



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

MARCOS ANDRÉ CAPITULINO DE BARROS FILHO

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA VAZÃO DE CONCENTRADO SOBRE O
DESEMPENHO DE ULTRAFILTRAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTOS**

Natal - RN

2015

MARCOS ANDRÉ CAPITULINO DE BARROS FILHO

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA VAZÃO DE CONCENTRADO SOBRE O
DESEMPENHO DE ULTRAFILTRAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Onofre de Andrade Neto
Co-orientador: Prof. Dr. André Luís Calado Araújo

**Natal – RN
2015**

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede
Catalogação da Publicação na Fonte

Barros Filho, Marcos André Capitulino de.

Influência da pressão e da vazão de concentrado sobre o desempenho de ultrafiltração no pós-tratamento de esgotos / Marcos André Capitulino de Barros Filho. - Natal, 2015.

58 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Onofre de Andrade Neto.

Coorientador: Prof. Dr. André Luís Calado Araújo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária.

1. Esgoto sanitário - Dissertação. 2. Condições operacionais - Dissertação. 3. Filtração tangencial - Dissertação. 4. Fluxo permeado - Dissertação. 5. Incrustação - Dissertação. 6. Polarização por concentração. I. Andrade Neto, Cícero Onofre de. II. Araújo, André Luís Calado. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.334.1

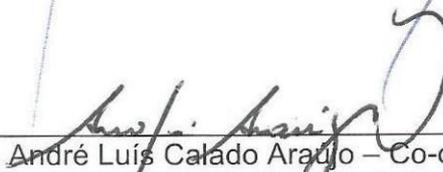
MARCOS ANDRÉ CAPITULINO DE BARROS FILHO

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA VAZÃO DE CONCENTRADO SOBRE O
DESEMPENHO DE ULTRAFILTRAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTOS**

BANCA EXAMINADORA



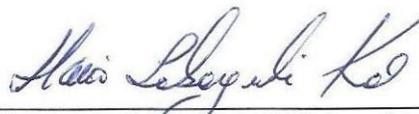
Prof. Dr. Cicero Onoffe de Andrade Neto – Orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN



Prof. Dr. André Luís Calado Araújo – Co-orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN



Prof. Dr. Hélio Rodrigues dos Santos – Examinador Interno
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN



Prof. Dr. Mario Takayuki Kato – Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Natal, 14 de Dezembro de 2015

À minha amada mãe, Iara, pelo constante cuidado e ensinamentos a mim direcionados, e pelo exemplo de vida, no qual me espelho para vencer os desafios da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus, por ter me sustentado e me direcionado na realização deste trabalho. Sem Ele não teria vencido mais esta batalha. Toda honra e glória a Ti, Senhor.

À minha mãe Iara, pelo apoio incondicional e pelo constante incentivo e dedicação para que eu trilhasse um caminho de sucesso e satisfação profissional, e por me transmitir os valores mais importantes da vida com muito amor e sabedoria. Seus exemplos são meus maiores ensinamentos.

Ao meu pai, Marcos Barros (*in memoriam*), por ter me amado enquanto tive o prazer de tê-lo em minha vida.

À toda minha família, por me incentivar a ir sempre além.

À minha querida esposa, Cecília, pelo amor e cuidado, e por me inspirar e me motivar de maneira tão especial com palavras de sabedoria. Sou grato a Deus por tê-la em minha vida.

À minha avó, Elita Alves, pela sua garra e exemplo de vida que direciona toda a família.

À minha madrinha, Glória, e ao meu tio, Franklin, pela confiança que sempre depositaram em mim, e pelo apoio concedido quando mais precisei. Essa conquista é de vocês também.

Ao meu orientador, Cícero Onofre, pela confiança em me integrar em uma de suas linhas de pesquisa, pela orientação neste trabalho e por dividir comigo parte de seu precioso conhecimento.

Ao professor André Calado, pela co-orientação e disponibilidade em me ajudar sempre que foi necessário.

Aos queridos professores Vanessa Becker e Hélio Rodrigues, pela ajuda, conselhos e contribuições. Vocês são muito especiais.

Ao Professor Ronaldo Angelini e ao colega Danyhelton Douglas, pela franca disposição com a qual me auxiliaram nas análises estatísticas.

Aos demais professores do PPgES, essenciais para a obtenção deste título.

Aos meus amigos Aline, David, Larynne e Alana, com os quais tive o prazer de dividir a graduação e o mestrado. O “Dalma” será sempre lembrado com muito carinho. Saibam que vocês tornaram a jornada acadêmica mais leve e prazerosa.

