condutividade elétrica (µS/cm) | | Turbidez (NTU) | | |
|----------------------------|---|------|-------------------|------------|--|
| Água pré-tra com Al2(SO | | 5,34 | 105,1 | 105,1 0,35 | |
| | 1h | 6,05 | 72,3 | 0,41 | |
| | 2h | 6,59 | 68,9 | 0,42 | |
| | 3h | 6,48 | 67,8 | 0,44 | |
| Permeado | 4h | 6,54 | 70,6 | 0,39 | |
| | 5h | 6,61 | 72,8 | 0,34 | |
| | 6h | 6,03 | 74,1 | 0,33 | |
| | 7h | 6,14 | 78,7 | 0,36 | |
| | 1h | 6,12 | 108,3 | 0,66 | |
| | 2h | 6,20 | 111,9 | 0,65 | |
| | 3h | 6,22 | 116,5 | 0,69 | |
| Concentrado | 4h | 6,37 | 121,6 | 0,72 | |
| | 5h | 6,48 | 127,9 | 0,90 | |
| | 6h | 6,02 | 132,2 | 1,00 | |
| 100 | 7h | 6,07 | 140,2 | 0,98 | |

É esperado que as amostras de permeado apresentem resultados semelhantes entre si, se a retenção da membrana é constante durante o experimento.

Foi observado um aumento do pH tanto no permeado como no concentrado, em relação ao pH da água pré-tratada. Isso indica, provavelmente, que houve interação de íons H⁺ com a membrana, o que pode ser explicado pela presença de flúor na sua estrutura, que é muito eletronegativo.

A condutividade elétrica do permeado diminuiu em relação ao da água prétratada, e a do concentrado aumentou com o decorrer do tempo, indicando a retenção de matéria que sofre dissociação iônica quando em solução, como, por exemplo, sais, ácidos e bases. No entanto membranas de UF não retêm sais, sendo essa matéria provavelmente composta de ácidos orgânicos.

O valor de turbidez medido para a água pré-tratada de 0,35 NTU não é representativo, uma vez que se obtiveram valores maiores que esse para as amostras de permeado, possivelmente devido a problemas de homogeneização desta água quando ocorreu a retirada de amostra para análise. No entanto, pela análise dos valores de turbidez das amostras de permeado e concentrado, conclui-se que o valor real deve ser entre 0,44 e 0,65 NTU. A turbidez do concentrado aumenta com o tempo, indicando a retenção de sólidos suspensos e/ou microrganismos presentes na água.

Segundo a Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde, a turbidez da água potável deve ser inferior a 1,0 NTU. Além disso, para assegurar a adequada eficiência de remoção de enterovírus, cistos de *Giardia* spp. e oocistos de *Cryptosporidium* spp., recomenda-se que a turbidez seja inferior a 0,5 NTU. Após o pré-tratamento, já se havia atingido a meta de turbidez menor que 1,0 NTU, e o permeado obtido no experimento também atingiu a recomendação de turbidez menor que 0,5 NTU, como se pode observar na Tabela 2. Já para o pH da água, é recomendado que seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5 no sistema de distribuição, valor também atingido. A Portaria não possui padrão para a condutividade elétrica da água, porém os valores obtidos no permeado são compatíveis com os de água mineral, sendo então considerados aceitáveis.

Na Tabela 3 podem ser vistos os resultados de TOC e TC, juntamente com o valor calculado de retenção.

Tabela 3 - Retenção de TOC e TC.

| | TOC (mg/L) | | | TC (mg/L) | | |
|----|------------|-------------|----------------------|-----------|-------------|---------------------|
| | Permeado | Concentrado | R _{TOC} (%) | Permeado | Concentrado | R _{TC} (%) |
| 1h | 2,725 | 3,978 | 31,5 | 3,810 | 5,115 | 25,5 |
| 2h | 2,412 | 5,035 | 52,1 | 3,561 | 7,401 | 51,9 |
| 3h | 2,449 | 4,513 | 45,7 | 3,543 | 6,051 | 41,4 |
| 4h | 1,969 | 4,769 | 58,7 | 3,529 | 6,407 | 44,9 |
| 5h | 2,438 | 4,921 | 50,5 | 4,012 | 6,702 | 40,1 |
| 6h | 2,069 | 4,314 | 52,0 | 3,579 | 7,089 | 49,5 |
| 7h | 2,110 | 4,750 | 55,6 | 3,918 | 7,808 | 49,8 |

A retenção da membrana para o carbono orgânico foi de cerca de 50%, o que é razoável. Para o carbono total, foi um pouco menor, aproximadamente 43%. Analisando-se os resultados, percebe-se que apenas uma pequena parcela da matéria carbônica retida pela membrana era inorgânica. Isso se deve ao fato de que, provavelmente, o carbono inorgânico presente na água seja proveniente de carbonatos, sais que não são retidos por membranas de UF.

