

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação do desempenho operacional de um sistema de
ultrafiltração para tratamento de água utilizando um
coagulante inorgânico e um derivado de tanino**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jacques Lara Bidone Filho

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Avaliação do desempenho operacional de um sistema de
ultrafiltração para tratamento de água utilizando um
coagulante inorgânico e um derivado de tanino**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jacques Lara Bidone Filho

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção de título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte
e Operações Unitárias

Orientadores: Prof^a Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Avaliação do desempenho operacional de um sistema de ultrafiltração para tratamento de água utilizando um coagulante inorgânico e um derivado de tanino*, elaborada por Jacques Lara Bidone Filho como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia

Comissão examinadora:

Prof^a. Dr^a. Liliame Damaris Pollo

Dr^a. Renata Moschini Daudt

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Sônia e minha esposa Vanessa, que sempre me apoiaram e incentivaram, e são responsáveis por toda persistência diante dos obstáculos.

Ao meu pai, Jacques, que acompanhou o começo desta jornada e o final está acompanhando orgulhoso de alguma forma.

Aos meus orientadores, Isabel e Nilson, pelos conhecimentos, dedicação, paciência e orientações passados.

Aos bolsistas, Marcelo e Viviane, pela dedicação e entusiasmo com que conduziram os seus auxílios.

À UFRGS e ao PPGEQ, seus funcionários e professores, pela excelência de suas atividades.

Ao DMAE e seus funcionários pelo apoio e cordialidade.

À Veolia, à Giulia e ao CEITEC por compreenderem a importância desta formação.

Aos colegas do LASEM, pelo auxílio com a planta piloto e troca de ideias.

RESUMO

Novas tecnologias para o tratamento de água potável vêm sendo empregadas na medida em que a utilização de sais de alumínio tem apresentado correlação com doenças de envelhecimento mental nos seres humanos. Os coagulantes orgânicos de origem vegetal podem substituir de forma satisfatória estes sais no tratamento convencional de água potável. A utilização de processos combinados utilizando membranas de ultrafiltração com coagulação é uma alternativa aos métodos convencionais de potabilização. Com este cenário, o presente trabalho tem como objetivo comparar o desempenho operacional de uma planta piloto de ultrafiltração com membranas submersas para produção de água potável a partir do Lago Guaíba, utilizando o coagulante convencional poli (cloreto de alumínio) (PAC) e um coagulante orgânico oriundo da casca da Acácia Negra (*Acacia maerensii*) Tanfloc SG, com a análise da morfologia, massa molar de corte e permeabilidade hidráulica da membrana e com análises da água bruta e filtrada. As membranas de fibra oca de Poliéter Sulfona (PES) com massa molar de corte de 50 kDa, permearam sob pressão fixa de -500 mbar, com ação de borbulhamento em testes de 140 horas para avaliação da performance e testes de 10 horas para avaliação da qualidade de permeado. Os resultados indicaram semelhança no desempenho operacional dos dois coagulantes quanto à redução da permeância hidráulica relativa, e a qualidade do permeado indicou que mesmo com a ausência de flocos no tanque de alimentação, não houve passagem significativa de coagulante para o permeado. Os parâmetros de potabilidade indicaram o enquadramento da água produzida nos padrões organolépticos na atual Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

Palavras-chave: floculação, aeração, ultrafiltração, água potável, tratamento de água, fibra oca, processos combinados

ABSTRACT

New technologies to water treatment have been applied as the aluminum salts commonly used have shown correlations with mental diseases in human beings. The organic coagulants from natural sources can satisfactorily replace those inorganic salts in drinking water treatment. The hybrid processes join ultrafiltration membranes with coagulation are alternatives to the standard potabilization. The present study compares the operational behavior of a submersed ultrafiltration (UF) pilot plant producing drinking water from Guaíba Lake, using poli (aluminum chloride) (PAC) and an organic coagulant extracted from *Acacia maerensii* Tanfloc SG. The membrane and the permeate were investigated. The polyether sulfone hollow fiber membranes filtered with a -500 mbar constant vacuum and air bubbles through 140 hours for performance test and for 10 hour for permeate quality verification. The results showed similarity of the relative hydraulic permeability of the two coagulants, and even with the absence of visible flocs in the membrane tank, there were no significant coagulant carryover through the membrane. The analytical data pointed that the water produced with both coagulants had concentration bellow the Brazilian organoleptic standards, according to the Portaria 2914/2011 of the Health Ministry.

Key-words: flocculation, aeration, ultrafiltration, drinking water, tannin, hollow fiber

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	23
2.1	Água e seu contexto histórico	23
2.2	Disponibilidade hídrica	24
2.2.1	Situação mundial e brasileira	24
2.2.2	Aspectos Legais	26
2.3	Tratamento de água potável	29
2.3.1	Caracterização e Conceitos	29
2.3.2	Tratamento convencional	31
2.3.3	Coagulantes inorgânicos	33
2.3.4	Coagulantes orgânicos	34
2.3.5	Taninos	34
2.4	Processos de Separação por Membranas	37
2.4.1	Membranas	37
2.4.2	Materiais de Fabricação	39
2.4.3	Módulos	40
2.4.4	Membranas no tratamento de água	40
2.4.5	Ultrafiltração	41
2.4.6	Incrustações	42
2.4.6.1	<i>Fouling</i> reversível	44
2.4.6.2	<i>Fouling</i> Irreversível	44
2.5	Processos Combinados	46
2.5.1	Ultrafiltração combinada com coagulação	46
2.5.2	Aplicação de ar no controle do <i>fouling</i>	48
2.6	Considerações finais sobre a revisão bibliográfica	51
3	Materiais e Métodos	52
3.1	Materiais Utilizados	52
3.2	Testes de Bancada	52
3.2.1	Fluxo de Permeado e Permeabilidade hidráulica	55
3.2.2	Massa molar de corte	57
3.2.3	Morfologia	58
3.3	Testes na unidade piloto	58

3.3.1	Modo de operação	63
3.3.2	Modo de Permeação	63
3.3.3	Confecção dos módulos da unidade piloto.....	64
3.3.4	Calibração da célula de carga.....	66
3.3.5	Teste de jarros	67
3.3.6	Determinação da vazão de coagulante.....	68
3.3.7	Condições de Operação	69
3.3.8	Borbulhamento	70
3.3.9	Água bruta.....	71
3.3.10	Materiais	72
3.3.11	Métodos de análise Instrumental.....	73
4	Resultados e Discussão	75
4.1	Caracterização das Membranas	75
4.1.1	Compactação.....	75
4.1.2	Permeância Hidráulica	76
4.1.3	Massa molar de corte	77
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.2	Preparação da unidade piloto.....	82
4.2.1	Calibração da célula de carga.....	82
4.2.2	Compactação.....	83
4.2.3	Teste de Jarros	83
4.2.4	Determinação da vazão de coagulante.....	85
4.2.5	Determinação dos tamanhos de bolhas	86
4.3	Determinações Hidráulicas	89
4.3.1	Fluxo inicial.....	89
4.3.2	Permeância Hidráulica Relativa.....	90
4.4	Resultados analíticos	94
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	98
	Referências.....	101

Lista de Figuras

Figura 2.1 Disponibilidade hídrica no planeta Terra. Adaptado de Shiklomanov's (1993)	25
Figura 2.2 Percentual de resultados em desconformidade nos corpos hídricos analisados, (ANA, 2012) 26	
Figura 2.3 Ilustração dos processos empregados no sistema clássico de tratamento de água (Fonte: DE OLIVEIRA et al., 2004)	31
Figura 2.4 Acácia Negra ou Mimosa (<i>Acacia mearnsii</i>). Adaptado de Silva (1999)	35
Figura 2.5 Estrutura molecular da substância ativa do produto Tanfloc SG (VANACÔR, 2005)	37
Figura 2.6 Representação esquemática do processo de separação através de uma membrana	38
Figura 2.7 Espectro de separação das diferentes membranas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005)	39
Figura 3.1 Esquema da unidade de bancada para caracterização das membranas. 1 – tanque de alimentação encamisado; 2 – bomba; 3 – módulo de ultrafiltração; V1 - válvula manual para controle de vazão de alimentação do módulo; V2 – válvula manual para controle de pressão do módulo; M1 e M2 – manômetros.	54
Figura 3.2 Fotografia do sistema de bancada utilizado para caracterização das membranas.....	55
Figura 3.3 Foto da unidade piloto com a identificação dos principais equipamentos e tanques	59
Figura 3.4 Ilustração esquemática da unidade piloto.....	59
Figura 3.5 Detalhe do ajuste de vazão da bomba B4	61
Figura 3.6 Detalhe da célula de carga que sustenta o tanque de permeado	62
Figura 3.7 Imagem da tela do software Elipse com as opções de ajuste e registro do histórico.....	62
Figura 3.8 Injeção de resina epóxi no conjunto da bolsa de adesivo + redução de PVC.	65
Figura 3.9 Imagem da tela do programa na realização das medidas dos eixos das bolhas.....	70
Figura 3.10 Variação média mensal da vazão e da concentração de sedimentos em suspensão no período de 2003 a 2006. As barras representam a vazão e a linha representa a concentração de sedimentos em suspensão (CSS). Adaptado de Neto (2011)	72
Figura 4.1 Compactação das membranas em bancada.	76
Figura 4.2 Fluxo das membranas utilizadas, com a equação da reta forçada em (0,0) com permeância hidráulica de 60,18 L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹ e coeficiente de determinação $r^2 = 0,9799$, a 25 °C.....	77
Figura 4.3 Distribuição de retenção para diferentes massas molares.....	78
Figura 4.4 Fotomicrografias da superfície da membrana de fibra oca: a) superfície externa lateral com aumento de 50x; b) superfície externa lateral com aumento de 14.000x; c) corte transversal com aumento de 120x.....	79
Figura 4.5 Fotomicrografias da seção transversal da membrana de fibra oca. a) seção transversal (ST) ilustrando as regiões interna (STI), média (STM) e externa (STE), b) STE, c) STI, d) STM e e) STE com aumento de 3000 x.	80
Figura 4.6 Relação entre a massa de água adicionada e o massa percebido pela célula de carga para composição do fator de correção	82

Figura 4.7 Compactação das membranas utilizadas.....	83
Figura 4.8 Teste de Jarros para o experimento #1 com adição de PAC, com as concentrações da esquerda para direita de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L-1 do produto comercial.	84
Figura 4.9 Teste de jarros para o experimento #2, com adição de Tanfloc com as concentrações da esquerda para a direita de 30, 40, 50, 60 e 80 mg.L-1 do produto comercial.	84
Figura 4.10. Fotografia utilizada na determinação do espectro de diâmetros das bolhas utilizadas no experimento.	87
Figura 4.11 Excentricidade relacionada com o diâmetro médio das bolhas	88
Figura 4.12 Histograma com os intervalos de diâmetros médios das bolhas.....	89
Figura 4.13 Redução da permeância hidráulica relativa com o tempo para a operação com as membranas submersas, utilizando PAC como coagulante a 19 mg.L-1 e Tanfloc a 16 mg.L-1.....	91
Figura 4.14 Redução da permeância hidráulica relativa com o tempo para a operação com as membranas submersas, utilizando PAC como coagulante a 22 mg.L-1 e Tanfloc a 17,6 mg.L-1 e ausência de coagulante.....	92
Figura 4.15 Fotografia do tanque T3 com a água e a matéria orgânica homogeneizada, sem a presença visível dos flocos	93

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Valores máximos permitidos (VMP) para os parâmetros organolépticos da água potável, segundo o Anexo X da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde(BRASIL, 2011) .	28
Tabela 2.3 Classificações das bolhas de acordo com seu tamanho	50
Tabela 3.1 Características das Membranas de ultrafiltração de Fibra Oca	53
Tabela 4.1. Concentrações dos coagulantes obtidas com os testes de jarros	85
Tabela 4.2 Vazão de coagulante injetado pela bomba B4 na alimentação do tanque de permeação.....	86
Tabela 4.3 Dados analíticos da água bruta e do permeado dos experimentos	94
Tabela 4.4 Percentual de remoção de turbidez dos coagulantes PAC e Tanfloc	95
Tabela 4.5 Análises dos parâmetros do Anexo X da portaria 2914/2011 – Padrão organoléptico de potabilidade – para os permeados produzidos.	96

Lista de símbolos

A	Área de permeação do módulo de bancada, em m^2
A_p	Área de permeação do módulo da unidade piloto, em m^2
a	Eixo maior do elipsoide, em mm
b	Eixo menor do elipsoide, em mm
C_a	Concentração de coagulante na alimentação do tanque de permeação, em $mg.L^{-1}$
C_d	Concentração da solução de coagulante diluída, em $mg.L^{-1}$
C_j	Concentração desejada de coagulante no jarro, em $mg.L^{-1}$
C_0	Concentração do soluto na alimentação, em $mg.L^{-1}$
C_p	Concentração do soluto no permeado, em $mg.L^{-1}$
d	Comprimento médio das fibras do módulo, em m
d_a	Densidade da água a 25C, em $g.mL^{-1}$
d_0	Diâmetro de cada fibra, em m
J	Fluxo do solvente na membrana, em $m^3.m^{-2}.s^{-1}$
M	Massa de água adicionada, em g
n	Número de fibras por módulo
Q	Vazão de água obtida em cada experimento, em $l.h^{-1}$
Q_a	Vazão de alimentação do tanque de permeação, em $ml.min^{-1}$
Q_d	Vazão de injeção de coagulante diluído, em $ml.min^{-1}$
R_c	Resistência causada pela torta formada na superfície da membrana, em m^{-1}
R_f	Resistência do <i>fouling</i> , causada pelo bloqueio de poros ou pela adsorção de soluto na superfície da membrana, em m^{-1}
R_m	Resistência causada pela membrana, em m^{-1}
R_t	Resistência total da passagem do solvente pela membrana, em m^{-1}
V	Volume de água adicionada, em mL
V_d	Volume da solução diluída, em mL
V_j	Volume de amostra no jarro, em mL

- ΔM_m Variação de massa de permeado medido, em g
- ΔM_r Variação de massa de permeado real, em g
- ΔP_t Diferencial de pressão entre o lado concentrado e o lado permeado, em Pa
- μ Viscosidade, em N.s.m⁻²
- ε Excentricidade de um elipsoide

Lista de Abreviaturas

ANA	Agência Nacional das Águas
CME	Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS
CLP	Controlador Lógico Programável (CLP)
DMAE	Departamento Municipal de água e esgotos de Porto Alegre
EPA	Environmental Protection Agency
IQA	índice de qualidade de água
LASEM	Laboratório de Separação por Membranas
LC-OCD	Cromatografia Líquida com Detector de Carbono
MON	Matéria Orgânica Natural
MF	Microfiltração
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MMC	Massa Molar de Corte
NF	Nanofiltração
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
OMS	Organização Mundial da Saúde
OI	Osmose Inversa
PAC	Poli (cloreto de alumínio)
PEG	Polietilenoglicol
PES	Poli (éter) Sulfona
pH	Potencial Hidrogeiônico
PTM	Pressão Transmembrana
PVC	Policloreto de Vinila
TOC	Carbono Orgânico Total
UF	Ultrafiltração
VMP	Valores Máximos Permitidos

1 Introdução

A água é a substância indispensável para a manutenção da vida. O contínuo crescimento da população na Terra faz com que a demanda por este recurso seja cada vez maior. Com a complexidade atual das atividades humanas, seu consumo de forma direta pela população é dividido ainda pela produção de alimentos e fabricação de bens industriais. Além desta carência quantitativa, há uma preocupação crescente com a qualidade em que ela é abastecida, visto que a água imprópria para consumo é responsável por mais mortes no mundo do que todas as outras formas violentas somadas, incluindo guerras, assassinatos e acidentes de trânsito. O quadro se agrava quando as fontes deste insumo na natureza são cada vez mais afetadas pelas atividades antrópicas. Em resumo, há uma demanda mundial crescente de água potável e a água disponível está cada vez mais imprópria para consumo.

As tecnologias empregadas no tratamento de água tentam amenizar esta situação na medida em que buscam melhorar constantemente a eficiência dos processos utilizados, tanto na redução ou substituição dos insumos (energia, equipamentos e produtos químicos) quanto na melhoria da qualidade da água fornecida.

A ultrafiltração (UF) é um processo que utiliza membranas porosas, e vem sendo cada vez mais empregada no tratamento de água, por possuir diversas vantagens em comparação aos métodos convencionais, como a superior qualidade de água produzida, estabilidade de operação e menor espaço requerido. O fator que ainda limita seu emprego e suas aplicações é a incrustação, levando uma boa parcela dos trabalhos de pesquisa em membranas a concentrar suas atenções no entendimento e na minimização deste efeito.

Uma destas medidas que é amplamente utilizada em UF é a aplicação de um coagulante atuando em conjunto com a membrana, fazendo com que a matéria orgânica presente na água bruta se aglomere, reduzindo os efeitos da incrustação. Os coagulantes empregados nestas aplicações são os mesmos utilizados no tratamento convencional, como o sulfato de alumínio e o poli (cloreto de alumínio) (PAC).

Estudos recentes apontam influências negativas na saúde mental de pessoas expostas por longos períodos a concentrações baixas de sais de alumínio presentes na água

da rede doméstica. Este fato enseja pesquisas sobre substitutos para estes agentes coagulantes. Os taninos extraídos de cascas de árvores são precursores de produtos já empregados como coagulantes naturais em sistemas de tratamento convencional. O estudo dos efeitos destes componentes biodegradáveis em processos de separação de membranas ainda é insipiente. Soma-se ainda o fato de sua aplicação possuir um viés de sustentabilidade, por sua origem natural.

Devido aos fatores expostos, este trabalho tem como objetivo geral comparar o coagulante inorgânico mais utilizado comercialmente (PAC), com um coagulante orgânico comercial à base de tanino (Tanfloc) em uma planta piloto de ultrafiltração com membranas submersas para produção de água potável.

Além disto, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar as membranas utilizadas no experimento, avaliando a sua morfologia, permeabilidade e massa molar de corte;
- avaliar os efeitos dos dois coagulantes através de teste de jarros, e a evolução da permeância hidráulica relativa em um sistema de ultrafiltração submerso utilizando o PAC e o Tanfloc como agentes coagulantes aplicados em amostras de água bruta de uma estação de tratamento de água;
- verificar as alterações de alguns parâmetros físico-químicos e os padrões organolépticos da água produzida segundo a atual legislação brasileira.

2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

2.1 Água e seu contexto histórico

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície da terra e é o constituinte inorgânico mais abundante nos organismos vivos. Constitui-se também no solvente universal, fazendo com que diversas características das águas naturais advenham desta capacidade de dissolução, pois os corpos hídricos possuem alto grau de interação com a geologia, a pedologia, a morfologia, a vegetação e principalmente as atividades antrópicas que nos seus arredores se desenvolvem (LIBÂNIO, 2010).

A relação do ser humano com os corpos d'água tem início no mesmo período em que houveram as primeiras atividades relacionadas à agricultura, há aproximadamente 10.000 anos, quando a fonte de alimento principal deixou de ser a caça e se desenvolveram as atividades de criação de rebanhos e pequenas plantações. Não por acaso, o berço da civilização na Mesopotâmia está localizado entre dois rios, Tigre e Eufrates (LIBÂNIO, 2010).

Desde então, a população terrestre cresceu e junto com ela a demanda por este insumo indispensável. Todavia, a disponibilidade e a qualidade das águas naturais sob a superfície terrestre não são regulares. Na Índia, um documento com aproximadamente 4.000 anos é a primeira evidência de um tratamento da água para consumo humano, no qual é sugerido que a água seja aquecida através da fervura, exposição ao sol ou aplicação de peças de cobre aquecidas e posterior armazenamento em potes de barro para resfriamento. O uso de alumínio para remoção de sólidos suspensos aparece pela primeira vez em antigos papiros egípcios, em 1500 A.C. (DE PÁDUA, 2009). Hipócrates na antiga Grécia – 460 a.C. – fazia menção à importância na escolha dos mananciais para abastecimento público, e a aplicação de tecnologias para tornar a água potável já aparece na primeira edição da Enciclopédia Britânica em 1771, quando sugeria a filtração como forma de assegurar a limpidez das águas de consumo. Na metade do século XIX, os trabalhos de John Snow e Luis Pasteur mostraram que não só os aspectos organolépticos da água deveriam ser levados em consideração, como também os aspectos microbiológicos.

A partir da metade do século XIX até o início do século XX, os processos foram sendo aprimorados na medida em que novos métodos eram comprovadamente eficazes na clarificação e na remoção dos organismos patogênicos da água. O tratamento de água então ganhou uma padronização robusta que conduziu a maioria dos projetos desde aquele momento a adotarem processos clássicos de coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção.

Atualmente, a maior parte da água potável que abastece a população mundial tem sua origem em áreas superficiais, como lagos, rios e reservatórios e utilizam em grande escala ainda estas tecnologias clássicas para tratamento (PEIG, 2011).

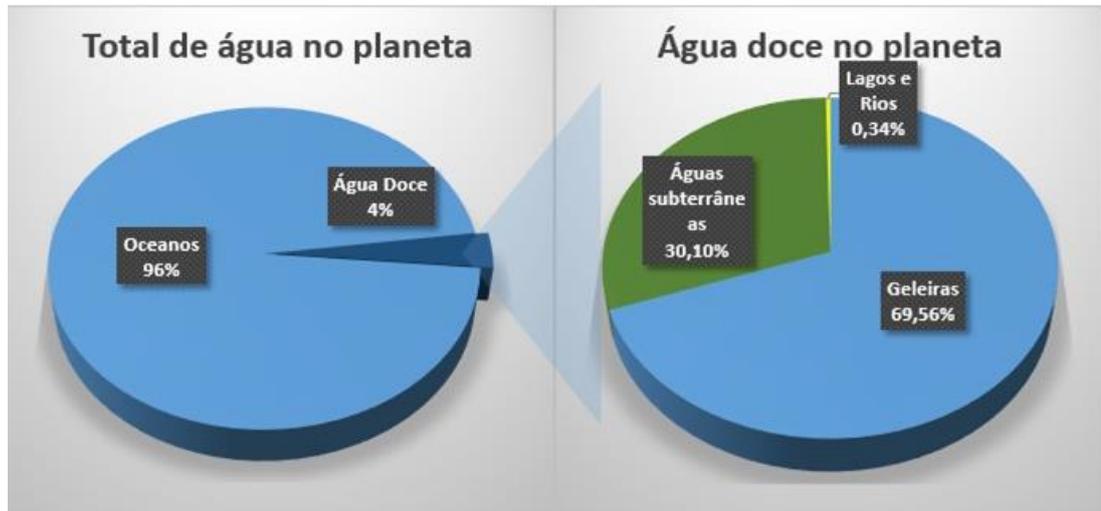
2.2 Disponibilidade hídrica

2.2.1 Situação mundial e brasileira

A maioria das grandes cidades mundiais se desenvolveu ao redor de mares e rios. Com o aumento da população nestas cidades e a evolução tecnológica em áreas como agricultura e indústria, a disponibilidade de água para abastecimento humano tem ficado cada vez mais comprometida.