À minha amiga Larissa Saraiva, pela paciência em dividir comigo seus conhecimentos de laboratório. Seu auxílio foi essencial para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos bolsistas (Tayane, Edivaldo, Clara e Dani), pela constante dedicação na realização de suas atividades.

Ao meu amigo Erivan (Bam), funcionário da ETE experimental do campus universitário, por toda ajuda e presteza, e por todos os momentos de descontração em meio as longas coletas.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao LARHISA (Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental), pelo espaço concedido para realização desta pesquisa.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo geral	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Processos de separação por membranas	2
2.2. Características das membranas	5
2.2.1. Geometria da membrana	5
2.2.2. Espessura	6
2.2.3. Permeabilidade hidráulica	6
2.3. Fenômenos envolvidos nos processos de separação por membranas	6
2.3.1. Polarização de concentração	6
2.3.2. <i>Fouling</i>	7
2.4. Retrolavagem e limpeza química	9
2.5. Tipos de filtração	11
2.6. Parâmetros de controle nos processos de separação por membranas	12
2.7. Utilização de membranas no tratamento de esgotos	14
2.8. Ultrafiltração	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Sistema experimental	18
3.2. Delineamento experimental	20
3.2.1. Padronização dos experimentos	22
3.2.2. Tratamentos estatístico dos dados	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Caracterização da membrana de ultrafiltração	23
4.2. Caracterização da alimentação	24
4.3. Fluxo permeado	24

4.4. Influência da pressão transmembrana e da vazão de concentrado na qualidade do permeado	27
4.5. Rejeição dos constituintes pela membrana	34
4.6. Balanço de massa considerando que houve falha na vedação das extremidades da membrana	36
5. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esboço do processo de separação por membranas (Fonte: Metcalf & Eddy, 2003)	3
Figura 2 - Esquema dos mecanismos de separação em membranas porosas e densas (Fonte: Baker, 2004)	4
Figura 3 - Importância da polarização de concentração e do <i>fouling</i> na redução do fluxo permeado (Fonte: Schneider & Tsutiya, 2001)	7
Figura 4 - Formas de <i>fouling</i> pelo acúmulo de sólidos: a) estreitamento do poro, b) obstrução do poro, c) formação da camada de gel (Fonte: Metcalf & Eddy, 2003)	8
Figura 5 - Recuperação parcial do fluxo permeado por meio da operação de retrolavagem (Fonte: Habert et al., 2006)	10
Figura 6 - Comparação esquemática entre filtração convencional (filtração frontal ou “Dead End Filtration”) e a filtração em escoamento tangencial (filtração tangencial ou “Cross Flow Filtration”) (Fonte: Habert et al., 2006)	12
Figura 7 - Esquema de membrana microporosa com representação das resistências adicionais inerentes ao fenômeno da adsorção (R_a), bloqueio físico de poros (R_b), a formação de camada de gel (R_c), ao fenômeno de polarização de concentração (R_{pc}), além da própria resistência que a membrana apresenta (R_m) (Fonte: Habert et al., 2006)	14
Figura 8 - Representação esquemática do <i>fouling</i> em membrana de ultrafiltração (Fonte: Baker, 2004)	18
Figura 9 - Diagrama esquemático simplificado do sistema experimental de ultrafiltração	19
Figura 10 - Equipamento de membrana em escala piloto utilizado na pesquisa (a), com detalhe para a membrana de UF acoplada no equipamento (b)	19
Figura 11 - Curva de declínio do fluxo permeado com o tempo de filtração para a condição operacional de pressão de 1,5 bar e vazão de concentrado de 600 L/h	21
Figura 12 - Permeabilidade hidráulica da membrana de ultrafiltração ($52,852 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) antes do início do experimento	24
Figura 13 - Declínio de fluxo permeado com o tempo de filtração para os quatro tipos de tratamento (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta)	25