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises microbiológicas das amostras de permeado e concentrado, coletadas no segundo teste. Também foram analisadas mais duas amostras, uma de água sem tratamento e outra após o pré-tratamento.

Tabela 4 - Resultado das análises microbiológicas.

| Amostra | Contagem total (UFC/mL) | Coliformes totais (NMP/100 mL) | Escherichia coli (NMP/100 mL) |
|------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Água bruta | 5,36.10 ⁸ | > 1,10.10 ⁶ | 1,10.10 ⁶ |
| Água pré-tratada | 5,42.10 ⁸ | 1,10.10 ⁶ | 2,10.10 ⁴ |
| Concentrado | $7,80.10^7$ | 0 | 0 |
| Permeado | 3,34.10 ⁷ | 40 | 40 |

^{*} UFC = unidades formadoras de colônia; NMP = número mais provável.

Pode-se observar que o pré-tratamento com Al₂(SO₄)₃ apresentou uma alta remoção de *E. coli* (98%). O resultado de coliformes totais e *E. coli* do concentrado e do permeado indicam que esses microrganismos ficaram provavelmente aderidos na membrana, porém alguns passaram pela membrana, apresentando uma retenção de 99,8% em relação à concentração inicial da água de alimentação. No entanto, pelo resultado de contagem total, conclui-se que houve contaminação no sistema de membranas, uma vez que os valores não estão de acordo com a literatura. Isso deve ter ocorrido, pois antes da realização do teste não foi realizada desinfecção do

sistema, apenas uma lavagem com água destilada. Portanto os resultados quanto à retenção de microrganismos não são conclusivos.

De acordo com a Portaria nº 518, tanto para *Escherichia coli* quanto para coliformes totais, o padrão de potabilidade para consumo humano exige ausência em 100 mL. Para a água tratada no sistema de distribuição (reservatórios e rede), sistemas que analisam mensalmente 40 ou mais amostras devem apresentar ausência em 100 mL em 95% das amostras examinadas no mês, e sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês, apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100 mL. Neste trabalho, analisou-se apenas uma amostra, e o resultado foi positivo, porém baixo, não permitindo uma conclusão definitiva a respeito do alcance da meta.

Nas Figuras 15 e 16 é possível observar o comportamento do fluxo permeado com o tempo, para o primeiro e o segundo teste, respectivamente.

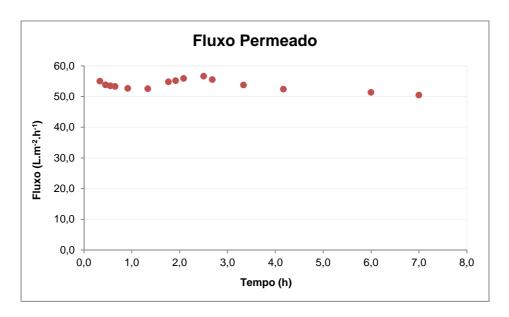


Figura 15 - Fluxo permeado em função do tempo no primeiro teste.

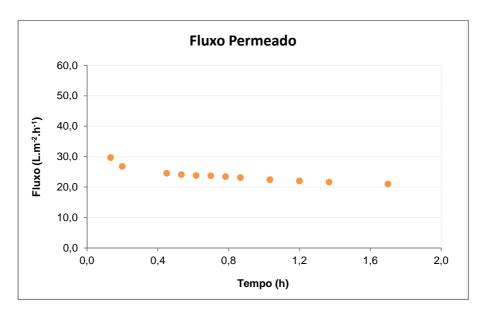


Figura 16 - Fluxo permeado em função do tempo no segundo teste.

Na Figura 16, pode-se observar claramente a redução do fluxo com o passar do tempo, que é causada pela polarização por concentração e/ou *fouling*. Já na Figura 15, inicialmente também ocorreu redução no fluxo permeado, porém com o aumento da temperatura do sistema, o fluxo começou a aumentar, devido à diminuição da viscosidade e aumento da difusividade do fluido e do aumento da mobilidade das cadeias poliméricas da membrana, voltando a diminuir quando a temperatura estabilizou. Nesse caso, houve aumento de temperatura considerável, uma vez que o sistema estava inicialmente à temperatura ambiente e chegou a 40 °C ao final do experimento, diferentemente do segundo teste, em que o sistema já estava inicialmente em torno de 30 °C e chegou a 36 °C no final.