No levantamento realizado por Shiklomanov's (1993), que categorizou as diferentes porções de água no planeta Terra, o volume total de água disponível no gira em torno de 1,5 milhões de km³; deste total, aproximadamente 96% correspondem à água salgada, que possui uma utilização limitada para consumo humano, industrial ou para irrigação, por necessitar de tratamentos que apresentam ainda elevado custo energético. Os 4% restantes correspondem à água doce, está disponível na forma de geleiras (69,56%) e de águas subterrâneas (30,10%). Apenas 0,34% do total de água existente no planeta estão disponíveis na condição de água doce na superfície de rios, lagos e em reservatórios subterrâneos pouco profundos que oferecem maior facilidade para utilização humana. A Figura 2.1, a seguir, mostra a disponibilidade hídrica no planeta Terra.

Figura 2.1 Disponibilidade hídrica no planeta Terra. Adaptado de Shiklomanov's (1993)



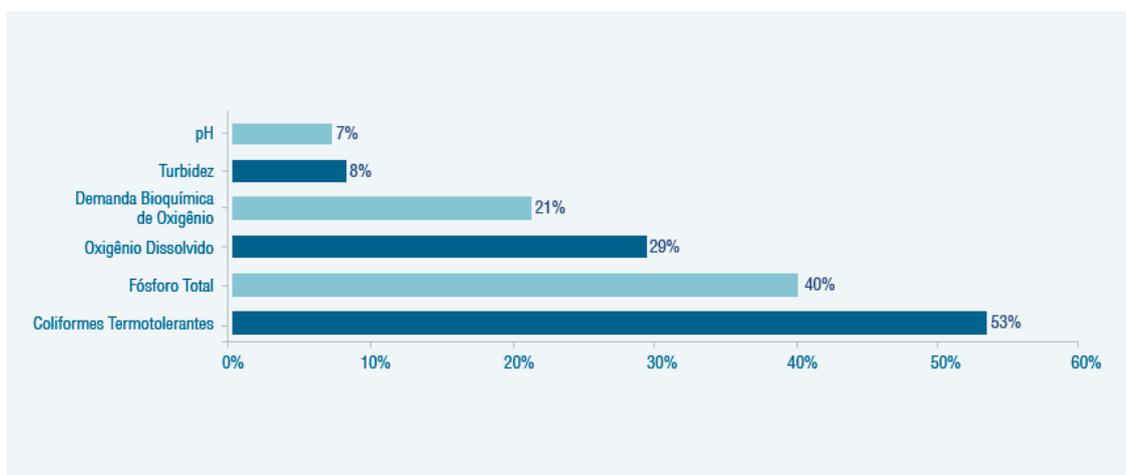
Em relatório da ONU divulgado em março de 2015, foi apontado que em 2030, 40% da população mundial terá dificuldade de acesso à água potável. Poluição, má utilização e crescimento populacional são apontados como as principais causas (“Valor Econômico”, 2015).

Diariamente são despejados nos corpos hídricos aproximadamente 2 milhões de toneladas de efluentes contaminados ou impróprios para lançamento, gerando o impactante fato de que no mundo há mais óbitos causados pelo consumo de água imprópria do que a soma de todas as outras mortes violentas, incluindo as guerras (UNITED NATIONS, 2004).

No Brasil há uma disparidade geográfica no que tange à disponibilidade de recursos hídricos. Apesar de ser a nação com maior disponibilidade de água doce do mundo, com quase o dobro de volume do segundo colocado, 95% da população brasileira habita as quatro regiões que contêm 27% da disponibilidade hídrica superficial do País. Esta distância entre os consumidores e as principais fontes hídricas nacionais gera fatos preocupantes como a elevação da escassez de água em grandes centros, como São Paulo e Belo Horizonte. Porém, cria ao menos um efeito positivo que é a preservação das bacias hidrográficas da região norte, visto que nestes locais não há um processo de urbanização severo (LIBÂNIO, 2010).

O esgoto doméstico não tratado é um dos principais contaminantes das águas superficiais no País, pois 44,8% dos municípios brasileiros não possuem rede coletora de esgotos (IBGE, 2011). As águas superficiais representam mais de 80% da fonte de água potável no Brasil, porém quase metade da população urbana está localizada próxima a rios e lagos em condições “ruins” ou “péssimas”, reflexo da alta taxa de urbanização e o descaso com os poluentes oriundos das ações antrópicas. Na Figura 2.2, é possível observar a proporção de parâmetros em desconformidade com o índice de qualidade de água (IQA), estabelecido pela ANA (Agência Nacional das Águas), órgão que monitora a qualidade das águas superficiais no País. Neste percentual, foram contabilizadas mais de 7500 análises abrangendo a grade maioria dos corpos hídricos, em todos os Estados nacionais.

Figura 2.2 Percentual de resultados em desconformidade nos corpos hídricos analisados, (ANA, 2012)



2.2.2 Aspectos Legais

Como já citado, até o final do século XIX apenas a aparência física da água era levada em consideração para critérios de potabilidade. Porém com o grande número de doenças comprovadamente causadas por veiculação hídrica que ainda ocorria, em conjunto com o avanço tecnológico dos métodos analíticos, se iniciou um estabelecimento de normas baseadas em Valores Máximos Permitidos (VMP), para um número crescente de contaminantes, denominadas padrões de potabilidade.

No Brasil, a primeira norma com efeito federal a tratar sobre a qualidade da água distribuída pelas estações de tratamento é o Decreto Federal 79.367 (BRASIL, 1977). Este

decreto determinou que o Ministério da Saúde seria o órgão responsável pela observação dos parâmetros de potabilidade.

A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde que trouxe uma abordagem mais moderna no que tange à potabilização, é amplamente reconhecida como um avanço em termos de instrumento normativo, pois aplicou o que havia de mais recente no conhecimento científico em termos de tratamento e controle da qualidade da água para consumo humano (DE PÁDUA, 2009).

A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que pode ser considerada uma revisão da Portaria 518/2004, possui como um dos principais pontos positivos o grande diálogo entre vários atores sociais ligados ao assunto para chegar em um consenso ao longo de 2 anos de trabalho. A portaria em vigor aponta o controle de 87 substâncias que representam risco à saúde humana, representando um acréscimo de 13 substâncias comparando-se à portaria anterior, principalmente compostos orgânicos e agrotóxicos. Porém, algumas críticas recaem no fato da atual portaria não incluir as novas exigências da Organização Mundial da Saúde (OMS) para algumas substâncias com comprovados efeitos negativos à saúde humana (RIBEIRO, 2012).

A atual legislação brasileira que trata da qualidade da água potável possui mesmo assim uma ampla gama de parâmetros que devem ser controlados, sendo que em alguns deles há um rigor progressivo, ou seja, com o passar do tempo devem ser exigidos índices cada vez menores de concentração.

A Portaria 2914/2011 traz os detalhes técnicos divididos em 15 anexos. Estes anexos descrevem o método de amostragem nas estações de tratamento, frequências de monitoramento e limites dos parâmetros para o enquadramento da água potável.

De especial interesse a este trabalho, o Anexo X contém os padrões organolépticos que devem ser atendidos pela água potável. Os valores são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Valores máximos permitidos (VMP) para os parâmetros organolépticos da água potável, segundo o Anexo X da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) .

Parâmetro	Unidade	VMP
Alumínio	mg/L	0,2
Amônia (como NH ₃)	mg/L	1,5
Cloreto	mg/L	250
Cor Aparente	uH	15
1,2-Diclorobenzeno	mg/L	0,01
1,4-Diclorobenzeno	mg/L	0,03
Dureza	mg/L	500
Etilbenzeno	mg/L	0,2
Ferro	mg/L	0,3
Gosto e odor	Intensidade	6
Manganês	mg/L	0,1
Monoclorobenzeno	mg/L	0,12
Sódio	mg/L	200
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1000
Sulfato	mg/L	250
Sulfeto de hidrogênio	mg/L	0,1
Surfactantes (como LAS)	mg/L	0,5
Tolueno	mg/L	0,17
Turbidez	uT	5
Zinco	mg/L	5
Xilenos	mg/L	0,3

2.3 Tratamento de água potável

A disponibilidade de água não garante por si só que uma população terá o seu acesso. Outro importante fator é a qualidade com que ela se apresenta. São raras as grandes cidades no mundo que possuem acesso à água sem um processo de remoção de matéria orgânica para todas as suas demandas urbanas, como Christchurch na Nova Zelândia, que abastece seus 376.000 habitantes com água do abundante e inalterado aquífero localizado próximo à cidade (O'BRIEN, 2015). Para a grande maioria dos centros urbanos, o processo de potabilização é imprescindível para o bem-estar e saúde pública.

2.3.1 Caracterização e Conceitos

No presente trabalho, serão citados diversos termos e conceitos. Alguns destes são parâmetros que conferem diferentes propriedades à água e à membrana e serão utilizados de forma extensiva.

Turbidez

A turbidez é um parâmetro de inferência da concentração de partículas suspensas na água obtida por meio da passagem de um feixe de luz através da amostra, sendo expressa por meio de unidades nefelométricas de turbidez (NTU). A análise de turbidez se consolidou como uma das principais análises nas estações de tratamento de todo o Planeta, devido a sua simplicidade e rapidez de resultados, quando comparada às análises de contagem de partículas ou sólidos suspensos.

Sólidos Suspensos

Os sólidos suspensos (SS) representam a porção em massa seca de material que fica retida em uma filtração com tamanho de poro de 1,2 μm . Para efeito de cálculo de estações de tratamento de efluentes, é um parâmetro indispensável, pois caracteriza a massa de sólidos que será removida pelos sistemas de remoção de lodo, e também fornece informações importantes para os tempos de reação e decantação na etapa de clarificação. Porém poucas estações de tratamento de água utilizam esta análise durante a operação, devido à morosidade do método analítico frente à análise de turbidez. Estudos mostram que

a correlação Turbidez/SS apresenta uma boa linearidade apenas para SS acima de 70 mg L⁻¹ (LIBÂNIO, 2010 Apud (PICCOLO; PINTO; TEIXEIRA, 1999))

pH

O potencial hidrogeniônico (pH) pode ser descrito como a concentração de íons H⁺ presente em uma porção de água. O gás carbônico dissolvido e a degradação de matéria orgânica que gera ácidos húmicos tendem a elevar a concentração de íons H⁺. Já a presença de metais dissolvidos como o cálcio, magnésio e sódio tendem a reduzir a concentração de H⁺. Portanto o pH de um corpo hídrico dificilmente terá o equilíbrio em pH = 7, ou seja, no estado neutro, pois as condições geográficas distintas fazem com que a água adquira caráter alcalino ou ácido. A importância do controle do pH para a potabilização se deve ao fato dos processos de tratamento convencional como a coagulação e a desinfecção serem altamente afetados por variações na concentração de H⁺.

Matéria Orgânica Natural (MON)

A matéria orgânica natural é todo agente orgânico de origem natural que está presente em algum corpo hídrico, sendo que sua principal fonte é fruto da decomposição de plantas e animais que estão presentes na sua bacia hidrográfica e metabólitos de algas. São estruturas básicas formadas a partir de celulose, lignina, tanino e cutina, porém estão presentes também em carboidratos, proteínas, lipídios e substâncias húmicas.

O termo MON refere-se a um grande espectro de compostos químicos que compartilham de algumas características físico-químicas, porém diferem amplamente de tamanho e reatividade. Esta natureza heterogênea destes compostos torna difícil sua quantificação e caracterização.

Massa molar de corte

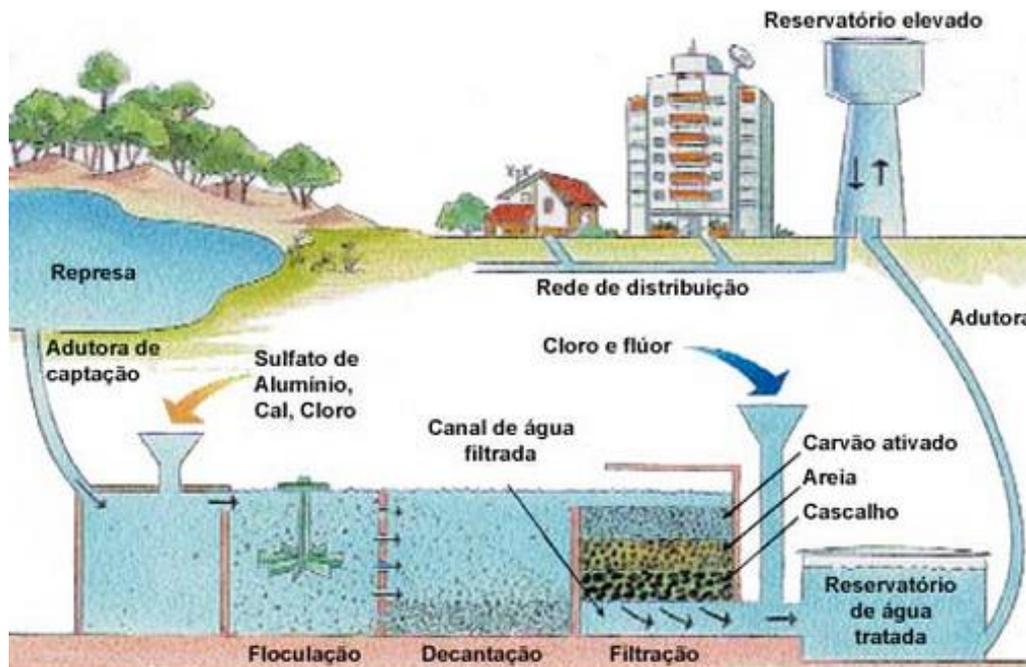
A massa molar de corte é uma propriedade geralmente atribuída a membranas de MF, UF e NF que estima o menor tamanho do soluto, medido em Daltons, que possui uma rejeição de 95% pela membrana. Esta propriedade geralmente é obtida através de testes com solutos de massa molar conhecidas, como polietilenoglicol (PEG) ou o polissacarídeo

dextrana. Este parâmetro informa apenas a rejeição por massa molar, não sendo possível estimar as rejeições pelos efeitos de interação membrana/soluto.

2.3.2 Tratamento convencional

O processo de tratamento de água mais difundido é a clarificação-filtração, que consiste na adição de produtos químicos na água que auxiliam a remoção de sólidos suspensos, protozoários, e inativação de bactérias e vírus. A Figura 2.3 ilustra o processo de tratamento clássico da água para consumo humano.

Figura 2.3 Ilustração dos processos empregados no sistema clássico de tratamento de água (Fonte: DE OLIVEIRA et al., 2004)



As operações clássicas envolvendo o tratamento de água para consumo humano estão brevemente descritas a seguir.

Coagulação: é a primeira etapa do tratamento, quando a água bruta recebe a adição de corretores de pH e um coagulante, para que as cargas que mantêm os sólidos suspensos sejam neutralizadas, fazendo com que se formem flocos. Nesta etapa a água está em constante agitação para facilitar a mistura.

Floculação: a água vai para um tanque com o mínimo de agitação, e então os flocos ficam cada vez maiores e mais densos.

Sedimentação ou Decantação: os flocos vão se depositando no fundo do tanque, de onde são removidos levando consigo grande parte da matéria orgânica, metais e microrganismos. A água segue já cristalina para a próxima etapa.

Filtração: geralmente são utilizados filtros gravitacionais contendo material granular como areia e antracito. Este processo serve com um polimento da água e retém partículas que não formaram flocos. Possui uma capacidade de retenção de partículas com diâmetro superior a 100 micras (LIBÂNIO, 2010).

Desinfecção: é a etapa da adição de um agente oxidante na água. O mais utilizado é o cloro livre. Pode ser dosado na forma de cloro gás, hipoclorito de sódio e de cálcio ou dióxido de cloro. Sua função é a inativação das bactérias e vírus que passam por todo o sistema anterior.

Embora muito difundido, este tradicional sistema de potabilização é cada vez menos utilizado em novas instalações. Alguns parâmetros não são completamente removidos, como dureza, ferro e manganês, sais dissolvidos, perturbadores endócrinos, cianotoxinas, cistos e oocistos de protozoários, estes últimos resistentes à ação oxidante do cloro (LIBÂNIO, 2010). Muitas das interferências que vêm inviabilizando a aplicação destes sistemas é antrópica, como o crescimento populacional e a degradação dos mananciais pela poluição.

Em 1993, mais de 403.000 pessoas em Milwaukee nos EUA foram infectadas pelo protozoário *Cryptosporidium Parvee*, sendo que 69 óbitos foram confirmados. A apuração das causas levantou uma falha nos filtros de areia da estação de tratamento de água que atendia a cidade em conjunto com uma descarga irregular de efluente contendo estes parasitas em um ponto a montante da captação (CORSO et al., 2003).

Com este cenário, a partir da década de 1990, a filtração utilizando membranas foi inserida no tratamento de água, principalmente nos países desenvolvidos, devido ao melhor custo benefício nestes países e uma série de vantagens que serão discutidas no item 2.4.4.

2.3.3 Coagulantes inorgânicos

No tratamento de água, os coagulantes inorgânicos desempenham um importante papel, sendo os principais agentes de coagulação em sistemas de tratamento convencional. Sua principal vantagem reside no fato de se tratarem de *commodity* possuindo baixo valor de mercado. Os sais mais empregados são os aluminatos e os ferrosos. Quando adicionados na água, eles tendem a reduzir o pH, o que demanda a utilização muitas vezes de hidróxido de sódio ou carbonato de cálcio para corrigir este parâmetro. Os coagulantes mais utilizados comercialmente são o sulfato de alumínio, poli (cloreto de alumínio) e o cloreto férrico.

Sua ampla utilização na potabilização de água faz com que muitos estudos sejam conduzidos de forma a garantir a sua completa segurança. No entanto, os sais de alumínio começaram a preocupar alguns pesquisadores quanto aos efeitos adversos em doenças neurais como Alzheimer e envelhecimento mental. Em um estudo de 8 anos, para pessoas expostas a concentrações acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio, houve uma maior chance de desenvolver mal de Alzheimer, apesar de não encontrar uma relação entre a intensidade da dose e a frequência dos casos, apenas a correlação positiva entre a presença deste sal e a ocorrência dos casos (RONDEAU et al., 2000).

No entanto, o assunto ainda é controverso. Em um estudo mais recente sobre a ação do alumínio no cérebro de pequenos mamíferos foi observado apenas danos cerebrais aos animais expostos à elevadas concentrações de alumínio. Quando estes eram administrados com concentrações comumente encontradas em águas, o estudo não foi conclusivo (BONDY, 2010).

O coagulante inorgânico utilizado neste trabalho foi o poli (cloreto de alumínio) (PAC) com um princípio ativo de 38,0 %. Este produto foi escolhido porque possui as mesmas características do coagulante utilizado para tratar a água do Lago Guaíba pelo DMAE e também este coagulante foi o que apresentou os melhores resultados quando agindo em conjunto com membranas de ultrafiltração (KONIECZNY et al., 2009).

2.3.4 Coagulantes orgânicos

A aplicação de coagulantes de origem vegetal extraídos de subprodutos da silvicultura vem se acentuando em tratamento de águas e efluentes (SÁNCHEZ-MARTÍN, et al. 2010; THAKUR et al., 2014; (JORGE et al., 2001).

A utilização de coagulantes orgânicos é preferida em alguns casos devido a algumas vantagens (VANACÔR, 2005) que estes produtos apresentam, como:

- menor formação de lodo;
- ausência de sais metálicos no lodo, o que o torna um resíduo com maiores utilizações;
- possui uma faixa de atuação mais independente do pH quando comparado aos sais comerciais, que muitas vezes necessitam correção utilizando ácidos ou bases;
- é extraído basicamente de cascas de árvores, o que reforça o caráter sustentável desta aplicação, agregando valor a este insumo.

Os coagulantes orgânicos podem ser obtidos a partir de reações puramente sintéticas ou de polimerizações e esterificações em extratos vegetais ricos em taninos purificados (JORGE et al., 2001), os quais serão discutidos com maior detalhamento a seguir.

2.3.5 Taninos

O termo “tanino” vem do inglês *tanning* que significa curtimento, já que extratos vegetais foram primeiramente utilizados para transformar a pele crua dos animais em couro. Após estudos das propriedades dos taninos, se verificou que a principal característica deste grupo de substâncias químicas é a sua capacidade de complexar proteínas (RIBÉREAU-GAYON, 1972). Tendo esta propriedade, a maior utilização de taninos atualmente é no curtimento de peles, porém na medida em que novas propriedades vêm sendo conhecidas, suas aplicações se expandem para áreas distintas como tratamento de água e efluentes, confecção de adesivos, placas de compensados MDF (medium density fiberboard), agentes biocidas e confecção de resinas de troca iônica (JORGE et al., 2001).

A principal fonte de taninos utilizados comercialmente é a Acácia Negra ou Mimosa (*Acacia mearnsii*), uma imagem da planta com um detalhe das folhas e flores está mostrada na Figura 2.4. Os taninos também são extraídos com sucesso de outras plantas como a *Moringa oleífera*, o quebracho e alguns tipos de cactos (SWATI; GOVINDAN, 2005).

Figura 2.4 Acácia Negra ou Mimosa (*Acacia mearnsii*). Adaptado de Silva (1999)



Os taninos são divididos em dois grupos. Os taninos hidrolisáveis são grupos que possuem um poliol como grupo central e as extremidades das moléculas com um bom número de hidroxilas, o que favorece a hidrólise. Os taninos condensados são polímeros constituídos basicamente de grupos oligoméricos de flavonoides, e estão presentes em maior parte na natureza, fazendo com que o interesse comercial se acerque mais destes últimos (JORGE et al., 2001).

Os taninos polimerizados atuam no tratamento de água da mesma forma que os coagulantes inorgânicos, primeiro neutralizando as cargas superficiais das partículas coloidais e logo após auxiliando no agrupamento destas partículas. Pela elevação da massa que a floculação proporciona, as partículas acabam sedimentando, sendo então separadas da água. Sua diferença em relação aos sais inorgânicos é o fato de não hidrolisar na água, o que não requer posterior correção de pH. Os lodos gerados pelos taninos também se diferenciam pela ausência de metais que inviabilizam a sua disposição em solo para

adubação, principalmente. Quando aplicados em esgotos, o lodo gerado também pode ser destinado para o mesmo fim (THAKUR; CHOUBEY, 2014).