- Figura 14** - Gráficos dos valores médios para cada indicador de qualidade, sendo PbVb – Pressão baixa + Vazão baixa; PbVa – Pressão baixa + Vazão alta; PaVb – Pressão alta + Vazão baixa; PaVa – Pressão alta + Vazão alta. O gradiente de cor representa os tempos de coleta, onde: T0 representa as condições do esgoto afluente à membrana, e os demais os intervalos de tempo (min) entre as coletas. As barras representam o intervalo de confiança (95%) dos valores amostrados28
- Figura 15** - Gráficos da ANOVA two-way para cada um dos indicadores de qualidade. As barras representam o intervalo de confiança (95%) dos valores amostrados. Os valores de p são mostrados para os efeitos isolados de pressão e vazão e sua interação. Valores significativos ($p < 0,05$) estão em negrito 31
- Figura 16** - Remoção dos indicadores Turbidez, SST (Sólidos Suspensos Totais), Cálcio, e DQO (Demanda Química de Oxigênio) pela membrana de ultrafiltração para os quatro tipos de tratamento (PbVb – Pressão baixa + Vazão baixa; PbVa – Pressão baixa + Vazão alta; PaVb – Pressão alta + Vazão baixa; PaVa – Pressão alta + Vazão alta) ..35
- Figura 17** - Esquema ilustrativo do processo de filtração considerando a existência de falha na resina presente nas extremidades da membrana37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porosidade nominal das membranas, pressão de operação e principais materiais retidos pelas membranas utilizadas no tratamento de esgotos (Fonte: Adaptado de Schneider & Tsutiya, 2001)	4
Tabela 2 - Caracterização da membrana de ultrafiltração (Fonte: Pam Membranas Seletivas LTDA, 2012)	20
Tabela 3 - Planejamento experimental para os ensaios realizados	20
Tabela 4 - Indicadores físico-químicos e seus respectivos métodos analíticos.....	22
Tabela 5 - Média dos indicadores de qualidade para o esgoto utilizado como afluente da membrana de ultrafiltração	24
Tabela 6 - Significância (valor p) do efeito da pressão (P), vazão de concentrado (V), da interação de ambas (P x V) e da interação tempo, pressão e vazão (T x P x V) nos indicadores de qualidade nos ensaios de ultrafiltração realizados	29
Tabela 7 - Balanço de massa para o indicador turbidez considerando os quatro tipos de tratamentos (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta)	38
Tabela 8 - Balanço de massa para o indicador sólidos suspensos totais considerando os quatro tipos de tratamentos (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta)	39

RESUMO

Apesar das inúmeras vantagens advindas do uso da tecnologia de membranas filtrantes, algumas limitações inerentes ao processo de incrustação tornam-se relevantes para sua aplicabilidade. O controle das condições operacionais consiste em importante ferramenta para mitigar o *fouling* e alcançar bons níveis de eficiência. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar o efeito da pressão transmembrana e da vazão de concentrado no desempenho da ultrafiltração, aplicada ao pós-tratamento de esgoto sanitário. O processo foi avaliado e otimizado variando-se a pressão (0,5 e 1,5 bar) e a vazão de concentrado (300 e 600 L/h), por meio de um planejamento fatorial 2^2 , a fim de investigar os efeitos no fluxo permeado e na qualidade dos efluentes gerados, em cada condição operacional. Avaliaram-se os seguintes indicadores de qualidade para os permeados: pH, Condutividade Elétrica, Sólidos Suspensos Totais, Turbidez, Cálcio e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Em todos os ensaios, observou-se diminuição acentuada do fluxo permeado nos instantes iniciais, seguida de uma queda lenta que se prolongou até atingir um patamar relativamente constante por volta dos 120 minutos de filtração. O aumento da pressão resultou em maior fluxo permeado inicial, porém com maior queda do fluxo com o tempo, evidenciando um processo de incrustação mais pronunciado. Por outro lado, o aumento da vazão de concentrado resultou em queda mais lenta de fluxo permeado com o tempo de filtração. Com relação a qualidade dos permeados, a pressão transmembrana de 0,5 bar foi a que permitiu melhores resultados, sendo confirmado estatisticamente, por meio do teste da ANOVA *two-way* com medidas repetidas, efeito significativo da pressão sobre a turbidez do permeado. A vazão de concentrado, por sua vez, não apresentou influência significativa sobre nenhum dos parâmetros de qualidade. Dessa forma, concluiu-se que, do ponto de vista econômico e ambiental, é mais interessante operar sistemas de membranas de ultrafiltração a uma menor vazão de concentrado associado a uma pressão transmembrana baixa, uma vez que sob estas condições haverá menor produção de rejeito e o permeado apresentará menores concentrações dos constituintes analisados, notadamente turbidez mais baixa.

Palavras-chave: condições operacionais, filtração tangencial, fluxo permeado, incrustação, polarização por concentração.