No primeiro teste, o sistema apresentou bons valores de fluxo de permeado, na faixa de 50 L.m⁻².h⁻¹, com redução de apenas 10% devida à polarização por concentração e/ou *fouling*. No segundo teste, o fluxo foi menor, na faixa de 20 L.m⁻².h⁻¹, e houve redução de cerca de 30% no valor do fluxo. Essa diferença se deve principalmente à qualidade da água de alimentação - que no segundo teste estava levemente turva, enquanto que a água utilizada no primeiro teste estava bem límpida -, mas também ao fato de que foram usadas partes diferentes da mesma membrana, uma vez que geralmente as membranas comerciais não são homogêneas quanto à distribuição de tamanhos de poros.

4.3. Permeabilidade Hidráulica

A Figura 17 mostra o gráfico do fluxo permeado em função da pressão, antes e depois do primeiro teste.

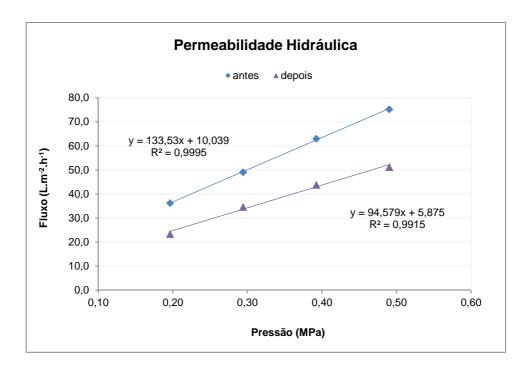


Figura 17 - Permeabilidade hidráulica da membrana antes e depois do tratamento da água.

Pode-se perceber claramente que ocorreu *fouling* na membrana, visto que a inclinação da reta diminuiu. Ou seja, ocorreu diminuição da permeabilidade hidráulica da membrana após o tratamento da água.

Fez-se uma linha de tendência para cada curva a fim de se calcular a permeabilidade hidráulica a partir do seu coeficiente angular (L_p/e). Como a membrana está compactada durante o teste, sua espessura não é conhecida e, portanto, o resultado é apresentado em função da espessura da membrana. Os valores obtidos foram de 0,000134e L.m⁻¹.h⁻¹.Pa⁻¹ (antes) e 0,000095e L.m⁻¹.h⁻¹.Pa⁻¹ (depois), tendo ocorrido uma redução de 29% na permeabilidade hidráulica da membrana devido ao fouling.

Esse resultado também pode ser expresso pela permeância, que é a razão entre a permeabilidade e a espessura da membrana, ou seja:

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

Logo os resultados obtidos expressos como permeância foram de 0,000134 L.m⁻².h⁻¹.Pa⁻¹ (antes) e 0,000095 L.m⁻².h⁻¹.Pa⁻¹ (depois).

5. CONCLUSÕES

A ultrafiltração é uma tecnologia com alta capacidade de remoção de turbidez, matéria orgânica e microrganismos, produzindo água de melhor qualidade. Além disso, apresenta vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento de água, principalmente a simplicidade de operação e manutenção, a menor necessidade de produtos químicos e a menor produção de lodos. No entanto o *fouling* ainda é um grande limitante das técnicas de separação por membranas, o que requer a necessidade de pré-tratamento da água de alimentação. Por isso, a proposta deste trabalho é de utilizar a ultrafiltração como pós-tratamento aos processos convencionais de tratamento de água.

Para o pré-tratamento da água, foram testados dois coagulantes, FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃, nas concentrações de 30, 50, 70, 90, 110 e 130 ppm. O que se mostrou mais adequado foi o Al₂(SO₄)₃ com concentração de 50 ppm, o que indica que a eficiência da coagulação não é diretamente proporcional à concentração de coagulante. No entanto esse pré-tratamento não se mostrou tão eficiente para a água coletada posteriormente para a realização do segundo teste, o que mostra claramente a dependência com a composição do efluente.

O comportamento do fluxo de permeado em ambos os testes se mostrou de acordo com o que se encontra na literatura. Um aumento na temperatura do sistema leva a um aumento no fluxo permeado, pois o aumento de temperatura acarreta na diminuição da viscosidade e no aumento da difusividade do fluido, e também leva a um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas da membrana, aumentando a permeabilidade. Assim como descrito na literatura, ocorreu inicialmente uma redução acentuada do fluxo permeado, o que é atribuído principalmente ao efeito de polarização por concentração, e uma redução gradual ao longo do tempo, atribuída ao fouling. Comparando os dois testes, também é possível se verificar a forte dependência dos efeitos da polarização por concentração e do fouling com a qualidade (concentração de sólidos) da água de alimentação. No primeiro teste foi observada uma redução de 10% do fluxo permeado em 7 h de operação, enquanto que no segundo teste, a redução foi de 30% em apenas 2 h de operação. Além disso, o fluxo inicial foi diferente, 55 L.m⁻².h⁻¹ no primeiro teste e 30 L.m⁻².h⁻¹ no segundo, indicando também a heterogeneidade da distribuição de tamanhos de poros da membrana utilizada.