Com relação à toxicidade da água produzida por processos que utilizam taninos, (JONG, 1999) estudaram os efeitos de uma água tratada com uma superdosagem de taninos extraídos da *Acacia maerensii* aplicada a ratos Wistar, que constataram que até 110 mg L⁻¹ de dosagem por 90 dias não acarretou alterações toxicológicas perceptíveis.

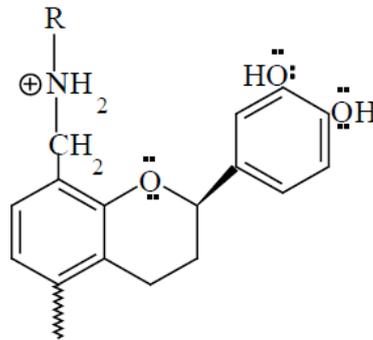
O produto de tanino que foi utilizado no presente estudo trata-se do Tanfloc SG® da empresa Tanac, localizada no município de Montenegro – RS. A seguir apresenta-se uma descrição mais detalhada do produto e de suas características, segundo o fabricante (TANAC, 2014):

TANFLOC SG é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como: - Coagulante - Floculante - Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral. TANFLOC SG é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (*Jar-test*) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

TANFLOC SG atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação. TANFLOC SG não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

Na Figura 2.5 está representada a estrutura química do princípio ativo do monômero que constitui o polímero do produto Tanfloc SG.

Figura 2.5 Estrutura molecular da substância ativa do produto Tanfloc SG (**VANACÔR, 2005**)



2.4 Processos de Separação por Membranas

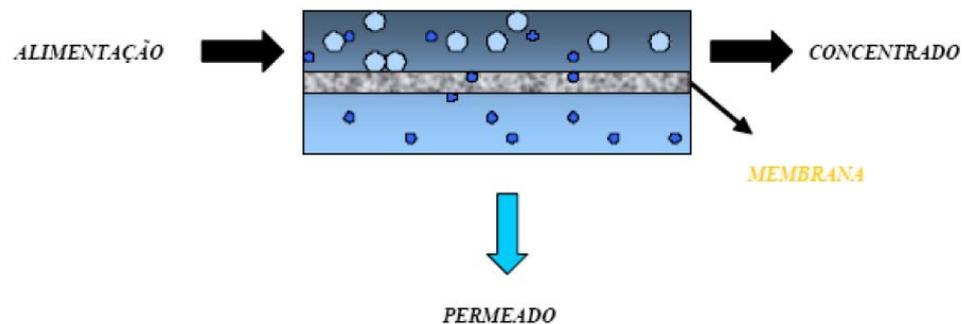
Neste item serão apresentados os princípios da tecnologia de separação de compostos por meio de membranas.

2.4.1 Membranas

O principal elemento responsável pelo comportamento de um processo de separação é a membrana, que é uma barreira física semi-permeável sintética, ou de acordo com Mulder (1996): “É uma barreira seletiva entre duas fases, sendo o termo “seletiva” inerente à membrana ou ao processo”. Suas características são tão diversas como suas aplicações, podendo ser constituídas de diversos materiais.

A forma de separação, de um modo geral ocorre de acordo com a ilustração mostrada na Figura 2.6.

Figura 2.6 Representação esquemática do processo de separação através de uma membrana



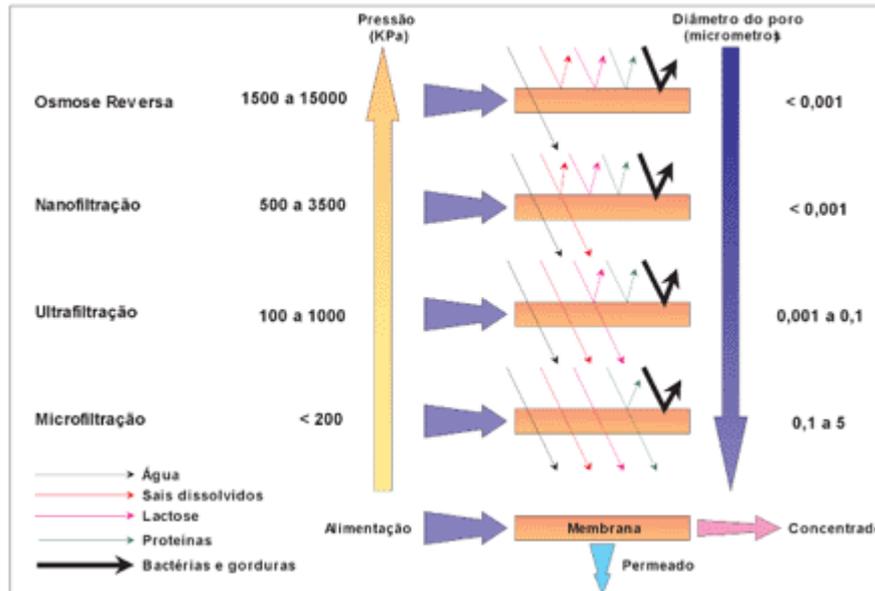
As propriedades de separação que algumas membranas apresentam são estudadas há mais de um século, porém é a partir dos trabalhos de Loeb e Sourirajan, na década de 70, que a aplicação em escala industrial se viabilizou. Os autores descrevem um método de fabricação que eleva significativamente a performance das membranas e amplia largamente os campos de aplicação das mesmas. Atualmente para processos de tratamento de água, existem quatro categorias principais:

- Microfiltração (MF): membranas com os maiores poros de filtração e grande permeabilidade;
- Ultrafiltração (UF): membranas com poros menores, mais restritivas quando comparadas às membranas de MF;
- Nanofiltração (NF): possuem os menores poros dentre as membranas, restringindo inclusive íons como Ca^{++} e Mg^{++} ;
- Osmose Inversa (OI): ausente de poros, a permeação se dá pela difusão através da membrana. É o processo de separação mais restritivo.

Atualmente, os maiores segmentos industriais que utilizam membranas são os dispositivos médicos e o tratamento de água. A principal demanda comercial de membranas atualmente vem do rim artificial, ou a hemodiálise, representando um mercado anual de 1 bilhão de dólares, com a produção média de mais de 230 milhões de m^2 de membranas para este fim (ULBRICHT, 2006).

A Figura 2.7 apresenta uma ilustração contendo os processos e os tamanhos aproximados dos poros, incluindo exemplos dos tipos de materiais que são separados.

Figura 2.7 Espectro de separação das diferentes membranas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005)



Os quatro principais grupos de membranas mostrados na Figura 2.7 possuem características distintas, conferindo a cada uma delas vantagens e desvantagens para determinadas aplicações. Quanto maior a restrição conferida por uma membrana, melhor é a qualidade da água tratada, porém maior é a área necessária de membrana, maior a pressão de trabalho e maiores as exigências de pré-tratamento devido aos efeitos de incrustação das membranas, denominadas no presente trabalho “*fouling*”.

2.4.2 Materiais de Fabricação

A grande maioria das membranas de aplicação industrial é constituída de materiais poliméricos. Membranas de microfiltração e ultrafiltração são basicamente constituídas com os mesmos materiais, apenas havendo uma diferenciação no modo de preparo, que confere diferentes tamanhos de poros no produto final (MULDER, 1996).

2.4.3 Módulos

Uma das vantagens da aplicação de membranas é a possibilidade de ampliação da capacidade produtiva com relativamente pouco impacto nas instalações já existentes. Isto se deve à construção modular das unidades de filtração. Atualmente os processos de separação que utilizam membranas possuem módulos de natureza tão regular que estes elementos possuem mercado semelhante às *commodities*, isto é, vários fabricantes possuem produtos com as mesmas especificações técnicas (GUO; NGO; LI, 2012).

Existem basicamente 4 tipos de módulos: placa plana, tubular, fibra oca e espiral

2.4.4 Membranas no tratamento de água

A primeira aplicação de membranas em tratamento de água foi na dessalinização de água do mar utilizando membranas de osmose inversa, em meados da década de 70 (CHERYAN, 1986). Já para águas superficiais, a nanofiltração começou a ser utilizada para remoção de dureza em águas subterrâneas no estado da Califórnia (EUA) e para remoção de cor em lagos da Noruega (SCHNEIDER et al., 2001). Inicialmente utilizadas em sistemas de hemodiálise, as membranas de micro e ultrafiltração foram modificadas para tratamento de água em escala industrial a partir do início da década de 90 nos EUA (MULDER, 1996).

Já no princípio da utilização de membranas em escala industrial, sua aplicação para tratamento de água desempenhou um importante papel. Os motivos para que esta tecnologia se tornasse vantajosa são os seguintes (ARNAL et al., 2010):

- menor utilização de produtos químicos;
- sistemas modulares, que facilitam a ampliação das unidades;
- menor área para instalação;
- menor demanda operacional;

Porém a utilização industrial de membranas ainda encontra algumas barreiras que impedem um desenvolvimento mais expressivo, sendo elas principalmente o custo, e o *fouling* (ZULARISAM et al., 2006, GAO et al., 2011, GUO et al., 2012)

No Brasil, o custo agrega um peso ainda maior na implantação em grande escala de membranas. Os altos impostos aplicados a produtos importados fazem com que esta tecnologia ainda fique em desvantagem quando comparada a sistemas convencionais. (MIERZWA, 2008) comparou os custos de implantação de uma unidade de ultrafiltração no País, e chegou a um valor próximo a 100% superior aos custos de um sistema tradicional.

2.4.5 Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas, utilizado para purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas com tamanhos entre 10^3 e 10^6 Daltons. Como a separação na UF ocorre por exclusão de tamanhos e as membranas apresentam uma distribuição de tamanhos de poros, elas podem reter de maneira distinta, solutos de massas molares diferentes. As membranas de UF apresentam poros com diâmetros que variam entre 0,01 a 0,05 μm , tamanhos que recaem entre os poros de membranas de micro e nanofiltração.

Membranas de micro e ultrafiltração são ambas porosas, e o fluxo de solvente através dos seus poros ocorre devido ao gradiente de potencial químico expresso em termos da diferença de pressão através da membrana. As membranas de microfiltração são caracterizadas pelo tamanho de poro nominal, enquanto as membranas de ultrafiltração são caracterizadas pela massa molar de corte (MMC) (MULDER, 1996).

As membranas de micro e ultrafiltração diferem no que diz respeito à estrutura, pois as membranas de ultrafiltração possuem uma estrutura assimétrica com poros bem menores e em menor quantidade, o que lhe confere uma maior resistência hidrodinâmica. Isto leva aos valores do fluxo em membranas de microfiltração serem em média 10 vezes superiores ao fluxo de membranas de ultrafiltração.

Além da sua utilização em tratamento de água, a ultrafiltração é utilizada em indústrias onde macromoléculas maiores devem ser separadas das menores. Isto ocorre principalmente na indústria de alimentos, laticínios, têxtil, metalúrgica, óleo e gás, etc.

Os processos de separação com membranas são tecnologias empregadas no tratamento de água em uma grande extensão, e a ultrafiltração é amplamente reconhecida

pela alta atratividade quando utilizada no tratamento de água potável, devido aos seguintes fatores (GUO et al., 2009):

- capacidade de remover sólidos suspensos, coloides, turbidez, algas, parasitas e vírus;
- permitir a passagem de sais essenciais para uma água potável de boa qualidade;
- sistemas compactos, utilizam espaço inferior a tecnologias tradicionais;
- controle de parâmetros operacionais e de manutenção mais simples;
- menor utilização de produtos químicos;
- menor produção de lodo.

A operação dos sistemas de UF para tratamento de água ocorre de duas formas: operação com fluxo constante e com PTM (diferencial de pressão entre o lado concentrado e o lado permeado) constante, sendo a primeira a mais comum e a mais utilizada (GUO; NGO; LI, 2012).

A excelente qualidade da água tratada por membranas de UF desde as primeiras aplicações já dava indícios da potencialidade da tecnologia, sendo a minimização e o controle do *fouling* os aspectos mais abordados pelos pesquisadores. Como resultado destes avanços, algumas alternativas apresentaram melhor custo-benefício. Uma destas alternativas é o processo híbrido coagulação/UF (KONIECZNY et al., 2009).

2.4.6 Incrustações

As incrustações, ou o termo *fouling*, pode ser aplicado em diversos segmentos industriais. Costuma ser utilizado quando há a deposição de algum material sobre uma interface onde ocorre transferência de massa ou temperatura. No presente trabalho, o termo *fouling* será utilizado sempre para a incrustação ocorrida na membrana.

Como já citado, o *fouling* é uma das principais limitações atribuídas aos processos de separação por membranas, e novas formas de tratar este problema de forma mais eficiente ainda possui necessidade de investigação, pois ainda são desconhecidos alguns

mecanismos de formação deste fenômeno (BAI et al., 2013), (DONG et al., 2006), (CHOKSUCHART; HÉRAN; GRASMICK, 2002).

Em ultrafiltração de águas superficiais, geralmente estão envolvidas complexas reações físicas, químicas e biológicas entre as impurezas e a membrana. Adicionalmente, estas reações geram subprodutos que paralelamente reagem entre si, elevando as possibilidades de incrustação das membranas.

Uma forma de relacionar as ações do *fouling* numericamente pode ser obtida através da Lei de Darcy, que adaptada para membranas, utiliza-se de resistências em série representando o *fouling*, e pode ser descrita como:

$$J = \frac{\Delta P_t}{\mu \cdot R_t} \quad \text{Equação 2.1}$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

J : Fluxo do solvente na membrana, em $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

μ : viscosidade, em $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$

ΔP_t : diferencial de pressão entre o lado concentrado e o lado permeado, também chamado PTM, em Pa

R_t : resistência total da passagem do solvente pela membrana, em m^{-1}

R_m : resistência causada pela membrana, em m^{-1}

R_c : resistência causada pela torta formada na superfície da membrana, em m^{-1}

R_f : resistência do *fouling*, causada pelo bloqueio de poros ou pela adsorção de soluto na superfície da membrana, em m^{-1}

Percebe-se pela equação 2.1 que o fluxo que se estabelece pela membrana depende das características da mesma, que interfere na resistência da membrana e é

inversamente proporcional à viscosidade. R_m pode ser considerada constante, já R_c e R_f são dependentes do soluto e das condições de operação. É possível observar pela equação 2.1 que, para uma mesma PTM, à medida em que a resistência ao fluxo se eleva, o fluxo é reduzido (MULDER, 1996)

O *fouling* é o causador da redução da PTM quando o sistema opera em vazão constante ou a redução da vazão quando o sistema opera a PTM constante. Ele pode ser classificado como reversível ou irreversível, e esta descrição depende muito do modo de operação e de limpeza aos quais as membranas são submetidas.

2.4.6.1 Fouling reversível

O *fouling* reversível ocorre devido à formação de uma camada de torta na superfície da membrana. Esta categoria pode ser dividida em duas:

- *fouling* reversível retrolavável: é a torta que pode ser removida pelos processos físicos de limpeza, como retrolavagem ou retrolavagem com ar.
- *fouling* reversível não retrolavável: é a torta que é removida apenas com a ação de algum agente químico, como ácido cítrico, hipoclorito de sódio, geralmente em um protocolo onde a membrana fica fora de operação, em enxágue na solução (KIMURA et al., 2008)

2.4.6.2 Fouling Irreversível

No *fouling* irreversível a perda da permeabilidade da membrana não pode ser recuperada nem por processos físicos nem químicos, pois os mecanismos envolvidos são a quimissorção e o bloqueio dos poros. Geralmente, quando o estado de incrustação irreversível está em um estado avançado, as opções são a recuperação utilizando produtos especiais ou a troca das membranas (GUO; NGO; LI, 2012).

Os estudos recentes que tratam sobre a incrustação em membranas utilizadas em águas de origem superficial ainda não são conclusivos quanto à natureza dos principais

agentes causadores de *fouling* (HUANG et al., 2007), porém uma caracterização das substâncias que podem causar *fouling* pode ser dividida em 4 principais grupos:

materiais particulados: materiais insolúveis, orgânicos ou inorgânicos que acabam bloqueando os poros da membrana;

compostos inorgânicos: compostos iônicos dissolvidos que tendem a precipitar na superfície da membrana por uma mudança de pH ou pelo aumento da concentração na sua superfície. Vale notar que este fenômeno é mais comum em membranas de NF e OI;

microrganismos: organismos como algas ou bactérias que se aderem na superfície da membrana e ali se proliferam, causando a redução da vazão;

compostos orgânicos: compostos solúveis e colóides que aderem à superfície da membrana pelo mecanismo da adsorção. O grupo de matéria orgânica natural se enquadra nesta divisão, e será discutida a seguir (GUO; NGO; LI, 2012).

A modelagem matemática das interações entre as substâncias dissolvidas e a membrana ainda não fornece resultados satisfatórios relativos ao *fouling* ao longo do tempo de operação. A realização de testes em escala piloto para avaliar a performance dos sistemas propostos se torna fundamental no *scale up* de sistemas que envolvem processos de separação por membranas (PEIG, 2011).

Existe uma relação entre a intensidade de *fouling* e às variações temporais das características da água que abastece o mesmo sistema de UF. Porém, quando foram analisados os constituintes dos agentes incrustantes, se observou uma predominância de substâncias de alta massa molar como polissacarídeos (KIMURA et al., 2004).

Utilizando água adicionada com frações de matéria orgânica natural (MON) foi descrita uma predisposição para formação de *fouling* por material coloidal em conjunto com substâncias de alta massa molar (LEE et al., 2004). Carroll et al. (2000) compararam os efeitos de *fouling* em membranas de PP utilizando frações de MON e concluíram que as frações hidrofílicas neutras tinham o maior efeito incrustante.

Porém um extensivo estudo (TIAN et al., 2013) analisando o efeito da MON sobre membranas de PES, com massa molar de corte de 150 kDa inferiu que há uma forte correlação entre os biopolímeros e a formação de *fouling*, utilizando uma técnica de cromatografia líquida com detector de carbono (LC-OCD) para a caracterização das substâncias incrustantes. Além disto, os autores colocaram em dúvida estudos que até então apontavam as substâncias húmicas como sendo as principais causadoras de *fouling*. Uma das explicações dada pelos autores é de que as técnicas analíticas dos estudos anteriores eram diferentes, e a possível categorização dos agentes incrustrantes ter levado em conta as mesmas substâncias possuindo nomes distintos entre os estudos.

Diante deste cenário, controlar o *fouling* para minimizar a necessidade de limpezas químicas em ultrafiltração é uma importante área de estudo, pois esta desvantagem ainda é a principal barreira para um desenvolvimento ainda mais substancial desta tecnologia.

2.5 Processos Combinados

Processos combinados ou processos híbridos são denominados aqueles em que mais de um método ou processo são utilizados em conjunto de forma que uma ação simbiótica possa ocorrer entre os dois processos, explorando vantagens mútuas e, de certa forma minimizando as desvantagens de cada um. Alguns exemplos são a utilização de UF em um tanque com carvão ativado em pó (UF/PAC) ou ação de algum coagulante. A boa qualidade da água produzida e a maior competitividade econômica frente outras tecnologias estão impulsionando sua crescente utilização (CUI; CHANG; FANE, 2003). No presente trabalho, os processos de coagulação/floculação e de ultrafiltração submersa foram conduzidos em um único estágio, o que caracterizou o processo combinado.

2.5.1 Ultrafiltração combinada com coagulação

As águas de rios e lagos contêm um grande espectro de substâncias orgânicas. Os efeitos de *fouling* são altamente dependentes das interações destas substâncias com a superfície da membrana. A coagulação faz com que grande parte destas substâncias se aglutinem formando flocos, que atuam como uma segunda fase na mistura com a água. Estes flocos em um sistema convencional de tratamento de água se tornam cada vez mais

densos e são acumulados no fundo do decantador. Já em um sistema híbrido Coagulação/UF, eles também apresentam um papel importante.

Várias alternativas vêm sendo estudadas para a redução do *fouling* em membranas de UF para tratamento de água potável. Em um artigo de revisão, a coagulação apresentou os melhores resultados como um pré-tratamento de água para um sistema de ultrafiltração, comparado com adsorção em carvão ativado, pré-oxidação e pré-filtração, e é, atualmente, o método de pré-tratamento mais utilizado em unidades de ultrafiltração para tratamento de água (HUANG; SCHWAB; JACANGELO, 2009a).

Muitos trabalhos foram desenvolvidos para determinar os mecanismos de coagulação, porém a complexidade da MON não permite uma definição mais precisa sobre o tema. Quando comparados com os flocos formados com os sais de ferro, os formados por sais de alumínio são mais suscetíveis à quebra em um ambiente de agitação. Porém, os resultados de testes comparando FeCl_3 , FeSO_4 e PAC mostraram que a eficiência na remoção de MON e da redução dos efeitos de *fouling* foram semelhantes para os coagulantes testados (GUIGUI et al., 2002).

Já na ação conjunta com a UF, a natureza dos flocos também merece atenção. Quando se formam, os flocos podem adquirir diferentes tamanhos e densidades, de acordo com as condições do meio, e na aplicação em membranas submersas, quanto maiores forem suas dimensões, parece haver uma melhor performance. Isto se deve a dois mecanismos principais:

- a torta formada com estes flocos maiores é mais porosa na superfície da membrana, fazendo com que a pressão transmembrana se eleve em uma taxa menos acentuada e o *fouling* seja mais facilmente removido nos processos de retrolavagem (ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006);
- algumas substâncias que compõem a MON possuem mais afinidade com o material da membrana. Estas podem ser adsorvidas pelos flocos, evitando então uma maior deposição sob a superfície da membrana, reduzindo o *fouling* irreversível. Este efeito também é observado quando comparada a performance de uma membrana de UF com água na presença e na ausência

de flocos, sendo que no segundo caso há maior incidência de *fouling* (YU et al., 2013), (MAARTENS; SWART; JACOBS, 1999).

Aparentemente, a dosagem de coagulante deve regular a formação do floco, sendo que sua sobredosagem não apresentou interferência tanto no *fouling* reversível quanto irreversível (DONG et al., 2006). Para garantir um floco de boa estrutura, uma dosagem com uma fração levemente acima do ideal é recomendada, porém encontrar uma dosagem ótima para a minimização do *fouling* é uma tarefa mais complexa (HUANG; SCHWAB; JACANGELO, 2009b).

2.5.2 Aplicação de ar no controle do *fouling*

A performance operacional de um sistema utilizando membranas trabalhando com líquidos utilizando membranas é influenciado diretamente pelos efeitos da polarização do concentrado e os efeitos do *fouling* que se segue. Promover a turbulência na região onde estes efeitos são mais expressivos é uma estratégia bastante utilizada. Em sistemas submersos, a utilização de ar é a principal técnica utilizada para reduzir os efeitos de *fouling*.(TIAN et al., 2010)

A primeira utilização de um gás em processos de separação com membranas foi sugerida em 1988, quando metano era injetado em um digestor anaeróbio que possuía um sistema de microfiltração com membranas cerâmicas. No trabalho, ficou evidente as melhorias promovidas no fluxo de permeado, com uma reduzida utilização de energia (IMASAKA et al., 1989). A partir de então, os sistemas de injeção de ar começaram a se estender para outras aplicações.

Quando ar é injetado em um líquido estacionário, como em um tanque com membranas submersas, bolhas são formadas e tendem a subir devido ao efeito do empuxo a que elas são submetidas. O movimento da bolha gera um fluxo secundário de líquido no vórtice que é formado, o qual é de interesse particular, pois podem ser utilizados como promotores de turbulência, de acordo com o tamanho e o fluxo, e, desta forma, amenizar os efeitos da incrustação.

Diversas formas de minimizar a deposição do soluto sobre a membrana vêm sendo testadas, conforme descrito anteriormente. O ar é uma alternativa simples, pois consiste na injeção de ar na região inferior das membranas submersas, e na medida em que as bolhas sobem no meio, elas perturbam as regiões próximas da membrana, fazendo com que o material depositado nas regiões próximas às paredes da membrana seja removido. Este processo pode ser contínuo, intermitente ou somente durante a retrolavagem. A aplicação de bolhas de ar para alternar o perfil hidrodinâmico próximo às membranas tem se mostrado uma alternativa viável (DE SOUZA; BASU, 2013), (HUANG; SCHWAB; JACANGELO, 2009b).

Os estudos dos efeitos do ar como agente auxiliar na ultrafiltração são mais numerosos em aplicações de biorreatores para tratamento de efluentes, pois nesta aplicação o ar tem as funções de fornecer oxigênio, movimentar a massa de microrganismos e aliviar os efeitos do *fouling* (CADORE, 2015). Porém vem crescendo o interesse pela aplicação contínua de ar em UF para tratamento de água potável devido ao menor consumo de energia, pois as pressões empregadas são menores em membranas submersas e as respostas do ar no controle do *fouling* têm sido promissoras (ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006).

A aeração contínua é mais eficiente na redução do *fouling* quando comparada à aeração intermitente, porém maiores são as demandas energéticas, e um estudo mais aprofundado é necessário para encontrar os pontos ótimos de aeração (TIAN et al., 2010) .

O tamanho da bolha utilizada é um importante parâmetro a ser observado em membranas submersas, e depende da maneira que o gás é inserido, o tipo de aspessor e da vazão de ar. Dependendo do tamanho da bolha, ela tende a ter diferentes formatos, e isto influencia as características hidrodinâmicas do fluido ao seu redor. Tendo o tamanho da bolha, é possível inferir seu formato e algumas características. Na Tabela 2.2 é possível encontrar as diferentes classificações das bolhas de acordo com o seu tamanho.

Tabela 2.2 Classificações das bolhas de acordo com seu tamanho (CUI; CHANG; FANE, 2003)

Diâmetro da Bolha	Formato	Características
Menor que 1 mm	Esférico	Pode ser tratada como um sólido com densidade muito baixa. Se eleva em um caminho reto até a superfície do líquido.
Entre 1,5 a 15 mm	Elipsoidal	Seu formato se alterna durante a subida e seu trajeto é irregular. Cria vórtices nas regiões próximas.
Superior a 15 mm	Tampa esférica	Sobe de forma irregular, criando vórtices com um raio de movimentação de até 4,5 vezes superior à dimensão da bolha.

Para membranas submersas, bolhas elipsoidais com diâmetro entre 2 a 5 mm são as mais recomendadas entre fabricantes de sistemas que utilizam membranas submersas para tratamento de água (CUI; CHANG; FANE, 2003). Adicionalmente, em um estudo realizado por (TIAN et al., 2010) testando diferentes tamanhos de bolhas para um sistema de UF de água superficial, as menores bolhas dentre as testadas (3,5 mm) apresentaram menor elevação da TMP. Com um maior número de bolhas para uma mesma vazão de ar, os autores obtiveram um maior cisalhamento na superfície das membranas, ocasionando a redução dos efeitos de *fouling*.

A aeração aplicada em membranas submersas para o tratamento de água potável influencia diretamente na formação dos flocos oriundos da coagulação. Quando o tanque das membranas submersas recebe água bruta, é necessário que o agente coagulante se misture com a água de forma vigorosa, e a aeração promove o movimento necessário e facilitando a formação do floco (YU et al., 2013).

A fluxo de ar aplicada nos sistemas de UF submersa para tratamento de água potável é apresentada em unidades de volume pela área de membrana e pelo tempo. A

unidade de medida é em m^3 (ar injetado). m^{-2} (área de membrana) $\cdot \text{h}^{-1}$. Este parâmetro ainda é divergente para diversos autores. Enquanto para os trabalhos de Tian et al. (2010) e de Sousa e Basu (2013) as taxas de aeração ficaram na ordem de $5 - 7,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, para Yu (2013) os valores ótimos ficaram na ordem de $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

2.6 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

Neste capítulo foram apresentados os embasamentos teóricos e uma revisão da bibliografia atinente aos processos de separação por membranas, utilização de taninos, tratamento de água e aos processos combinados de UF com coagulação/floculação.

Os estudos recentes apontam que a separação por membranas vem sendo cada vez mais empregada em plantas de tratamento de água, devido às diversas vantagens já expostas previamente. No entanto, a sua aplicação necessita de um maior controle das incrustações que acabam elevando o custo operacional e em alguns casos ainda inviabilizam estas aplicações. Os coagulantes e os processos combinados são uma importante forma de reduzir estes efeitos, e a maioria dos estudos concentram suas atenções nas aplicações dos coagulantes inorgânicos, por serem mais difundidos e já amplamente utilizados nas plantas de tratamento de água. A busca por alternativas aos sais de alumínio, devido às recentes preocupações quanto a sua toxicidade, tem colocado em foco os coagulantes orgânicos de origem natural, como a *Acacia maerensii* e *Moringa olifera*. Por esses serem extraídos de madeiras de reflorestamento, o apelo pela sustentabilidade dos processos também é atendido.

Foi possível identificar nesta revisão que são incipientes os estudos que tratam das relações decorrentes da utilização de coagulantes originados de taninos em processos de separação com membranas. O foco dos experimentos descritos a seguir é então comparar a operação de uma ultrafiltração que utiliza um coagulante inorgânico em água bruta, matéria relativamente bem conhecida, com a operação utilizando um coagulante orgânico, de forma a compreender melhor estes efeitos.

No capítulo seguinte serão apresentados os métodos e os materiais utilizados na caracterização e na condução dos experimentos.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados na execução dos experimentos, que se dividiram em duas fases distintas: a primeira visou determinar as principais características das membranas utilizadas com um sistema em escala de bancada, e a segunda teve como objetivo a obtenção do desempenho destas membranas no tratamento de água bruta com os diferentes coagulantes.

3.1 Materiais Utilizados

Abaixo segue uma lista dos materiais utilizados neste trabalho. Os sistemas mais complexos serão citados na lista e detalhados de forma mais detalhada adiante.

Item	Modelo/Descrição/Fabricante
Membranas de ultrafiltração	UF PAM Membranas Seletivas (modelo único)
Polietileno Glicol com massa molar de 6, 10, 15, 20 e 35 kDa	Merck
Dextrana de 40 e 70 kDa	Sigma Aldrich
Metalizador em ouro	Balzers SCD 250
Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	Jeol JSM 5800
Analizador de TOC	TOC-L Shimadzu
Turbidímetro	AP-200 da marca Policontrol
pHmetro	Digimed DM 20
Condutivímetro	Digimed DM 31
Metabissulfito de Sódio P.A.	Dellaware Química LTDA
Resina Epóxi	Araldite Profissional 24h
Máquina Fotográfica	Canon iOs Rebel T1i
Coagulante tanino	Tanfloc SG da empresa Tannac
Hipoclorito de Sódio, 12%	Delaware Química
Cloreto de Polialumínio (PAC)	Faxion Química
Análises do Anexo X da Portaria 2914	Laboratório Alac – Eurofins

3.2 Testes de Bancada

Na bancada do Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da UFRGS, foram desenvolvidos módulos com as membranas e estas foram utilizadas para ensaios de

caracterização. Esta etapa foi realizada a fim de comparar os parâmetros obtidos em laboratório com os parâmetros informados pelo fabricante e, também, para realizar um levantamento de informações adicionais igualmente importantes na execução dos testes na escala piloto. As membranas utilizadas foram de fibra oca, fornecidas pela Pam Membranas Seletivas, empresa com sede no Rio de Janeiro, Brasil. A Tabela 3.1 apresenta as características da membrana de fibra oca fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.1 Características das Membranas de ultrafiltração de Fibra Oca da PAM Membranas Seletivas

Tipo de Membrana	Ultrafiltração (UF)
Material de composição da membrana	Poliétersulfona
Formato da membrana	Fibra oca
Camada seletiva	Externa
Massa Molar de Corte (kDa)	50
Diâmetro externo da fibra (mm)	0,65 – 0,70
Faixa de pH	4 – 8
Rejeição (%)	99,98

Os testes e ensaios realizados compreenderam a análise da permeabilidade hidráulica, massa molar de corte e microscopia eletrônica de varredura.

Para a realização dos testes em escala bancada, o modelo de permeação escolhido foi o *cross-flow*. Este modo se caracteriza pela constante passagem de água pelo lado externo das fibras de membranas, sendo que o permeado é recolhido pela mangueira de permeado quando se deseja retirar uma amostra. O excesso de alimentação é retornado ao tanque de alimentação, que funciona em recirculação. Este sistema é ideal para caracterização de fibras ocas, pois permite que vários parâmetros de processo, como a vazão de alimentação e a pressão, possam ser ajustados de forma independente. O sistema é de recirculação total, com todas as correntes retornando ao tanque de água de alimentação

para que o sistema possa operar de forma contínua até que os parâmetros se estabilizem. O esquema da unidade de bancada é ilustrado na Figura 3.1 e a fotografia do sistema é mostrada na Figura 3.2.

Figura 3.1 Esquema da unidade de bancada para caracterização das membranas. 1 – tanque de alimentação encamisado; 2 – bomba; 3 – módulo de ultrafiltração; V1 - válvula manual para controle de vazão de alimentação do módulo; V2 – válvula manual para controle de pressão do módulo; M1 e M2 – manômetros.

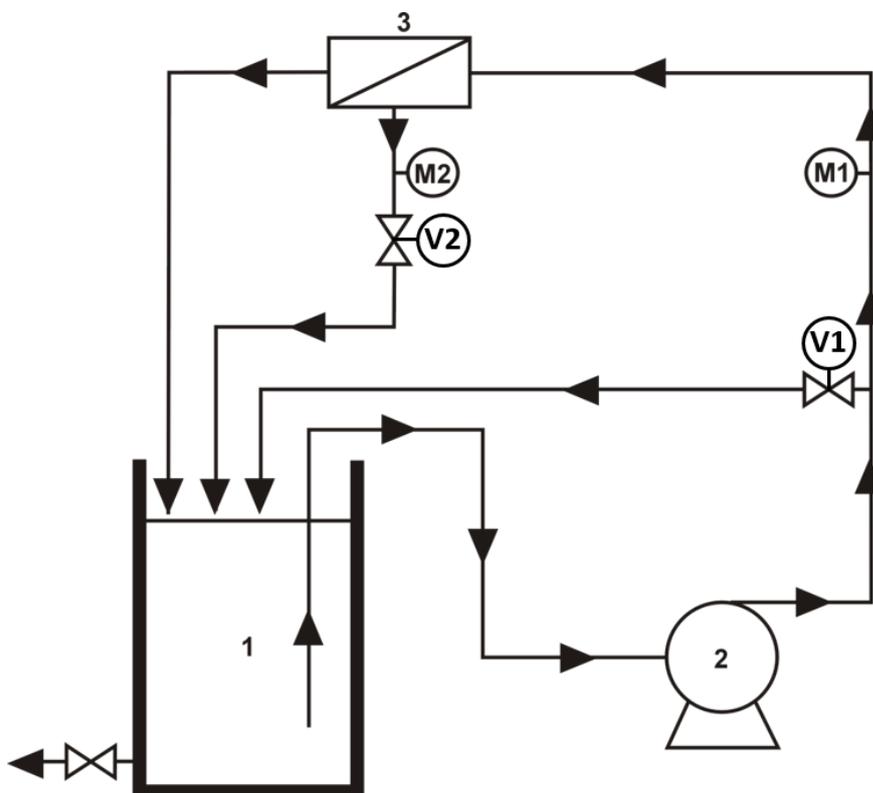


Figura 3.2 Fotografia do sistema de bancada utilizado para caracterização das membranas.



3.2.1 Fluxo de Permeado e Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica (L_p) é um parâmetro que avalia a vazão de água que passa em uma determinada área de membrana, em diferentes pressões. Conhecendo a vazão e a área de membrana do módulo, para cada diferencial de pressão aplicada, é possível determinar o fluxo hidráulico J das membranas utilizadas em diferentes pressões, através da Equação 3.1.

$$J = \frac{Q}{A}$$

Equação 3.1

Onde:

Q é a vazão de água obtida em cada experimento, em $L.h^{-1}$

A é a área de permeação, em m^2 .

A pressão transmembrana é medida com a diferença entre a média das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão do permeado, que neste experimento foi sempre a pressão atmosférica.

Os testes de permeação foram realizados com água destilada e iniciaram com a etapa de compactação da membrana. A compactação é um procedimento obrigatório e tem por objetivo expulsar qualquer vestígio de solvente utilizado no processo de confecção e minimizar alterações na estrutura das membranas durante os testes de permeabilidade. A compactação foi realizada com água destilada na pressão de 3,5 bar. Experimentalmente foram realizadas medidas de fluxo de permeado em diferentes pressões de alimentação.

Os experimentos de permeabilidade hidráulica foram conduzidos seguindo o seguinte protocolo:

1 - o tanque 1 foi preenchido com água destilada;

2 - as válvulas V1 e V2 foram abertas;

3 – a bomba foi ligada e o banho termostático foi configurado na temperatura de 30 °C

4 – a válvula V1 foi fechada, e a válvula V2 foi fechada até atingir a pressão desejada, nos manômetros M1 e M2;

5 – a vazão de permeado foi coletada em uma proveta de 250 ml, com o tempo cronometrado.

As pressões utilizadas foram de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 bar. A partir da curva de vazão de permeado versus pressão transmembrana obtida dos pontos experimentais foi determinada a permeabilidade hidráulica L_p .

3.2.2 Massa molar de corte

A massa molar de corte (MMC) é definida como o tamanho médio de partícula que possui uma rejeição superior a 95% pela membrana. Este coeficiente de retenção “R” de uma membrana para um dado soluto é definido pela Equação 3.2 (MULDER, 1996).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde C_p e C_0 representam a concentração do soluto no permeado e na alimentação, respectivamente. Por este motivo, as membranas de UF são caracterizadas através da chamada curva de corte, que relaciona o coeficiente de retenção em função da massa molar do soluto. Experimentalmente são preparadas soluções contendo solutos com massas molares conhecidas que são recirculadas no sistema de UF, e então se determina a retenção de cada solução para se chegar à MMC.

Soluções em água destilada a 1% em massa de soluto, foram preparadas e recirculadas no sistema a 1 bar de pressão, condições que ajudam a minimizar o fenômeno de polarização por concentração e a formação de incrustações causadas pelos solutos. Antes de recircular cada uma das soluções no sistema de UF, o volume morto foi retirado do sistema. A massa de soluto presente no permeado e no concentrado foi determinada através da análise de carbono orgânico total. Com os resultados foram determinadas, utilizando a equação 3.2, as percentagens de retenção da membrana para cada solução, construída a curva de retenção em função da massa molar e determinada a MMC da membrana.

Para a obtenção da MMC, foram realizadas as etapas listadas a seguir:

1 – dois litros da solução com o soluto conhecido foi preparada, com concentração de 1% em massa;

2 - as válvulas V1 e V2 foram abertas;

3 – a bomba foi ligada e o banho termostático foi configurado na temperatura de 30 °C

4 – a válvula V1 foi fechada, e a válvula V2 foi fechada até atingir a pressão desejada, nos manômetros M1 e M2;

5 – aguardou-se a estabilização da unidade por 15 minutos;

6 – amostras de permeado e concentrado foram coletadas, em duplicata.

As amostras foram então conservadas em refrigeração e levadas para análise de TOC.

3.2.3 Morfologia

A morfologia é um importante parâmetro que traz informações relativas à superfície da membrana, a sua seção transversal. Com as imagens é possível destacar se há alguma falha na estrutura ou até mesmo se as camadas internas possuem as características que conferem resistência permitindo a permeação. A espessura da camada seletiva também pode ser estimada.

Para verificação da morfologia, as membranas de fibra oca foram previamente quebradas em nitrogênio líquido, colocadas em suportes metálicos, e levadas ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, onde foram metalizadas com ouro no metalizador, para posteriormente serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.3 Testes na unidade piloto

A unidade piloto utilizada foi projetada para testes em membranas submersas verticais, com agitação por borbulhamento controlado. Esta unidade foi originalmente projetada para a tese de doutorado de (KIPPER, 2009). A unidade trabalha de forma automática, controlada por um controlador lógico programável (CLP). A interface homem-máquina é realizada por um computador conectado ao CLP, de onde é registrado o histórico com os principais parâmetros necessários. Os módulos para os ensaios foram construídos seguindo as dimensões apropriadas para o bom desempenho do equipamento, com aproximadamente 40 cm de comprimento (KIPPER, 2009). A Figura 3.3 mostra uma fotografia da unidade piloto e a Figura 3.4 apresenta um diagrama esquemático da mesma.

Figura 3.3 Foto da unidade piloto com a identificação dos principais equipamentos e tanques

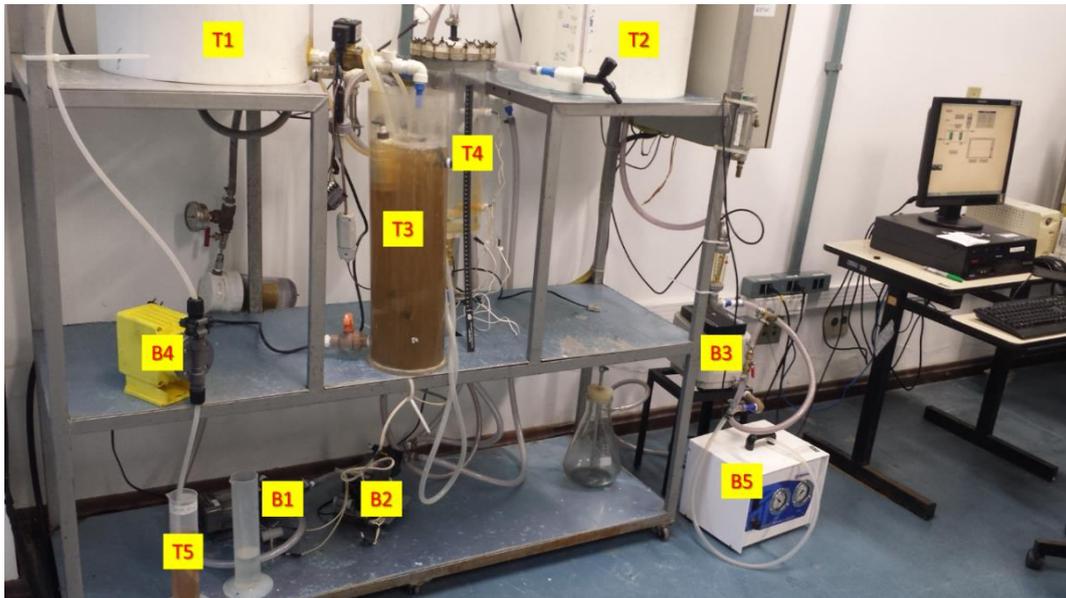
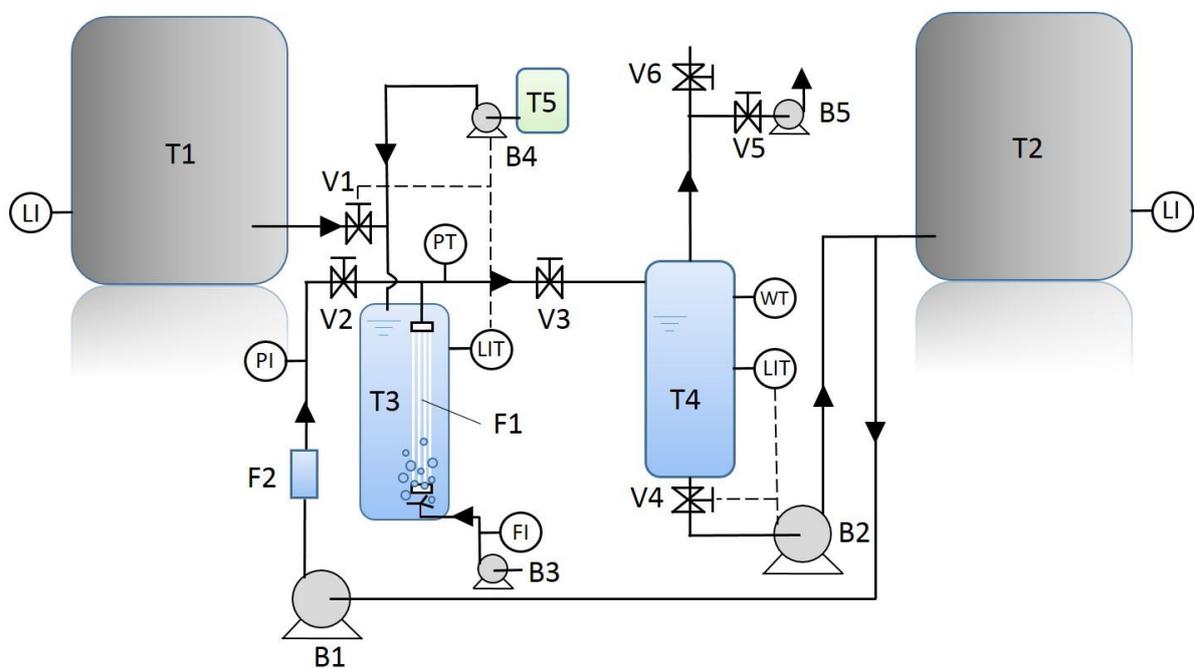


Figura 3.4 Ilustração esquemática da unidade piloto



Os equipamentos presentes na unidade piloto são os seguintes:

- dois tanques (T1 e T2) de PVC com capacidade de 50 L cada um, sendo que o T1 de água bruta e T2 de permeado.
- dois tanques de acrílico (T3 e T4), fabricados pela BRASCRIIL, com capacidades de 8 e 4,5 L, respectivamente; T3 é tanque onde ficam as membranas, T4 é o tanque de armazenagem de permeado temporário.
- cinco válvulas solenoide (V1, V2, V3, V5 e V6) da marca PARKER, sendo uma normalmente aberta (V5) e as demais normalmente fechadas;
- uma válvula solenoide da VALSUL (V4) normalmente fechada, instalada abaixo do tanque T4 e utilizada para esvaziamento do respectivo tanque;
- duas bombas centrífugas (B1 e B2), fabricadas pela IEC, construídas em PVC, com pressão máxima de operação de 4 bar e vazão máxima de 0,5 L.s⁻¹;
- uma bomba de vácuo da TECNAL (B3), trabalhando em uma faixa de vácuo de 200 a 1000 mbar;
- um rotâmetro com flutuador da marca Blue White Industries 0-4 LPM;
- um aerador marca THOMAS, com capacidade de até 90 litros min⁻¹;
- uma bomba dosadora marca Grundfos (B4), modelo DM-E com até 2,5 L.h⁻¹;
- uma célula de carga da LIBRACOM (WIT) acoplada ao tanque T4, com capacidade máxima de 15 kg, utilizada para medir a massa de permeado coletada ao longo do tempo;
- um medidor de pressão absoluta, modelo K1, fabricado pela ASHCROFT (PT), com faixa de medida de 0 a 1000 mbar, com saída analógica de 4 a 20 mA, utilizado para determinar a pressão transmembrana;
- controlador lógico programável (PLC), fabricado pela BCM Automação, modelo GP3011/FFR, com módulo GP3ESH-RI, que apresenta 8 entradas analógicas de 12 bits, 4 saídas analógicas de 8 bits, 8 entradas digitais e 6 saídas digitais a relé;
- software ELIPSE SCADA, programado para a unidade piloto.