No primeiro teste, o sistema apresentou uma recuperação de água de 43% e um fator de concentração igual a 1,75. Obtiveram-se bons fluxos de permeado, na faixa de 50 L.m⁻².h⁻¹, e o *fouling* foi moderado.

Pelas medidas de permeabilidade hidráulica, pôde-se verificar a dependência linear do fluxo permeado com a pressão transmembrana. Comparando-se os valores de permeabilidade hidráulica obtidos antes e depois da realização do primeiro teste, observou-se uma redução de 29%, indicando claramente a presença de *fouling* na membrana.

Quanto à qualidade do permeado obtido, a membrana apresentou resultado satisfatório para a remoção de turbidez, atingindo os valores recomendados de acordo com o padrão de potabilidade. Já para a remoção de matéria orgânica o resultado foi razoável, com um valor de 50% de retenção de TOC. A remoção de coliformes e *Escherichia coli* foi eficiente tanto no pré-tratamento, retenção de 98% em relação à água bruta, quanto no tratamento com a membrana, 99,8% de retenção em relação à água pré-tratada. No entanto uma pequena quantidade desses microrganismos passou pela membrana, não atendendo o padrão de potabilidade, que requer a ausência em 100 mL. Esse resultado não inviabiliza o uso da ultrafiltração, pois foi analisada somente uma amostra e apenas um tipo de membrana foi testado. Além disso, a alta capacidade de remoção desses microrganismos apresentada indica o grande potencial da técnica.

De acordo com os resultados obtidos, as seguintes sugestões para trabalhos futuros podem ser citadas:

- Fazer testes mais longos para aumentar a recuperação de água e melhor avaliar o efeito do fouling em longo prazo.
 - Controlar a temperatura do sistema.
 - Realizar desinfecção do sistema antes do teste.
- Testar membranas com diferentes MMC, especialmente com MMC menor que a utilizada neste trabalho, na tentativa de se obter uma maior retenção de matéria orgânica e de microrganismos, porém sem perdas de fluxo de permeado.
- Testar membranas de outros materiais, de preferência hidrofílicas, para reduzir a tendência de *fouling*, aumentando o fluxo de permeado.
- Analisar a retenção de substâncias específicas para controle da qualidade da água, uma vez que apenas a análise de TOC só dá uma ideia da remoção de matéria orgânica em geral.

- Caracterizar a estrutura da membrana antes e depois do tratamento, por análise de MEV, para avaliar o tipo de *fouling* e os componentes adsorvidos na membrana.
- Testar a membrana em módulos, espiral ou fibra oca, para avaliar uma situação real de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2^a Edição. John Wiley & Sons, 2004.

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

CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21^a Edição. American Public Health Association, 2005.

GALJAARD, G.; BUIJS, P.; BEERENDONK, E.; SCHOONENBERG, F.; SCHIPPERS, J. C. *Pre-coating (EPCE ®) UF membranes for direct treatment of surface water.* Desalination, v. 139, p. 305-316, 2001.

GAO, W; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. *Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review.* Desalination, v. 272, p. 1-8, 2011.

LAINÉ, J. M.; VIAL, D.; MOULART, P. Status after 10 years of operation - overview of UF technology today. Desalination, v. 131, p. 17-25, 2000.

LOWE, J.; HOSSAIN, M. M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. Desalination, v. 218, p. 343-354, 2008.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; GIORGI, C. F. *Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes*. Desalination, v. 230, p. 41-50, 2008.

MULDER M., *Basic principles of membrane technology*. 2^a Edição. Kluwer Academic Publishers, 1996.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. *Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes*. Desalination, v. 106, p. 55-61, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. 1^a Edição. Elsevier Science B. V., 1995.

OOSTEROM, H.; GALJAARD, G.; NEDERLOF, M. M.; SCHIPPERS, J. C. Feasibility of micro- and ultrafiltration for the direct treatment of surface water: results of various pilot studies. Desalination, v. 119, p. 275-276, 1998.

PÁDUA, V. L. Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Projeto PROSAB, Edital 5. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PEIRIS, R. H.; HALLE, C.; BUDMAN, H.; MORESOLI, C.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M.; LEGGE, R. L. *Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices*. Water Research, v. 44, p. 185-194, 2010.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. *Crossflow microfiltration - state of the art.* Separation and Purification Technology, v. 26, p. 19-31, 2002.

VASAN, S. S.; FIELD, R. W. On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarisation layer. Journal of Membrane Science, v. 279, p. 434-438, 2006.

WANG, L.; WANG, X.; FUKUSHI, K. *Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling.* Desalination, v. 229, p. 181-191, 2008.