A aeração é realizada de forma contínua e independente do software Elipse Scada. A vazão de ar é ajustada através de uma válvula, e sua intensidade verificada no rotâmetro localizado à frente do soprador. O sistema de injeção de ar é realizado por um aerador

construído com pedras sabão, montadas com resina epóxi de forma a constituir uma distribuição uniforme de ar na base do módulo de membranas fibras ocas.

A injeção do agente coagulante é realizada por uma bomba dosadora com o ponto de dosagem localizado no ponto de abastecimento do tanque T3. A bomba B4 possui ajuste de vazão que varia entre 2 mL min^{-1} a 150 mL min^{-1} . O ajuste era obtido através de seu controle proporcional manual, conforme mostrado na Figura 3.5.

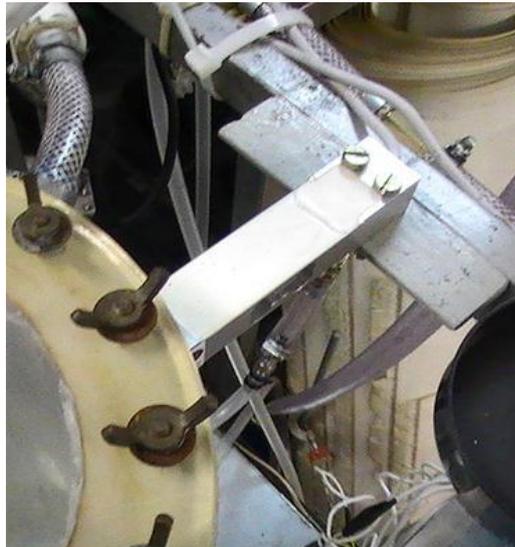
Figura 3.5 Detalhe do ajuste de vazão da bomba B4



Após o ajuste, a vazão de injeção de coagulante foi medida pelo método de cubagem, utilizando uma proveta de 20 mL graduada com medição de tempo utilizando relógio com cronômetro.

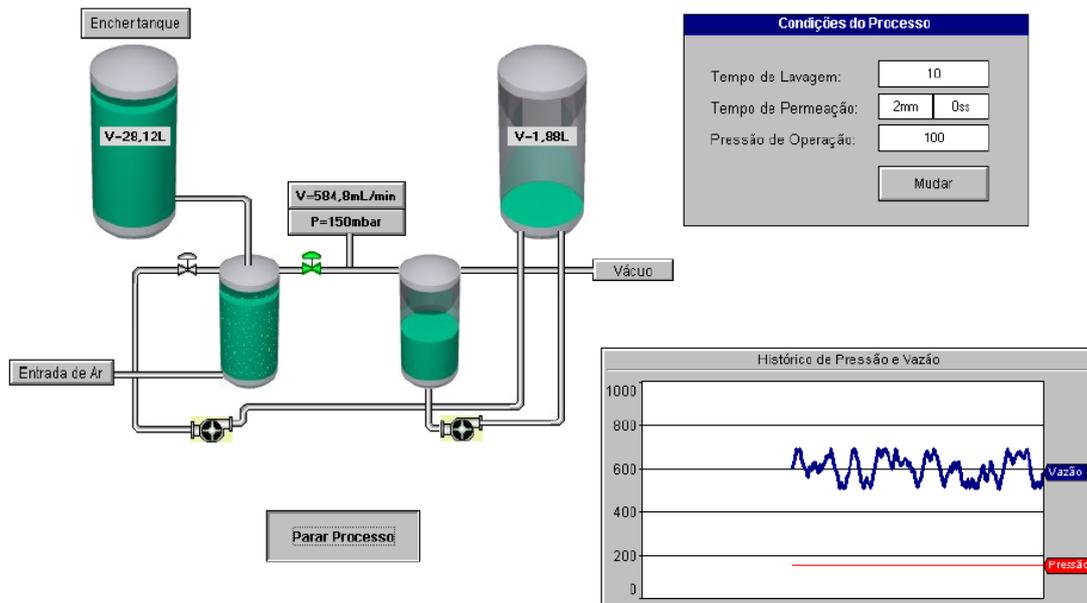
A medida de vazão do processo foi realizada a partir de uma célula de carga fixada ao tanque de coleta de permeado, que pode ser visualizada na Figura 3.6. A célula de carga é um dispositivo que determina a massa a partir da deformação do material do dispositivo. Essa deformação é convertida em um sinal elétrico de 4 a 20 mA, sendo este sinal enviado à interface gráfica que então o converte para massa. A célula de carga utilizada possui uma capacidade máxima de 15 kg.

Figura 3.6 Detalhe da célula de carga que sustenta o tanque de permeado



A unidade piloto possui uma lógica de manutenção e 2 lógicas de controle principais: operação e ensaio de permeabilidade. A Figura 3.7 mostra a imagem da tela do *software* Elipse SCADA com as opções de ajuste e registro histórico.

Figura 3.7 Imagem da tela do *software* Elipse SCADA com as opções de ajuste e registro do histórico.



Esta interface foi editada utilizando o *software* Elipse SCADA e permite a operação do sistema em três modos distintos:

Modo 1 – **Operação** - neste modo, é possível realizar o processo de maneira contínua, sendo possível alterar os intervalos de permeação e retrolavagem, assim como a pressão de operação desejada para o processo;

Modo 2 – **Permeação** - este modo é utilizado para determinar o perfil operacional da membrana, a partir da modificação dos limites de operação (pressão inicial e final), passo de operação (tempo que permanece em determinada pressão) e degrau de operação (incremento dado na pressão a cada passo);

Modo 3 – **Manutenção** - através do painel de equipamentos é possível ligar/desligar bombas e abrir/fechar válvulas. Serve para testes na planta, verificação de estanqueidade e ajustes.

3.3.1 Modo de operação

No modo de operação, a unidade é controlada da seguinte forma: o nível de água bruta no tanque T3 é reduzido conforme a água vai permeando na membrana nele localizada. Neste tanque uma válvula de controle de nível, que aciona uma válvula local que o abastece com água bruta do tanque T1 de alimentação. O vácuo no tanque T4 é continuamente monitorado e controlado com a abertura e fechamento da válvula V5, que habilita ou não a sucção do vácuo. Quando a pressão em T4 está abaixo do valor determinado, a válvula V5 se fecha. Caso contrário ela abre, ficando a pressão variando em torno do valor determinado. Quando o tanque T4 está cheio, a bomba B2 transfere o permeado para o T2, de acúmulo de permeado. No momento da retrolavagem das membranas, a bomba B1 é acionada e a válvula V2 abre e a válvula V3 fecha, para possibilitar o fluxo de água no interior das fibras. A relação entre o tempo de operação para a retrolavagem é determinada na interface do programa SCADA.

3.3.2 Modo de Permeação

Neste modo, são determinadas as rampas de pressão e o tempo de cada rampa na interface Elipse Scada. Ao se partir o processo, a válvula V5 se abre até que a pressão no interior do tanque T4 (e no interior das membranas) atinja a pressão mais baixa que foi escolhida pelo operador. E daí em diante ela vai abrindo e fechando nos intervalos de tempo

ajustados, de modo a construir um gráfico em formato de escada, medindo continuamente a vazão em cada etapa. Este processo é importante para comparar o estado de *fouling* da membrana durante cada experimento e determinar a necessidade ou não de limpeza química ou a troca dos módulos.

3.3.3 Confeção dos módulos da unidade piloto

As características das membranas estão na Tabela 3.1 e os módulos foram integralmente construídos no LASEM.

No momento do recebimento do fabricante, as membranas foram armazenadas em uma solução de metabissulfito de sódio 1000 ppm, com o objetivo de manter as fibras úmidas e evitar a proliferação de microrganismos na sua superfície, já que o meio poroso de sua região externa, caso esteja exposta sem um agente controlador é muito propensa a estes efeitos adversos. Na montagem dos módulos, as membranas foram selecionadas ao acaso, na quantidade necessária, e secas logo antes do início da montagem.

Os materiais utilizados para a fabricação de um módulo são os seguintes:

- um tampão de PVC de 1 ¼ “;
- uma redução de PVC de 1 ¼ “ para 1”;
- uma tela plástica de 16 Mesh;
- 80 g de resina epóxi da marca Araldite Profissional;
- 58-60 fibras de membranas de UF, com 45 cm de comprimento cada;
- 2 garras e 1 haste para sustentação durante a montagem;
- 1 cabo de 350x10 mm rígido de plástico;
- adesivo e filme “veda rosca” de teflon®.

As fibras secas foram colocadas em uma tela plástica, de forma a permitir a distribuição uniforme das mesmas. Um cabo rígido com o tamanho do módulo final é disposto no centro desta tela de suporte, e tem como função a estabilidade do conjunto após a operação de operação.

Após esta etapa, o tampão de PVC foi preso na haste e as extremidades das fibras foram colocadas no interior do tampão, em conjunto com o cabo rígido. Após certificar que todas as fibras se encontravam abaixo da borda do tampão a resina epóxi foi preparada e depositada no tampão, ficando alguns milímetros abaixo da borda. O conjunto ficou em repouso por 24 horas, e então foi é-preparada a segunda extremidade do módulo.

O conjunto foi virado em 180 graus na vertical, com a resina já curada. A outra extremidade das membranas passou pelo interior da redução de PVC de $1\frac{1}{4}$ -1 ". Uma bolsa de adesivo foi construída e colada na região inferior da peça de redução, para armazenar a resina no período da cura. Após certificar que todas as membranas estavam cruzando pela borda da redução de PVC, a resina epóxi foi adicionada, até preencher o conjunto "bolsa de adesivo + redução", conforme a Figura 3.8.

Figura 3.8 Injeção de resina epóxi no conjunto da bolsa de adesivo + redução de PVC.



O conjunto ficou em repouso mais 24 horas para a cura da resina, que então foi quebrada na borda da redução de PVC. Este procedimento teve por objetivo retirar a resina fazendo com que as membranas não se compactem na região de sucção e o conjunto fique inteiramente vedado.

Com o módulo pronto, a extensão das membranas é medida utilizando uma régua graduada, e a área de permeação é obtida através da Equação 3.3.

$$A_p = \frac{n \cdot \pi d_0^2 \cdot d}{4} \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo:

A_p : Área de permeação do módulo, em m²;

n: o número de fibras por módulo;

d_0 : diâmetro de cada fibra, em m;

d: comprimento médio das fibras do módulo, em m.

Com um comprimento médio de $2,35 \times 10^{-1}$ m para os dois módulos, e o diâmetro externo considerado de $7,5 \times 10^{-4}$ m, extraído dos dados do fabricante de acordo com a Tabela 3.1 considerando 60 fibras por módulo, obteve-se uma área de permeação de $3,3 \times 10^{-2}$ m² para cada módulo.

3.3.4 Calibração da célula de carga

A unidade piloto foi utilizada para a realização de outros estudos prévios e, portanto, e a célula de carga pode ter perdido a precisão de acordo com a sua utilização e, também, devido a longos períodos de parada, visto que ela ainda foi submetida a uma mudança de local físico. Para minimizar estes efeitos foi realizada uma aferição para gerar um fator de multiplicação que possa ser utilizado em todas as medições.

Para este procedimento, foi utilizado um balão volumétrico de 1 litro. O tanque T4 foi é-aberto na conexão hidráulica de forma a permitir o seu abastecimento. Com o *software* operando, a leitura do peso da célula de carga começou a ser gravada uma vez a cada segundo. Neste momento foi é-adicionado um litro de água e a leitura foi é-estabilizada por 2 minutos. A massa de água adicionada foi calculada de acordo com a Equação 4.1.

$$M = V \times d \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

M: Massa de água adicionada, em g;

V: Volume de água adicionada, em mL;

d_a : Massa específica da água a 25°C, em g.mL⁻¹.

Com a média das leituras realizadas, foi obtida a relação entre a massa de água adicionada e o volume convertido pelo sensor.

3.3.5 Teste de jarros

As amostras de água para os testes no sistema piloto foram coletadas do Lago Guaíba em momentos distintos, e como ela apresenta variações das suas características físico-químicas de acordo com o regime de chuvas, em todos os experimentos foi necessário realizar um teste de jarros prévio para definir a dosagem de agente coagulante.

Cinco litros de amostra da água do Lago Guaíba que foram utilizados em cada teste de jarros, foram colocados em 5 frascos béquers de 1 litro cada. As pás de agitação foram introduzidas nos béquers e a solução de coagulante foi preparada separadamente. Dois mililitros de coagulante foram diluídos em 500 ml de água destilada, a fim de formar uma solução 0,4 % (v/v). As concentrações finais nos béquers para a determinação do valor ótimo de coagulante foram definidas utilizando as Equações 4.3 e 4.4.

$$C_j \times V_j = C_d \times V_d \quad \text{Equação 3.5}$$

$$C_j \times 1000 \text{ ml} = 4000 \text{ mg.L}^{-1} \times V_d$$

$$V_d = 0,25 \times C_j \quad \text{Equação 3.6}$$

Sendo:

C_j : concentração desejada de coagulante no jarro, em mg.L⁻¹;

V_j : Volume de amostra no jarro, em mL;

C_d : Concentração da solução de coagulante diluída, em mg.L⁻¹;

V_d : Volume da solução diluída, em mL.

Com os volumes da solução de coagulante escolhidos, foram separados 5 recipientes limpos, na frente de cada béquer de 1 litro de forma a receber o volume de coagulante correspondente. O sistema de Jar test foi ligado na rotação de 140 min⁻¹. Após colocar as soluções de coagulantes nos 5 béquers, aguardou-se 2 minutos nesta rotação para que houvesse a mistura do coagulante com a amostra. Após este período, reduziu-se a rotação para 40 min⁻¹ por 20 minutos, para possibilitar o crescimento dos flocos. Após este período o *Jar test* foi desligado e os flocos foram decantando. O melhor resultado se deu pela observação da cor da amostra após a precipitação dos flocos.

3.3.6 Determinação da vazão de coagulante

A partir da determinação da concentração ótima de coagulante para a floculação da água bruta, se identificou a vazão de coagulante diluída injetada na linha de adição de amostra no tanque T3 pela bomba dosadora B4.

O tanque de coagulante diluído T5 foi preparado com 500 mL de solução de coagulante na concentração de 0,4 %, da mesma forma utilizada na seção anterior.

Para o ajuste da vazão de coagulante no sistema piloto se utilizou a equação abaixo:

$$C_a \times Q_a = C_d \times Q_d \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

C_a : Concentração de coagulante na alimentação do tanque de permeação, em mg.L⁻¹

Q_a : Vazão de alimentação do tanque de permeação, em ml.min⁻¹

Q_d : Vazão de injeção de coagulante diluído, em ml.min⁻¹.

Os valores de Qd e Cd são conhecidos e ajustados na bomba dosadora B4. A vazão que sai do tanque de alimentação T1 varia de acordo com o nível do mesmo, por ele estar aberto sob a gravidade e a coluna de água varia do início ao fim do experimento. Para ter uma representação média deste valor, foram medidas as vazões de alimentação Qa com o

tanque cheio e com o tanque vazio, utilizando o método de cubagem com uma proveta de 500 mL e um cronômetro.

3.3.7 Condições de Operação

Os experimentos mais longos #1 e #2 possuem duração de 1 semana cada, sendo difícil o controle da temperatura em um valor exato, porém no período de todos os experimentos a temperatura do ambiente foi mantida em um patamar entre 20-23°C.

A pressão transmembrana utilizada foi de 0,50 bar. Este valor foi garantido após testes preliminares do sistema comprovarem o bom funcionamento do conjunto formado pela bomba de vácuo B5 e vaso de vácuo T4. A planta foi ajustada automaticamente para permear por 20 minutos e executar uma retrolavagem com pressão de 1,5 bar por 30 segundos, e retornando a permear logo em seguida e executando este ciclo de forma ininterrupta até que o tanque T4 atingisse o nível máximo de permeado. Neste momento a operação foi interrompida e o todo o conteúdo do tanque T4 foi transferido ao tanque de armazenamento de permeado T2.

As amostras de água bruta e permeado para as análises físico-químicas foram retiradas após as 8 primeiras horas de operação em todos os experimentos. Os tempos de cada experimento são descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Tempo de operação de cada experimento e o coagulante utilizado

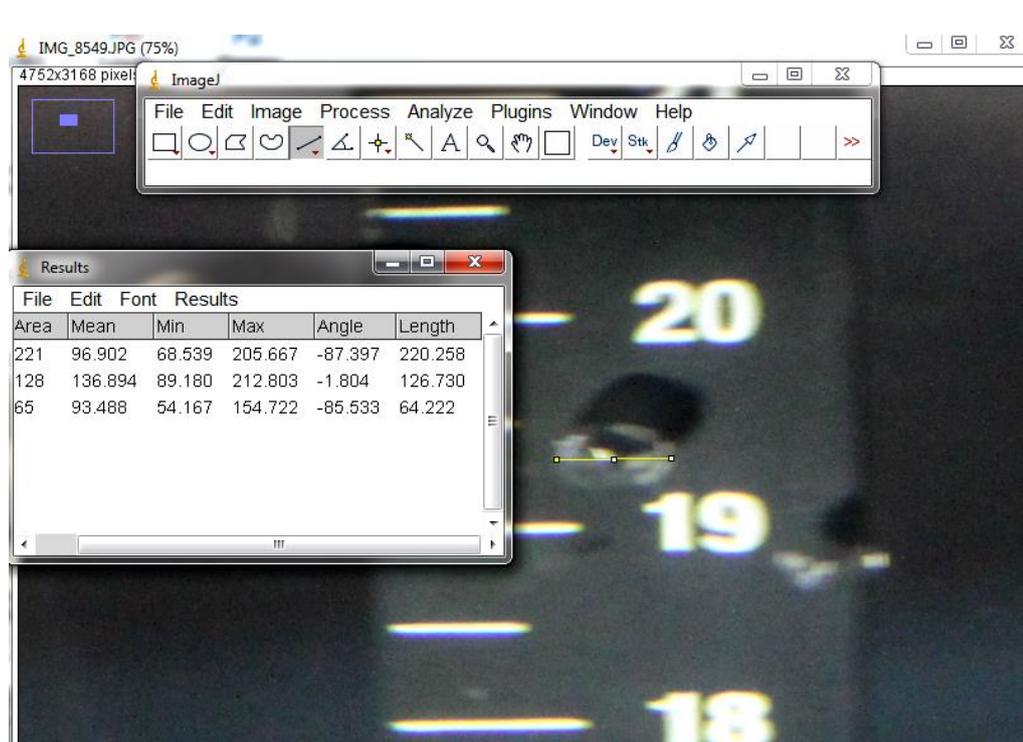
Experimento	Módulo	Tempo de Operação (horas)	Coagulante utilizado
#1	A	140	PAC
#2	A	140	Tanfloc
#3	B	8	-
#4	B	12	PAC
#5	C	10	Tanfloc

3.3.8 Borbulhamento

A vazão de ar para o borbulhamento foi de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, que ocorreu de forma ininterrupta. Com cada módulo possuindo aproximadamente $0,033 \text{ m}^2$ de área de membrana, obtém-se uma relação de $900 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ de vazão de ar por área de membrana submersa. Tanto a vazão de ar como as pressões transmembranas utilizadas são próximas às utilizadas por outros estudos já efetuados com plantas parecidas (YU et al., 2013) (TIAN et al., 2010).

O tanque T3 foi preenchido com água filtrada e o sistema de aeração ligado. O tamanho médio das bolhas foi obtido através de uma seleção fotográfica, onde foram colhidas imagens de 20 bolhas escolhidas aleatoriamente, trabalhando-se com uma vazão de ar em uma solução idêntica à vazão utilizada nos experimentos. As imagens foram analisadas no programa ImageJ 1.49v versão OpenSource. A Figura 3.9 mostra a imagem do programa na realização das medidas dos eixos das bolhas.

Figura 3.9 Imagem da tela do programa na realização das medidas dos eixos das bolhas



Com a régua graduada posicionada imediatamente atrás da bolha, era então realizada uma medida de 10,0 mm, e após era realizada uma medida da menor e da maior seção transversal da bolha. O exemplo da Figura 3.9 mostra a maior seção transversal sendo medida. Em todos os casos, a maior seção transversal é a horizontal, visto a tendência da forma elipsoidal. Com a seção maior e a seção menor, é possível estimar a excentricidade das bolhas, utilizando a Equação 3.4:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde ε é a excentricidade, b é o eixo menor e a é o eixo maior.

A excentricidade 0 indica uma esfera. Valores entre 0 e 1 indicam um elipsoide.

3.3.9 Água bruta

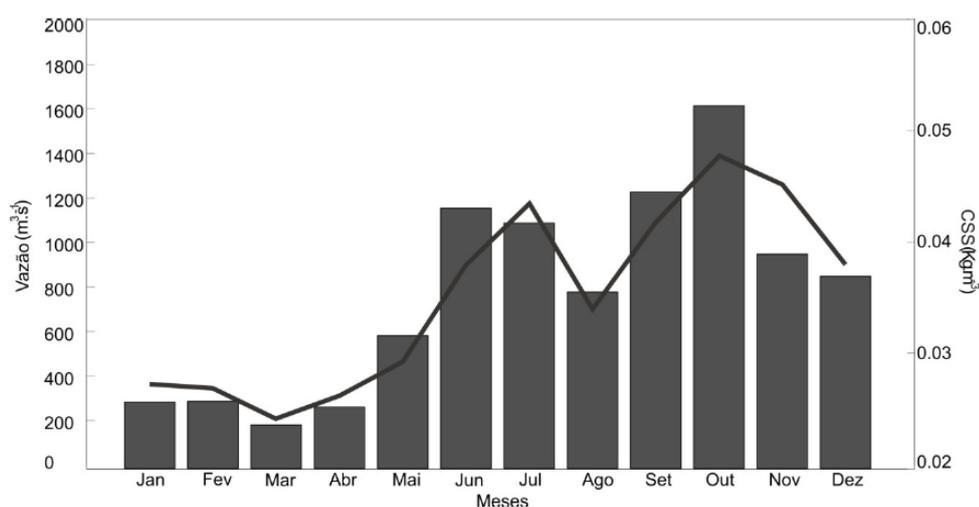
A água utilizada no experimento foi obtida na Estação de Tratamento Moinhos de Vento, na Rua 24 de Outubro, 200 – Porto Alegre. O ponto de captação no rio possui as coordenadas geográficas S 30°00'52,08" O 51°12'54,17", e o endereço da estação elevatória é a rua Voluntários da Pátria, 200 no município de Porto Alegre.

O Lago Guaíba

A Bacia Hidrográfica do lago Guaíba, no baixo curso do Rio Jacuí, é composta por 8 bacias que desembocam no Lago Guaíba, destacando-se as bacias hidrográficas dos Rios Jacuí, Caí, Sinos e Gravataí, sendo estas formadoras da região denominada de Delta do Jacuí, apresentando uma área de 47,18 km². Na Região Hidrográfica da Bacia do Lago Guaíba encontra-se a porção mais densamente povoada do estado do Rio Grande do Sul, que concentra a maior parte das atividades industriais e comerciais. O lago Guaíba, o qual margeia a principal cidade do estado, é um grande receptor de descarga fluvial recebendo em média uma vazão de 1.493 m³.s⁻¹ (TORRES, 2000), sendo um dos mais importantes recursos hídricos do estado, responsável pelo abastecimento de água para a cidade de Porto Alegre e uma via navegável estratégica para o comércio marítimo (NETO, 2011).

A vazão e a turbidez do rio possuem uma variação temporal característica, bem marcada pelas temporadas de chuvas e de secas. De acordo com Neto (2011), que compilou mais de 13000 análises de turbidez fornecidas pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE) nos períodos de 2003 a 2006 e apresentou a relação mostrada na Figura 3.10.

Figura 3.10 Variação média mensal da vazão e da concentração de sedimentos em suspensão no período de 2003 a 2006. As barras representam a vazão e a linha representa a concentração de sedimentos em suspensão (CSS). Adaptado de Neto (2011)



Mesmo que o autor tenha apresentado a relação entre os sedimentos em suspensão, no mesmo trabalho o autor mostrou que a relação turbidez versus sedimentos em suspensão apresentou coeficiente de determinação r^2 igual a 0,98. Por isso, é possível afirmar que na época dos experimentos deste trabalho, que foram realizados entre os meses de setembro e novembro de 2015, a turbidez estava apresentando seus maiores valores quando comparados em uma base anual.

3.3.10 Materiais

Os reagentes utilizados têm por finalidade a coagulação da água bruta e a limpeza dos módulos quando estes apresentam-se incrustados e não são mais passíveis de serem recuperados com retrolavagem ou com limpeza externa.

Os coagulantes utilizados neste experimento são descritos a seguir:

(a) Poli (cloreto de alumínio) (PAC)

O PAC é fornecido na concentração de 38,0 %. O coagulante utilizado neste experimento é o mesmo empregado na estação de tratamento de água do DMAE. O PAC utilizado no experimento foi diluído em água destilada em uma solução de 0,4 % v/v.

(b) Tanino

O tanino coagulante utilizado neste experimento é obtido através da extração dos taninos vegetais da árvore Acácia Negra (*Acacia maerensii*). Esta árvore é muito comum no estado do Rio Grande do Sul. O processo de sintetização deste coagulante é protegido por patente americana de número US 6.478.986 B1, e compreende na extração do tanino da seiva da madeira, e sua polimerização com formaldeído (37 %), cloreto de amônio e ácido clorídrico. O resultado deste processo é um produto marrom escuro viscoso, com aproximadamente 36% de material ativo (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010).

(c) Hipoclorito de sódio

O hipoclorito de sódio foi utilizado como agente de limpeza química, sempre que a permeabilidade sofreu uma queda de 15% no seu valor nominal.

A solução de limpeza química era composta de 500 ppm de hipoclorito de sódio em água destilada.

3.3.11 Métodos de análise Instrumental

As análises de turbidez foram realizadas no turbidímetro do LASEM.

A morfologia das membranas foi analisada por Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

As análises de Taninos residuais foram feitas de acordo com Standard Methods 22nd Edition – Método 5500 Tanins and Lignins, efetuado em Fotômetro Spectroquant NOVA 60, da Merck.

As análises químicas que determinam o padrão organoléptico do Anexo X da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde foram realizadas pelo laboratório certificado Alac-Eurofins. A metodologia das análises realizadas seguiu diferentes normas e são apresentadas na Tabela 3.2, a seguir:

Tabela 3.3 Metodologia empregada nas análises realizadas

1,2-Diclorobenzeno	EPA ¹ 5021A e 8260C	Monoclorobenzeno	EPA 5021A e 8260C
1,4-Diclorobenzeno	EPA 5021A e 8260C	Sódio Total	Standard Methods 22 nd – Método 3120 B
Alumínio	Standard Methods 22 nd – Método 3120 B	Sólidos Totais Dissolvidos	Standard Methods 22 nd – Método 2540 C
Cloretos	EPA 300.1	Sulfatos	EPA 300.1
Cor Aparente	Standard Methods 22 nd – Método 2120 B	Sulfeto de Hidrogênio	Standard Methods 22 nd – Método 4500 D
Dureza Total	Standard Methods 22 nd – Método 2340 C	Tolueno	EPA 5021A e 8260C
Etilbenzeno	EPA 5021A e 8260C	Xilenos	EPA 5021A e 8260C
Ferro Total	Standard Methods 22 nd – Método 3120 B	Zinco Total	Standard Methods 22 nd – Método 3120 B
Gosto e Odor	Análise por Painel Sensorial	Amônia (como NH3)	Standard Methods 22 nd – Método 4500 B
Manganês Total	Standard Methods 22 nd – Método 3120 B	Surfactantes	Standard Methods 22 nd – Método 5540 C

¹ – Environmental Protection Agency

Os ensaios da tabela 3.3 foram realizados no laboratório Eurofins Alac com sede na cidade de Garibaldi/RS.

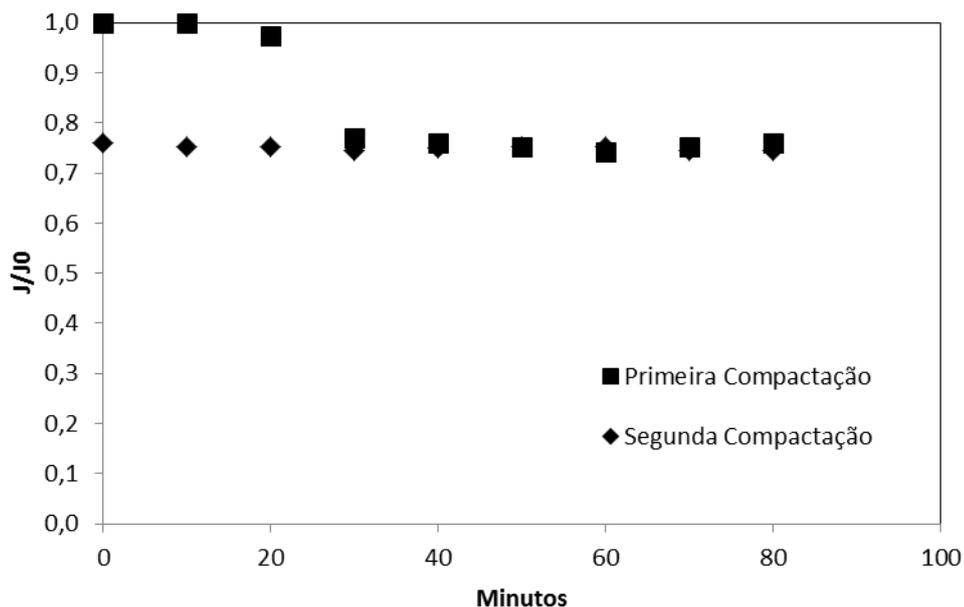
4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a utilização de PAC e tanino como coagulantes em um sistema submerso de UF. A primeira seção apresenta as análises de caracterização da membrana nova, com as análises de MEV, permeabilidade hidráulica e massa molar de corte. Na sequência são apresentadas as análises da água bruta e permeada, em conjunto com os critérios de operação da unidade piloto e as etapas pré-operação. Finalizando o trabalho são apresentadas as permeabilidades ao longo dos experimentos.

4.1 Caracterização das Membranas

4.1.1 Compactação

Com o módulo montado e instalado no sistema conforme mostrado na Figura 3.2, a primeira etapa foi realizar a compactação das membranas. Este processo é importante para remover resíduos do solvente utilizado no processo de fabricação dos feixes de fibra oca e para que a membrana adquira a sua estabilidade estrutural no processo de permeação. O gráfico apresentado na Figura 4.1 mostra a compactação de uma membrana nova. O fluxo normalizado (J/J_0) foi obtido dividindo-se o fluxo instantâneo pelo fluxo inicial, em $L.m^{-2}.h^{-1}$.

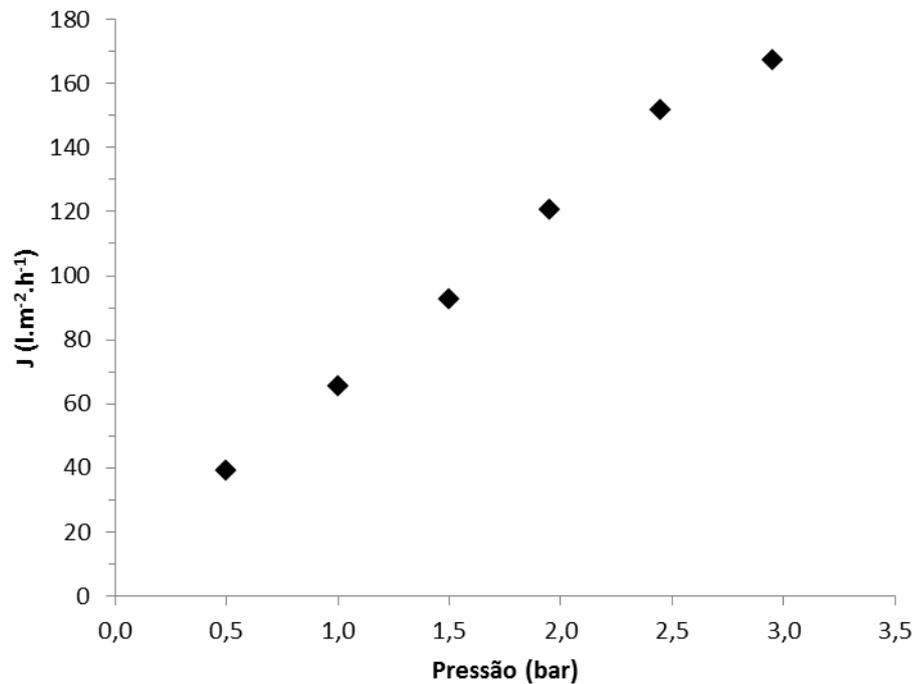
Figura 4.1 Compactação das membranas em bancada.

Como pode ser observado na figura 4.1, a membrana demorou cerca de 30 minutos para atingir sua estabilidade. Na segunda compactação, realizada 24 horas após a primeira, é possível perceber que a membrana permanece compactada. Isto mostra que na primeira compactação a membrana estava apta para a operação. A redução da permeância relativa foi cerca de 75 %

4.1.2 Permeância Hidráulica

Utilizando-se um módulo de bancada com as membranas previamente compactadas, foi determinada a permeância hidráulica, utilizando água destilada, através do gráfico do fluxo instantâneo J versus a pressão de trabalho. A Figura 4.2 mostra os resultados obtidos no experimento.

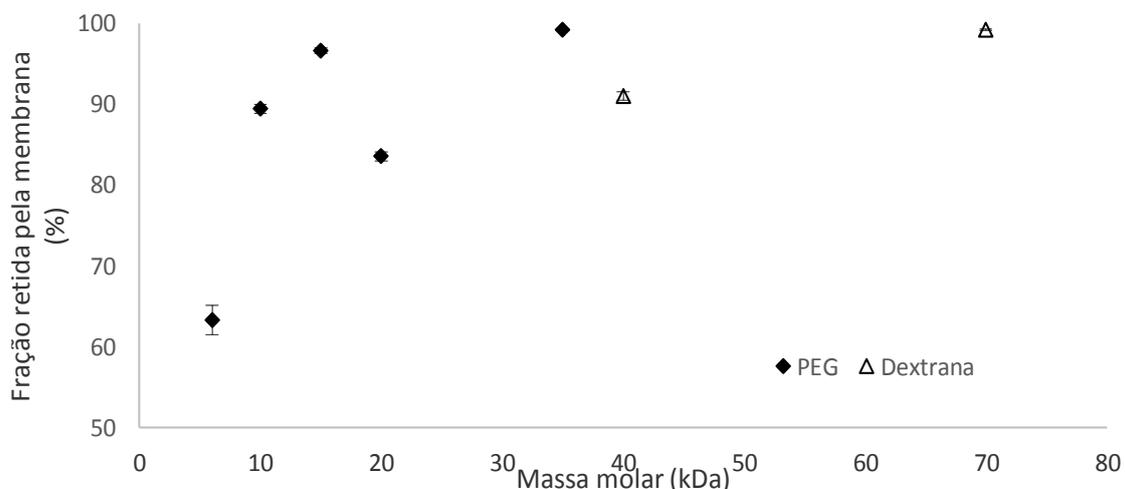
Figura 4.2 Fluxo das membranas utilizadas, com a equação da reta forçada em (0,0) com permeância hidráulica de $60,18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ e coeficiente de determinação $r^2 = 0,9799$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Os valores de permeância hidráulica estão de acordo com o informado pelo fabricante das membranas.

4.1.3 Massa molar de corte

A Figura 4.3, a seguir, mostra os resultados obtidos nos ensaios realizados para a determinação da MMC das membranas utilizadas:

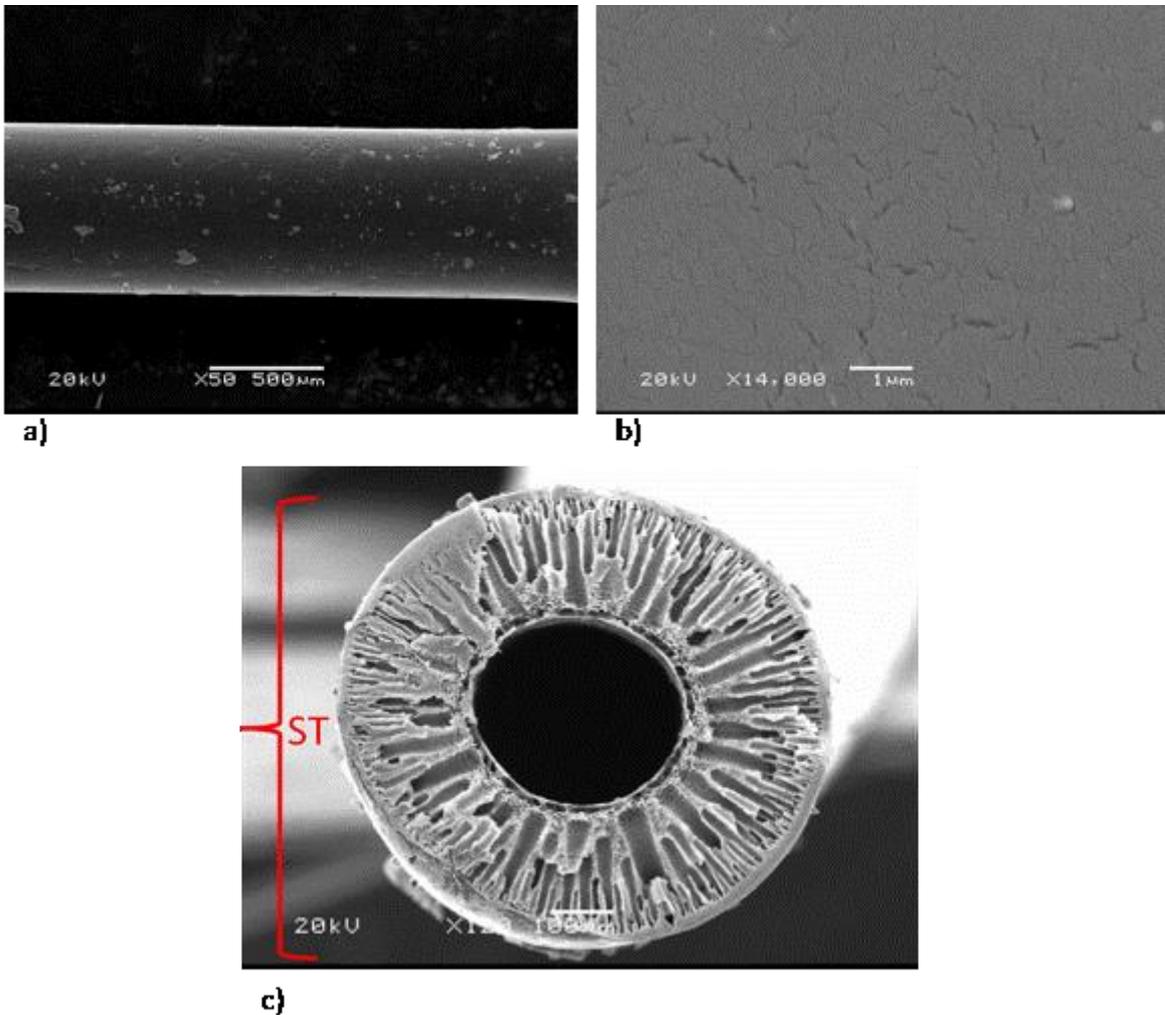
Figura 4.3 Distribuição de retenção para diferentes massas molares

Comparando com a MMC que o fabricante informa de 50 kDa, é possível observar que há um desvio na curva de rejeição para o PEG de massa molar de corte 20 kDa, já que a rejeição apresentada para o polímero com 15 kDa era superior a 95%. Como este comportamento persistiu nos testes realizados, a possível causa seja algum desvio na massa molar do soluto utilizado. A MMC considerada no entanto foi de 50 kDa, que condiz com os resultados do fabricante.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

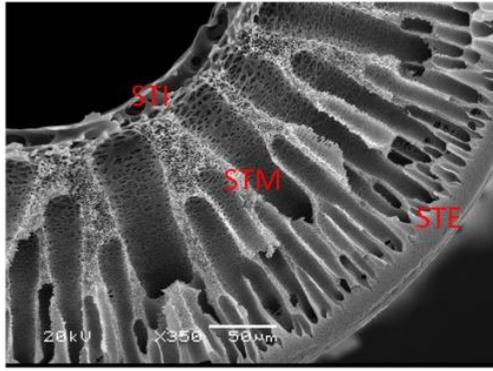
As fotomicrografias mostradas nas Figuras 4.4(a) e 4.4(c) e na Figura 4.4(b) apresentam a superfície das fibras ocas utilizadas, evidenciando o formato cilíndrico das fibras e o padrão de fissuras característico das membranas de ultrafiltração, respectivamente.

Figura 4.4 Fotomicrografias da superfície da membrana de fibra oca: a) superfície externa lateral com aumento de 50x; b) superfície externa lateral com aumento de 14.000x; c) corte transversal com aumento de 120x.

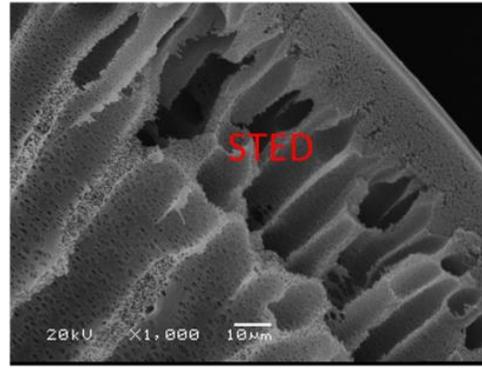


As fotomicrografias da Figura 4.4 mostram a seção transversal da membrana em detalhe. Observa-se a morfologia assimétrica e porosa da fibra oca, onde se distinguem claramente diferenças morfológicas ao longo da seção transversal, sendo possível notar três regiões de características diferentes (a): externa (STE), média (STM) e interna (STI). Em 4.5(b), 4.5(c) e 4.5(d) observa-se a formação de macrovazios na membrana e como eles diminuem nas proximidades da STE. A Figura 4.5(e) mostra a STE com aumento de 3000x. Observa-se nesta figura a camada seletiva com espessura aproximada de 2,5 μm, uma camada mais densa próxima à camada seletiva e a formação de macrovazios em direção a STM.

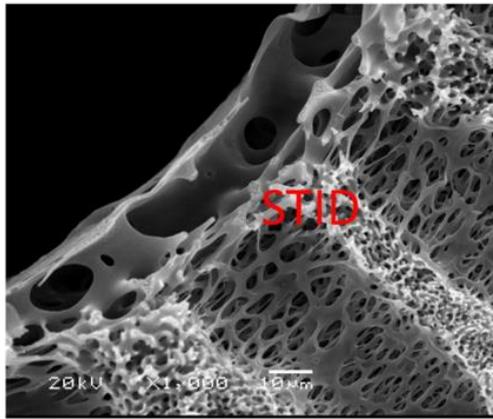
Figura 4.5 Fotomicrografias da seção transversal da membrana de fibra oca. a) seção transversal (ST) ilustrando as regiões interna (STI), média (STM) e externa (STE), b) STE, c) STI, d) STM e e) STE com aumento de 3000 x.



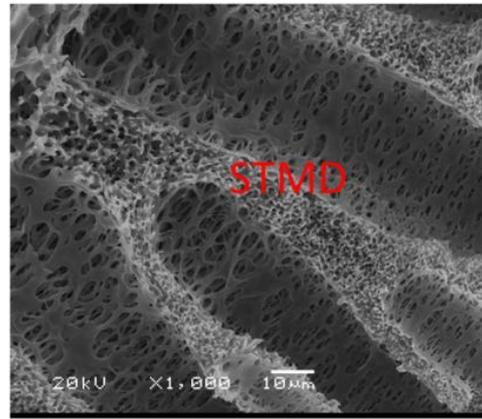
a)



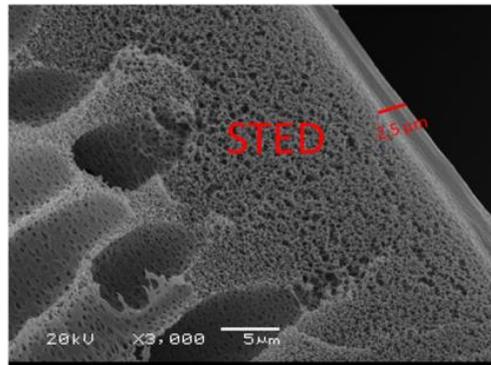
b)



c)



d)



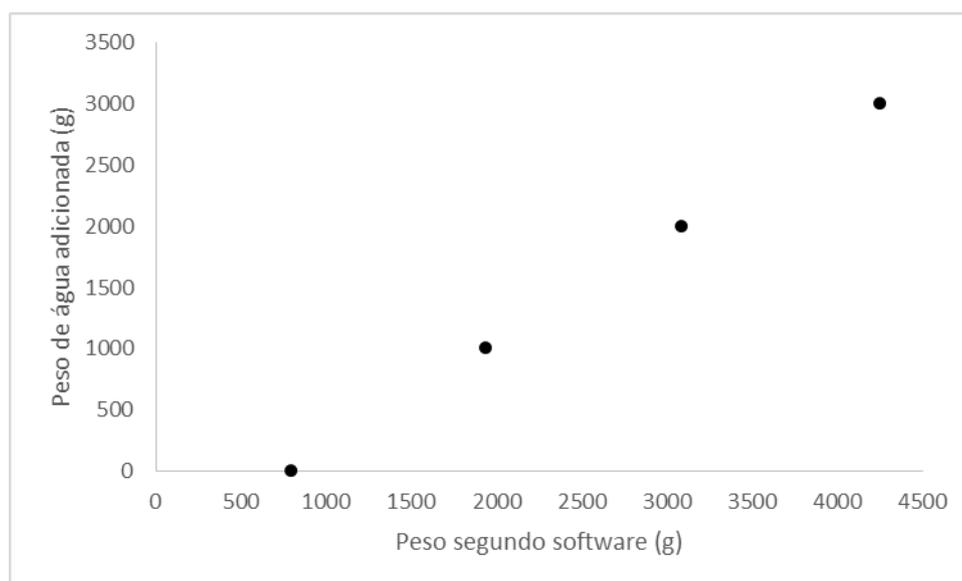
e)

4.2 Preparação da unidade piloto

4.2.1 Calibração da célula de carga

Os resultados para a calibração da célula de carga seguem na figura 4.6

Figura 4.6 Relação entre a massa de água adicionada e o massa percebido pela célula de carga para composição do fator de correção



Na Figura 4.6, o coeficiente linear obtido foi de 0,8674, com um coeficiente de determinação R^2 de 1,000. Com estes valores, inferiu-se que a célula de carga possui um desvio linear com relação à massa real adicionada. Para que a variação de massa na célula possa ser corrigida, se utilizou a Equação 4.2, a seguir:

$$\Delta M_r = \Delta M_m \times 0,8674 \quad \text{Equação 4.1}$$

sendo:

ΔM_r : Variação de massa de permeado real, em g;

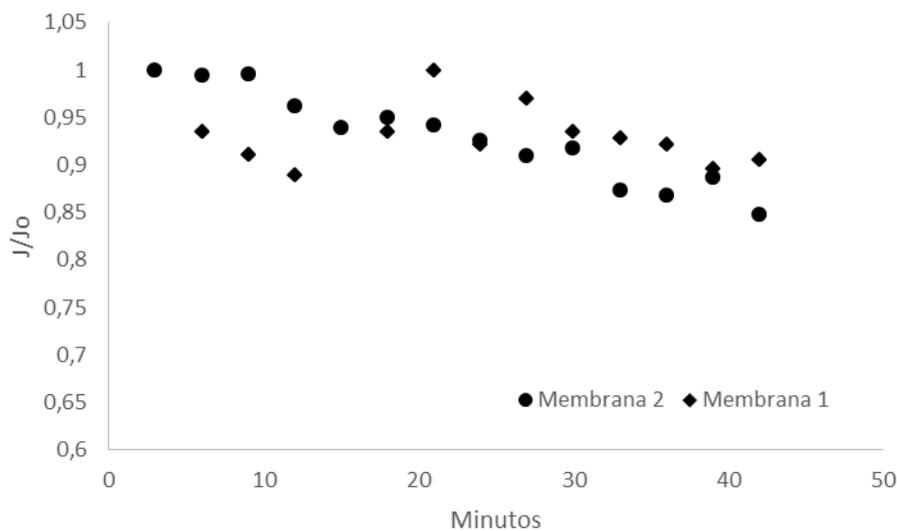
ΔM_m : Variação de massa de permeado medido, em g;

A partir deste valor, todas as medidas de variação de massa de água foram corrigidas.

4.2.2 Compactação

A compactação foi realizada sempre que uma membrana nova foi utilizada, e conforme observado no item 4.1.1, com 40 minutos de permeação a compactação já fora observada. No total dos experimentos na unidade piloto, foram utilizados dois módulos. Os resultados das compactações são apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 Compactação das membranas utilizadas

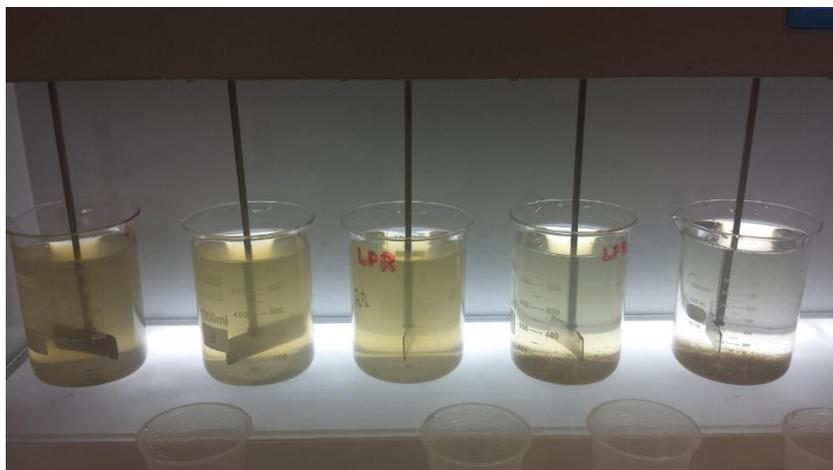


De acordo com a Figura 4.7 se observa que a compactação após 40 minutos chega em uma redução de permeância relativa J/J_0 de 10 % para a membrana 2 e de 15 % para a membrana 1. Estes resultados obtidos na unidade piloto estão de acordo com a compactação realizada em escala de bancada, apresentada na Figura 4.1.

4.2.3 Teste de Jarros

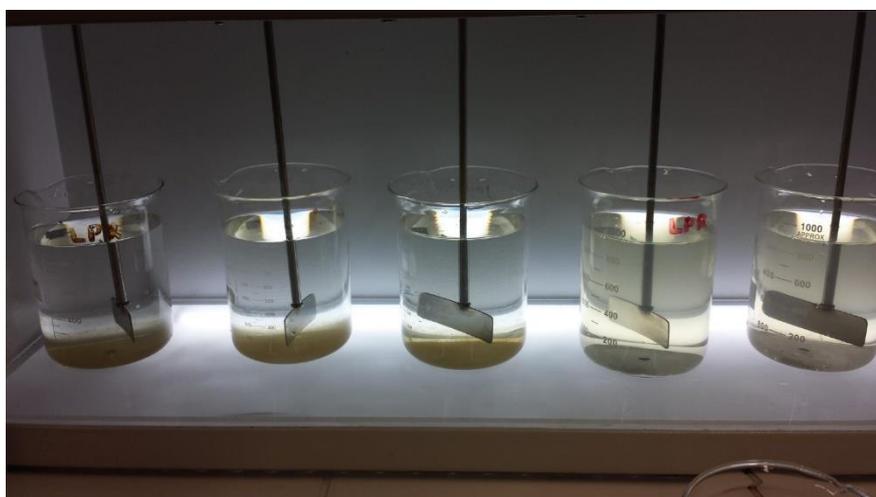
As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as fotos de dois testes de jarros, realizados com os coagulantes PAC e Tanfloc, respectivamente.

Figura 4.8 Teste de Jarros para o experimento #1 com adição de PAC, com as concentrações da esquerda para direita de 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹ do produto comercial.



No ensaio da figura 4.8 a concentração de 50 mg.l⁻¹ foi a que obteve a melhor eficiência de clarificação.

Figura 4.9 Teste de jarros para o experimento #2, com adição de Tanfloc com as concentrações da esquerda para a direita de 30, 40, 50, 60 e 80 mg.L⁻¹ do produto comercial.



Na figura 4.9, o ensaio escolhido como a melhor clarificação é a concentração de 50 mg.l⁻¹

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as dosagens de PAC e Tanfloc obtidas com os testes de Jarros para todos os experimentos realizados com os coagulantes.

Tabela 4.1. Concentrações ótimas dos coagulantes obtidas com os testes de jarros

EXPERIMENTO	COAGULANTE	TURBIDEZ DA ÁGUA BRUTA (NTU)	DOSAGEM DO COAGULANTE NA FORMA PURA (mg.L ⁻¹)	DOSAGEM DO COAGULANTE NA FORMA COMERCIAL (mg.L ⁻¹)
#1	PAC	14,7	19,0	50,0
#2	Tanfloc	36,8	16,0	50,0
#4	PAC	14,3	22,0	55,0
#5	Tanfloc	39,4	17,6	55,0

A concentração do coagulante PAC foi determinada considerando que o princípio ativo foi de 38 % (v/v) e para o Tanfloc foi de 32 % (v/v). A Tabela 4.1 mostra que a variabilidade das amostras de água coletadas em períodos distintos apresentou baixa variabilidade quanto à turbidez/, o que reflete a pequena diferença na dosagem de coagulante dos diferentes experimentos.

4.2.4 Determinação da vazão de coagulante

Para a determinação da vazão de coagulante, é necessário conhecer a vazão média com que a água deixa o tanque T1 para alimentar o tanque T3, onde é injetado o coagulante. Utilizando um béquer de 1000 ml e um cronômetro, foi possível se determinar as seguintes vazões:

Q_a com o tanque cheio: 1450 ml.min⁻¹

Q_a com o tanque vazio: 1100 ml.min⁻¹

Q_a médio: 1275 ml.min⁻¹

Com esta vazão estabelecida, foi possível determinar as vazões de injeção de coagulante diluídos (Q_d) de acordo com a Equação 3.7. Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores encontrados:

Tabela 4.2 Vazão de coagulante injetado pela bomba B4 na alimentação do tanque de permeação

EXPERIMENTO	COAGULANTE	DOSAGEM DO COAGULANTE NA FORMA COMERCIAL (mg.L ⁻¹)	VAZÃO DE COAGULANTE INJETADO NA ALIMENTAÇÃO (mg.L ⁻¹)
#1	PAC	50,0	16,0
#2	Tanfloc	50,0	16,0
#4	PAC	55,0	17,5
#5	Tanfloc	55,0	17,5

4.2.5 Determinação dos tamanhos de bolhas

O tamanho das bolhas é um parâmetro importante em sistemas híbridos. As bolhas que são formadas pela injeção de ar no sistema promovem, na medida em que ascendem, uma turbulência que auxilia na remoção da torta que se acumula continuamente na superfície da membrana. A intensidade desta turbulência está intimamente ligada ao tamanho destas bolhas, que dependem do modo em que o ar é injetado, do tipo de aspensor e do fluxo de ar.

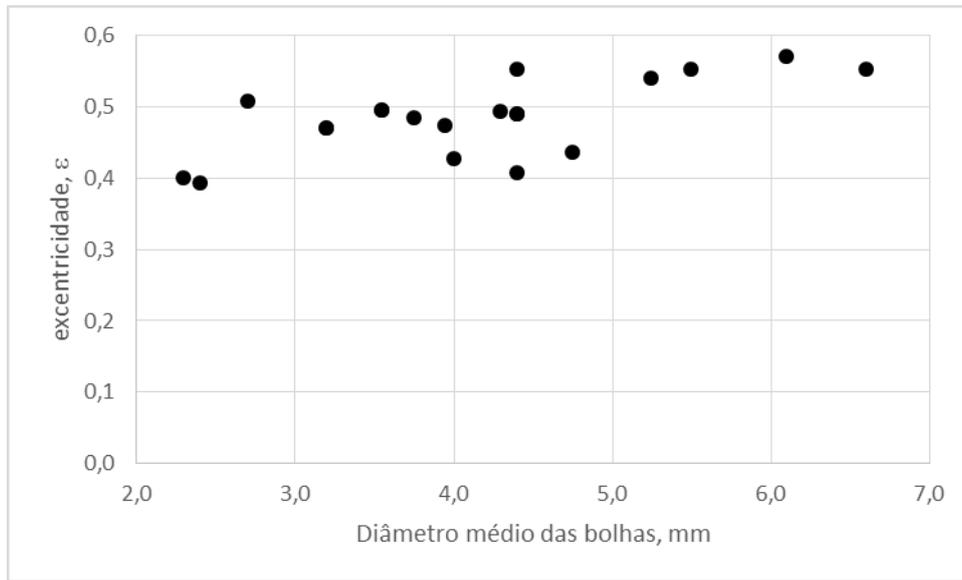
Várias fotografias foram tiradas do sistema nas mesmas condições do experimento, utilizando-se água filtrada como líquido, para permitir a visualização e medição das bolhas. A Figura 4.10 mostra uma das fotografias utilizadas na determinação do tamanho de bolhas obtidas no experimento.

Figura 4.10. Fotografia utilizada na determinação do espectro de diâmetros das bolhas utilizadas no experimento.



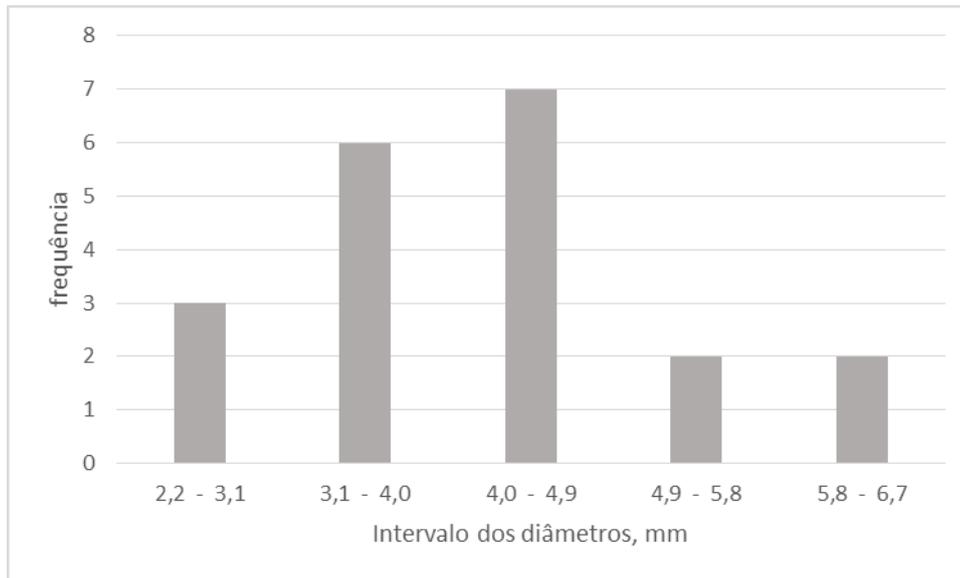
Utilizando o freeware ImageJ, foi possível realizar uma verificação mais precisa do tamanho das bolhas. As fotografias foram obtidas no caminho intermediário entre o difusor e o topo do módulo utilizado.

A correlação entre o tamanho da bolha e sua excentricidade é mostrada na Figura 4.11.

Figura 4.11 Excentricidade relacionada com o diâmetro médio das bolhas

Na Figura 4.11 observa-se uma leve elevação da excentricidade na medida em que as bolhas ficam maiores, devido ao maior achatamento que elas sofrem à medida em que aumenta a sua dimensão. Todas as bolhas medidas possuíam a seção horizontal maior que a vertical, conferindo o formato elipsoidal às mesmas. Isto vai ao encontro do informado na Tabela 2.2, que mostra que acima de 1 mm as bolhas de ar em água adquirem tal formato.

Foram analisadas individualmente 20 bolhas escolhidas aleatoriamente, e o tamanho médio das mesmas ficou entre 2,2 mm a 6,7 mm, conforme o histograma mostrado na Figura 4.12.

Figura 4.12 Histograma com os intervalos de diâmetros médios das bolhas

Na Figura 4.12 é possível observar que há uma maior presença de bolhas com tamanho entre 3 a 5 mm. Neste tamanho, as bolhas possuem uma forma elíptica, conforme observado por Cui et al (2003).

Segundo Tian et al (2010) que investigou o tamanho das bolhas entre 3,5 e 8 mm nos efeitos de *fouling*, as menores bolhas apresentaram os melhores resultados. Os resultados de tamanho de bolha deste experimento confirmam que a faixa de tamanho das bolhas estava adequada no propósito de redução dos efeitos de *fouling*.

4.3 Determinações Hidráulicas

4.3.1 Fluxo inicial

O fluxo inicial e final de cada experimento foi realizado para auxiliar na inspeção de integridade do módulo, nas mesmas condições padrão dos experimentos. Os resultados são apresentados na tabela abaixo. As determinações de fluxo para estas determinações foram realizadas com água bruta. No final do experimento, a solução no tanque T3 era trocada para a mesma solução inicial e o fluxo final medido.

Tabela 4.3 Fluxo inicial e final para cada experimento

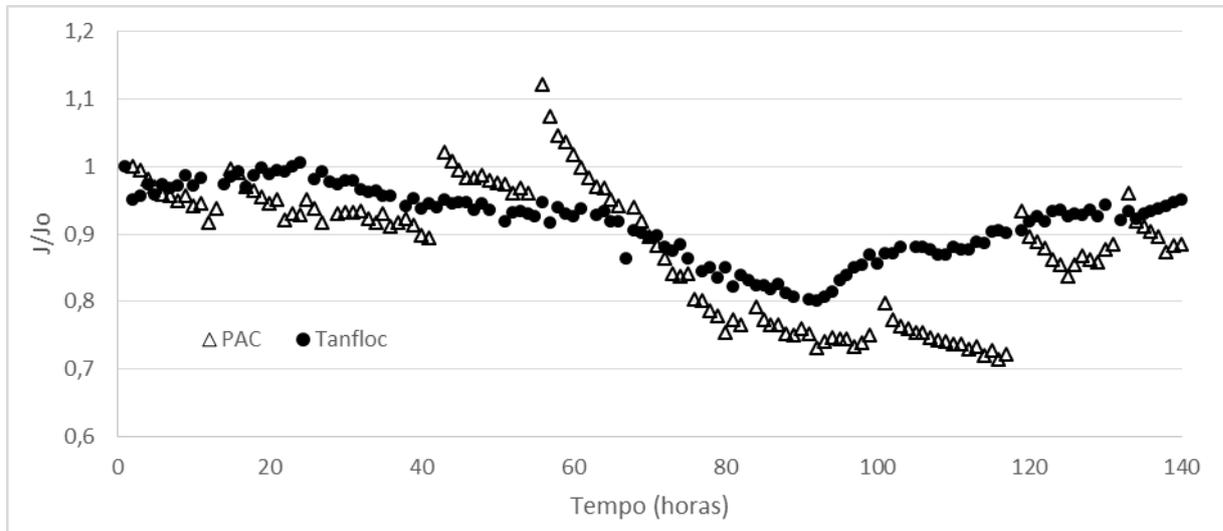
Experimento	Tempo de operação (h)	Fluxo inicial (ml.h ⁻¹)	Fluxo final (ml.h ⁻¹)
#1	140	268,7	247,6
#2	140	292,2	287,3
#3	8	988,2	821,2
#4	12	367,3	252,3
#5	10	1270,3	1234,4

Como foram utilizados diferentes módulos para os experimentos, há uma diferença no fluxo de cada módulo, devido à confecção dos módulos serem realizados de forma manual, porém o tratamento dado a cada módulo durante os experimentos foi o mesmo.

4.3.2 Permeância Hidráulica Relativa

A permeância hidráulica relativa é apresentada na forma de relação adimensional J/J_0 , sendo J_0 a permeância hidráulica inicial e J a permeância hidráulica nos momentos posteriores, ambas em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$. Esta forma de apresentar os dados permite uma comparação melhor da evolução dos dados de permeância hidráulica entre diferentes módulos e também serve para compensar as diferenças de área útil entre os módulos. Os experimentos foram iniciados após a compactação completa das membranas, conforme a Figura 4.7.

Figura 4.13 Redução da permeância hidráulica relativa com o tempo para a operação com as membranas submersas, utilizando PAC como coagulante a 19 mg.L⁻¹ e Tanfloc a 16 mg.L⁻¹

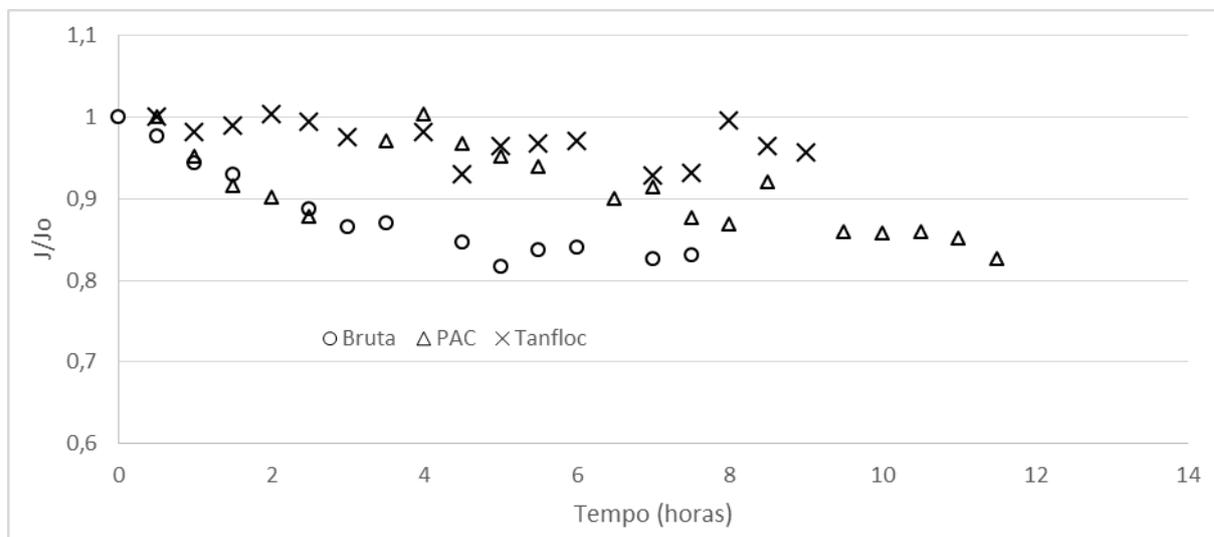


Os experimentos mostrados na Figura 4.13 foram realizados a uma temperatura controlada de 22 °C, pressão de -500 mbar e vazão de ar de borbulhamento em 0,5 L.min⁻¹.

De acordo com a Figura 4.13 é possível perceber que há uma redução de 20 % da permeância hidráulica entre 80 e 90 horas de operação para os dois coagulantes, e a partir de 120 horas de operação há uma recuperação dos dois sistemas e a redução cai para 10 %. Este comportamento pode ter origem em uma formação de um fouling reversível que não é removido pelas constantes retrolavagens que a qual a membrana é submetida a cada 20 minutos. Conforme esta camada vai ficando mais espessa fica maior, reduzindo assim a permeância hidráulica, pode haver ter havido um desprendimento desta da superfície da membrana, fazendo com que haja uma melhora no desempenho de permeação. É possível perceber também que o fluxo de água na membrana utilizando tanfloc é mais estável do que o fluxo com PAC. Esta diferença pode estar relacionada à diferença na estrutura da torta formada com a utilização de cada coagulante.

A Figura 4.14 mostra a redução da permeância hidráulica relativa com o tempo para a operação com as membranas submersas, utilizando PAC como coagulante com concentração de 22 mg.L⁻¹ e Tanfloc com concentração de 17,6 mg.L⁻¹, na ausência de coagulante.

Figura 4.14 Redução da permeância hidráulica relativa com o tempo para a operação com as membranas submersas, utilizando PAC como coagulante a 22 mg.L^{-1} e Tanfloc a $17,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e ausência de coagulante.



Os experimentos mostrados na Figura 4.14 foram realizados a uma temperatura controlada de $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pressão de -500 mbar e vazão de ar de borbulhamento em $0,5 \text{ L.min}^{-1}$.

É possível observar nas Figura 4.13 e Figura 4.14 que há uma recuperação de permeância relativa de forma periódica. No caso da Figura 4.13 esta recuperação é ainda maior do que a permeância relativa J_0 para 43 e 56 horas de operação utilizando o coagulante PAC. Este comportamento pode estar associado aos momentos em que há a transferência do permeado do tanque de vácuo T4 ao tanque T2, sendo os únicos momentos em que o sistema não está permeando, ou executando retrolavagem, conforme procedimento descrito em 3.2.4. Neste momento a membrana está em relaxamento, e para o caso da torta formada utilizando o coagulante PAC, este processo pode ter facilitado a remoção do *fouling* reversível na retomada da operação. Este processo foi observado como benéfico na operação de sistemas de UF para tratamento de água potável (DE SOUZA; BASU, 2013).

Após o ajuste do coagulante na dosagem ótima na planta piloto, esperava-se que houvesse uma coagulação e uma precipitação parcial dos flocos maiores na região sem agitação no tanque T3, conforme reportado por (YU et al., 2013). Porém, após algumas

tentativas de formação de floco com a mistura desligando-se a aeração e após alguns minutos do primeiro abastecimento com água bruta, mas mesmo assim não foi possível observar a formação de flocos com tamanhos visíveis, conforme demonstrado na fotografia apresentada na Figura 4.15.

Figura 4.15 Fotografia do tanque T3 com a água e a matéria orgânica homogeneizada, sem a presença visível dos flocos



As condições de mistura necessárias para formação e precipitação dos flocos são bem específicas (LIBÂNIO, 2010) e o tanque T3 não foi projetado para que houvesse coagulação/floculação da matéria orgânica e sim uma condição de permeação sob aeração por borbulhamento.

Caso o floco seja formado e quebrado novamente, há uma redissolução do agente coagulante na matriz, e no caso do PAC principalmente poderia se esperar uma grande passagem de alumínio pela membrana, visto a sua alta concentração no tanque de mistura.

Porém os dados analíticos mostram que não há passagem significativa de alumínio para o permeado, o que indica que os flocos possam ter se formado muito pequenos (não possibilitando a precipitação), porém se mantiveram estáveis em todo o experimento.

Quanto aos flocos formados pelo Tanfloc, não é possível afirmar que os mesmos se mantiveram estáveis durante todo o experimento. Se tratando de um coagulante orgânico de tamanho próximo à massa molar de corte da membrana, é possível que a membrana apresente uma alta rejeição ao tanino hidrolisado, na forma pura ou diluída, sem estar complexado à matéria orgânica.

4.4 Resultados analíticos

Na Tabela 4.4 é possível verificar as características da água bruta e da água permeada obtida nos experimentos.

Tabela 4.4 Dados analíticos da água bruta e do permeado dos experimentos

EXP	Floculante Utilizado	TURBIDEZ (NTU)		CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		pH	
		Bruta	Permeada	Bruta	Permeada	Bruta	Permeada
#1	PAC	14,7	0,6	85,4	112,5	6,5	6,8
#2	Tanfloc	36,8	0,8	70,2	73,4	6,7	6,8
#3	-	22,5	0,9	67,5	83,9	6,6	6,8
#4	PAC	14,3	0,3	79,2	93,9	7,0	6,9
#5	Tanfloc	39,4	1,8	50,1	75,2	7,4	7,8

De acordo com os dados da Tabela 4.4, é possível perceber que em todos os experimentos, houve uma redução de turbidez da água bruta. Isto está de acordo com o esperado, pois a membrana sendo uma barreira física irá reter grande parte das substâncias que conferem turbidez à água, independentemente da ação do coagulante, que atua agrupando estas substâncias, conferindo melhor desempenho operacional ao sistema de filtração com membrana. A qualidade do permeado produzido por membranas de ultrafiltração é muito estável, suportando grandes variações de qualidade de água bruta, ou dos agentes utilizados no seu tratamento, conforme discutido em 2.4.6. Já para os parâmetros condutividade e pH,

é esperado o mínimo de interferência, pois quem confere condutividade e pH são substâncias iônicas, bem menores que os poros da ultrafiltração.

Reagrupando os dados de forma a comparar a remoção de turbidez nos experimentos que utilizaram os coagulantes PAC e Tanfloc na condição ótima de operação, tem-se a relação mostrada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Percentual de remoção de turbidez dos coagulantes PAC e Tanfloc

COAGULANTE	REMOÇÃO DE TURBIDEZ (%)	COAGULANTE RESÍDUAL NO PERMEADO (mg.L ⁻¹)
PAC	96,7 ± 1,6	0,075 ± 0,050
TANFLOC	96,6 ± 1,7	0,074 ± 0,035

Conforme a Tabela 4.5, agrupando os dados da remoção de turbidez em conjunto com a concentração de coagulante residual no permeado, é possível inferir que a membrana de UF remove com a mesma eficiência a turbidez da água utilizando-se Tanino ou PAC. Já quanto ao coagulante residual, os resultados foram inconclusivos pois os coagulantes apareceram nas análises como traços em 2 dos 4 experimentos, sendo um para cada coagulante. Pode-se afirmar apenas que mesmo com a ausência de flocos visíveis para o caso do alumínio, a diferença de concentração deste entre o tanque de água bruta e o tanque de permeado é significativa. Enquanto no tanque de água bruta, este sal estava em concentrações entre 19 e 22 mg.L⁻¹, no permeado dos experimentos, a concentração de alumínio foi inferior a 0,12 mg.L⁻¹.

A tabela 4.6 apresenta os parâmetros do Anexo X (BRASIL, 2011) referente ao padrão organoléptico de potabilidade para os permeados produzidos.

Tabela 4.6 Análises dos parâmetros do Anexo X da portaria 2914/2011 – Padrão organoléptico de potabilidade – para os permeados produzidos.

PARÂMETRO	UNIDADE	EXPERIMENTO					V.M.P ¹
		#1	#2	#3	#4	#5	
1,2-Diclorobenzeno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
1,4-Diclorobenzeno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30
Alumínio	mg/L	0,02	n.d.	n.d.	0,12	0,07	0,2
Cloretos	mg/L	12,3	8,09	21,6	20,7	45,4	250
Cor aparente	Hazen	10	10	15	15	10	15
Dureza Total	mg/L	152	125	137	181	125	500
Etilbenzeno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200
Ferro Total	mg/L	0,127	0,226	n.d.	0,268	0,228	0,3
Gosto e Odor	-	ausente	ausente	ausente	ausente	presente	-
Manganês Total	mg/L	0,017	0,021	0,008	0,016	0,022	0,1
Monoclorobenzeno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	120
Sódio Total	mg/L	7,32	4,9	6,56	13,7	39,7	200
TDS ²	mg/L	78	44	100	333	123	1000
Sulfatos	mg/L	3,72	3,68	4,73	2,32	2,35	250
Sulfeto de Hidrogênio	mg/L	0,066	0,029	0,038	0,031	0,063	0,1
Tolueno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	170
Xileno	ug/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	300
Zinco Total	mg/L	1,43	1,18	0,265	0,311	0,391	5,0
Amônia	mg/L	n.d.	0,039	0,211	0,493	n.d.	1,5
Surfactantes	mg/L	0,034	0,032	0,596	0,277	n.d.	0,5

¹ – Valores máximos permitidos

² – Sólidos dissolvidos totais

n.d. – Não detectado

Conforme apresentado na

Tabela 4.6, é possível observar o enquadramento dos parâmetros nos limites apontados pelo Anexo X (BRASIL, 2011), exceto pelo superior índice de surfactantes no experimento #3 (água bruta). O fato destes níveis estarem abaixo do VMP nos experimentos utilizando-se os coagulantes, pode ser explicado pela possível aglomeração dos surfactantes tanto pelo PAC quanto pelo Tanfloc. O nível de ferro inferior ao VMP, mas próximo do mesmo, pode ser explicado devido à algumas conexões importantes da planta piloto, como o medidor de pressão e outras conexões do circuito do permeado serem metálicas. Estas superfícies em contato com água por um prolongado período de tempo podem ter

favorecido a formação de pequena corrosão. Esta corrosão desprendida no permeado pode ter favorecido uma elevação de ferro no permeado.

O permeado produzido pelas membranas de ultrafiltração apresentou uma boa retenção dos parâmetros físico-químicos apontados como importantes pelo Anexo X da Portaria 2914/2011.

Por ser um coagulante orgânico, o Tanfloc era esperado que tivesse maior interação com a superfície da membrana, em comparação com o coagulante inorgânico. A performance hidráulica e os resultados analíticos mostraram que é plausível a utilização dos coagulantes orgânicos como pré-tratamento de um sistema utilizando membranas de ultrafiltração para produção de água potável através de água superficial.

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os resultados obtidos nos experimentos, é possível afirmar que a matriz orgânica formada entre os componentes dissolvidos na água bruta e os coagulantes alvo deste estudo são complexos, pois não foi possível observar claramente uma diferença entre os dois coagulantes, tanto nos aspectos operacionais hidrodinâmicos quanto na qualidade da água produzida. Neste trabalho foi possível caracterizar as membranas de ultrafiltração quanto à permeância hidráulica e morfologia, não sendo possível determinar precisamente a massa molar de corte devido a um desvio na faixa de tamanho indicada pelo fabricante, possivelmente causado pela utilização de dois polímeros orgânicos diferentes. Os ajustes preliminares aos experimentos na planta piloto foram executados de forma satisfatória, com os testes de jarros apresentando uma boa coagulação/floculação em todos os procedimentos. Os resultados analíticos do permeado mostraram uma boa qualidade de água produzida, mesmo com a ausência de flocos visíveis no tanque de ultrafiltração.

As conclusões específicas que se pode inferir com base nos experimentos de ultrafiltração de água bruta com coagulante PAC e Tanfloc são os seguintes:

- a compactação das membranas foi obtida entre 25 e 30 minutos de permeação e a permeabilidade hidráulica encontrada para as membranas utilizadas foi de $60,18 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$;
- a microscopia eletrônica de varreduras permitiu a identificação dos macrovazios e das estruturas interna, média e externa da membrana utilizada. Foi possível inclusive estimar a espessura da camada seletiva da membrana de UF em $2,5 \mu\text{m}$;
- os testes de jarros foram todos conclusivos a respeito da dosagem de coagulante necessária para a formação de flocos e a precipitação da maior parte da matéria orgânica sedimentável;
- as bolhas formadas durante o borbulhamento de ar ficaram com tamanho entre 2,9 e 6,3 mm, estando boa parte deste espectro dentro das

recomendações de estudos prévios que analisaram as melhores dimensões de bolhas na redução dos efeitos de incrustação;

- na planta piloto não foi possível observar claramente a formação de flocos na água bruta com os coagulantes, pois o sistema de aeração permite uma mistura no tanque da membrana submersa, porém não satisfaz as condições adequadas para uma coagulação/floculação como nos sistemas convencionais de tratamento de água;
- em todos os experimentos houve um decréscimo da permeância hidráulica, devido aos efeitos da incrustação e polarização de concentrado.
- nos experimentos com duração de 140 horas, a redução da permeância hidráulica relativa J/J_0 utilizando o Tanfloc e o PAC foram de 8 % e de 10 %, respectivamente. No entanto, ocorreu uma redução de até 20 % e 30 % entre 80 e 100 horas de operação para o Tanfloc e o PAC, respectivamente; A redução de permeabilidade destes experimentos apresentou um perfil aceitável quando comparada à outros sistemas que operaram por um intervalo equivalente de tempo.
- a remoção de turbidez da água bruta ficou na ordem de 96,6 % tanto para o PAC quanto para o Tanfloc;
- apesar da alta variabilidade dos valores de residual de alumínio no permeado, os mesmos estão bem abaixo do esperado. Caso houvesse uma dispersão do alumínio residual devido à agitação causada pelas bolhas, poder-se-ia atribuir este efeito a presença de flocos, ainda que microscópicos;
- os valores residuais de tanino no permeado também apresentaram variabilidade alta, mas mesmo assim os valores são bem baixos. Este efeito pode ser devido aos flocos ainda presentes, agregando o coagulante ou à rejeição das membranas ao tanino disperso.

A seguir são apresentadas as principais dificuldades encontradas, as fontes prováveis de erro e as sugestões para trabalhos futuros.

- Aumento do tempo de operação dos experimentos de longa duração como forma de identificar uma diferença de padrão operacional mais determinante.
- Injeção da água bruta no tanque de permeação (T3) com uma bomba com vazão fixa, para evitar flutuações na concentração do coagulante.
- Realização de análises químicas abrangendo todos os anexos da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.
- A manufatura das membranas de forma manual apresenta variações no módulo final que inevitavelmente faz com que a área total de permeação varie de forma significativa entre os experimentos com diferentes membranas.

Referências

ANA. **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**. Brasília: Agência Nacional das Águas, 2012.

ARNAL, J. M. et al. Design and installation of a decentralized drinking water system based on ultrafiltration in Mozambique. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 613–617, jan. 2010.

BAI, L. et al. Membrane fouling during ultrafiltration (UF) of surface water: Effects of sludge discharge interval (SDI). **Desalination**, v. 319, p. 18–24, jun. 2013.

BONDY, S. C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. **NeuroToxicology**, v. 31, n. 5, p. 575–581, set. 2010.

BRASIL. 79367. DECRETO No 79.367, DE 9 DE MARÇO DE 1977. . 1977.

BRASIL. 2914. Portaria 2914/2011. . 2011.

CADORE, Í. R. **Efeito das condições hidrodinâmicas no desempenho de um biorreator de UF**. Tese de Mestrado—Porto Alegre, RS, Brasil: UFRGS, 2015.

CARROLL, T. et al. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. **Water Research**, v. 34, n. 11, p. 2861–2868, 2000.

CHERYAN, M. In: **Ultrafiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1986. p. 375.

CHOKSUCHART, P.; HÉRAN, M.; GRASMICK, A. Ultrafiltration enhanced by coagulation in an immersed membrane system. **Desalination**, n. 145, p. 265–272, mar. 2002.

CORSO, P. S. et al. Costs of Illness in the 1993 Waterborne Cryptosporidium Outbreak, Milwaukee, Wisconsin. **Emerging Infectious Diseases**, v. 9, n. 4, p. 426–431, 2003.

CUI, Z. .; CHANG, S.; FANE, A. . The use of gas bubbling to enhance membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 221, n. 1–2, p. 1–35, ago. 2003.

DE OLIVEIRA, F. et al. O Sistema de Captação, Tratamento e Distribuição de Água em Barretos. **Revista Eletrônica de Ciências**, v. 28, 2004.

DE PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. v. 1

DE SOUZA, N. P.; BASU, O. D. Comparative analysis of physical cleaning operations for fouling control of hollow fiber membranes in drinking water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 28–35, jun. 2013.

DONG, B. et al. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 278–283, maio 2006.

GAO, W. et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 1–8, maio 2011.

GUIGUI, C. et al. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulationUF process for drinking water production. **Desalination**, n. 147, p. 95–100, abr. 2002.

GUO, W.; NGO, H.-H.; LI, J. A mini-review on membrane fouling. **Bioresource Technology**, v. 122, p. 27–34, out. 2012.

GUO, X. et al. Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 183–191, mar. 2009.

HUANG, H. et al. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. **Water Research**, v. 41, n. 17, p. 3823–3832, set. 2007.

HUANG, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J. G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment. **Environmental Science Technologies**, v. 43, p. 3011–3019, 2009a.

HUANG, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J. G. Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3011–3019, maio 2009b.

IBGE. **Atlas de Saneamento**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

IMASAKA, T. et al. Cross-Flow Filtration of Methane Fermentation Broth by Ceramic Membranes. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 68, n. 3, p. 200–206, 1989.

JONG, E. V. DE. Taninos: Novas tendências no tratamento para água de abastecimento. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 12, n. 1, p. 17, 1999.

JORGE, F. C. et al. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, 2001.

KIMURA, K. et al. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. **Water Research**, v. 38, n. 14–15, p. 3431–3441, ago. 2004.

KIMURA, K. et al. Irreversible membrane fouling in microfiltration membranes filtering coagulated surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1–2, p. 356–362, jul. 2008.

KIPPER, M. DA S. **Biorreatores com membranas : uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Doutorado—Porto Alegre, RS, Brasil: UFRGS, 2009.

KONIECZNY, K. et al. Coagulation—ultrafiltration system for river water treatment. **Desalination**, v. 240, n. 1–3, p. 151–159, maio 2009.

LEE, N. et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). **Water Research**, v. 38, p. 4511–4523, 2004.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3a. ed. Campinas - SP: Editora Átomo, 2010.

MAARTENS, A.; SWART, P.; JACOBS, E. P. Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 163, n. 1, p. 51–62, 1999.

- MIERZWA, J. C. **Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado**. Brasil: Engenharia Sanitária e Ambiental, 2008. v. 13
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria - Uso Racional e Reúso**. 1. ed. [s.l.] Editora Singer, 2005.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membranes Technology**. 2. ed. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1996.
- NETO, J. S. D. A. **DESCARGA SÓLIDA EM SUSPENSÃO DO SISTEMA GUAÍBA, RS, E SUA VARIABILIDADE TEMPORAL**. [s.l.] INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, 2011.
- O'BRIEN, B. **Christchurch City**. Disponível em: <<http://www.ccc.govt.nz/services/water-supply/water-supply-schemes/christchurch-city/>>. Acesso em: 7 abr. 2015.
- PEIG, D. B. **Modelo para otimização do projeto de sistemas de ultrafiltração**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2011.
- PICCOLO, M. A.; PINTO, C. A.; TEIXEIRA, E. C. **Correlação entre sólidos suspensos, cor e turbidez para água captada no rio Jucu - ES**. Anais Eletrônicos do 20 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Anais...Rio de Janeiro: 1999
- RIBEIRO, M. C. Nova portaria de potabilidade de água: Busca de consenso para viabilizar a melhoria da qualidade de água potável distribuída no Brasil. **Revista DAE**, n. 198, p. 8–14, 2012.
- RIBÉREAU-GAYON, P. **Plant Phenolics**. Edinburgh: Oliver & Boyd, 1972.
- RONDEAU, V. et al. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: an 8-year follow-up study. **American Journal of Epidemiology**, v. 152, n. 1, p. 59–66, 2000.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 2051–2058, out. 2010.
- SCHNEIDER, R.; TSUTIYA, M. **Membranas filtrantes para tratamento de água, esgoto e água de reúso**. [s.l.] ABES, 2001.
- SILVA, T. S. S. DA. **Estudo da tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. Dissertação (Mestrado)—Rio de Janeiro - RJ: Escola Nacional de Saúde Pública - Fundação Oswaldo Cruz, 1999.
- SWATI, M.; GOVINDAN, V. S. Coagulation studies on natural seed extracts. **Journal of Indian Water Works Association**, n. 37, p. 145–160, 2005.
- TANAC. **Tanfloc SG**. Disponível em: <<http://www.tanac.com.br/>>. Acesso em: 12 mar. 2015.
- THAKUR, S. S.; CHOUBEY, S. Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: An alternative to inorganic chemicals. 2014.
- TIAN, J. et al. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water. **Desalination**, v. 260, n. 1–3, p. 225–230, set. 2010.

TORRES, R. J. **Uma Análise Preliminar dos Processos de Dragagem do Porto de Rio Grande, RS.** Dissertação de mestrado em Engenharia Oceânica—Rio Grande, RS: FURG, 2000.

ULBRICHT, M. Advances functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, p. 2217–2262, 2006.

UNITED NATIONS. **International Decade for Action " WATER FOR LIFE" 2005-2015.** Disponível em: <<http://www.un.org/waterforlifedecade/quality.shtml>>. Acesso em: 7 set. 2015.

Valor Econômico. **Em 2030, mundo enfrenará déficit de 40% no abastecimento de água**, 20 mar. 2015.

VANACÔR, R. N. **Avaliação do Coagulante Orgânico Veta Organic utilizado em Estação de Tratamento de água para Abastecimento Público.** Dissertação (Mestrado)—Porto Alegre: UFRGS, 2005.

YU, W.-Z. et al. Comparison of submerged coagulation and traditional coagulation on membrane fouling: Effect of active flocs. **Desalination**, v. 309, p. 11–17, jan. 2013.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, n. 1–3, p. 211–231, jun. 2006.