ABSTRACT

Despite the numerous advantages resulting from the use of membrane filters technology, intrinsic limitations *fouling* process become relevant to its applicability. The control of operating conditions is an important tool to mitigate *fouling* and achieve good levels of efficiency. In this sense, the objective of this study was to investigate the effect of transmembrane pressure and concentrate flow in the performance of ultrafiltration, applied to the post-treatment of domestic sewage. The process was evaluated and optimized by varying the pressure (0.5 and 1.5 bar) and the concentrate flow (300 and 600 L/h), using a 2² factorial design, in order to investigate the effects on the permeate flow and quality of effluents generated at each operating condition. We evaluated the following quality indicators for permeate: pH, electrical conductivity, total suspended solids, turbidity, calcium and Chemical Oxygen Demand (COD). In all tests, we observed marked reduction in the permeate flux at the early stages, followed by a slow decline that lasted until it reaches a relatively constant level, around 120 minutes of filtration. The increased pressure resulted in a higher initial permeate flux, but the decrease of the flow with time is greater for tests at higher pressure, indicating a more pronounced *fouling* process. On the other hand, increasing the concentrate flow resulted in a slower decline in permeate flux with the filtration time. Regarding the quality of permeate, the transmembrane pressure of 0,5 bar was the one that allowed better results, and was statistically confirmed through the two-way ANOVA test with repeated measures, significant effect of pressure on the turbidity of the permeate. The concentrate flow, in turn, showed no significant influence on any of the quality parameters. Thus, we conclude that, from an economic and environmental point of view, it is more interesting to operate ultrafiltration membrane system with a lower concentrate flow associated with a low transmembrane pressure, since under these conditions will produce less waste, and the permeate will present lower concentrations of the analyzed constituent, especially lower turbidity.

Key words: crossflow filtration, concentration polarization, *fouling*, operating conditions, permeate flow.

1. INTRODUÇÃO

O atual cenário de degradação dos recursos hídricos põe em questão a confiabilidade dos sistemas convencionais de tratamento de água. Associado a isto, as previsões de escassez deste recurso têm gerado um grande interesse por tecnologias de tratamento de esgoto que atinjam padrões de qualidade compatíveis com o reúso.

Uma ampla variedade de tecnologias de tratamento avançado de esgoto tem sido desenvolvida com a finalidade de remover constituintes residuais encontrados em efluentes tratados. Nesse contexto, a utilização de processos de filtração com membranas tem se tornado cada vez mais evidente, devido às melhorias em sua forma e tecnologia, além da redução dos custos de sua implementação.

Maiores restrições impostas pelos padrões e regulamentos ambientais, em muitas partes do mundo, e o alto crescimento populacional, especialmente em áreas com escassez de água, irão impulsionar ainda mais o investimento em sistemas de tratamento de esgoto envolvendo membranas.

A associação da tecnologia de membranas com o tratamento biológico de águas residuárias tem sido alvo de grande interesse em pesquisas de pós-tratamento de esgoto, haja vista as inúmeras vantagens advindas dessa combinação, que consiste em técnica de depuração de efluentes com viabilidade econômica já comprovada em escala real de tratamento.

Apesar das vantagens, algumas limitações inerentes ao processo de incrustação (*fouling*) das membranas tornam-se relevantes para sua aplicação. A incrustação é uma grande preocupação para os sistemas de filtração com membranas, uma vez que conduz à redução do fluxo permeado, ao aumento de demanda por energia e à diminuição da vida útil da membrana.

Apesar do número de estudos relacionados ao controle da incrustação em membranas ser muito grande, o *fouling* ainda constitui um problema relevante. O domínio das condições operacionais em processos de filtração com membranas, com vistas ao controle da incrustação, consiste em importante ferramenta para se alcançar bons níveis de eficiência e viabilizar a produção de efluentes capazes de atender a padrões restritos de emissão e diversas modalidades de reúso.

Um número pouco expressivo de estudos envolvendo a tecnologia de membranas aplicada ao tratamento de esgotos tem focado suas atenções em otimização das condições

operacionais. Em busca na literatura sobre o assunto, o pouco encontrado estava relacionado, principalmente, a efluentes industriais. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi investigar o efeito da pressão e da vazão de concentrado no desempenho de membrana de ultrafiltração, aplicada ao pós-tratamento de esgoto sanitário, por meio de testes sob diferentes condições operacionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da pressão transmembrana e da vazão de concentrado no desempenho de membrana de ultrafiltração, aplicada ao pós-tratamento de esgoto sanitário, por meio de testes sob diferentes condições operacionais.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Identificar a condição operacional que retarda o desenvolvimento do *fouling*;
2. Avaliar se a vazão de concentrado contribui de forma significativa para uma menor diminuição do fluxo permeado com o tempo;
3. Verificar se há variação na rejeição de algum constituinte nas diferentes condições operacionais;

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item serão apresentados os processos de separação por membranas (PSM) através de conceitos básicos, suas aplicações e limitações devido à polarização de concentração e as incrustações (*fouling*). Será abordado também, de maneira específica, o processo de ultrafiltração. Em seguida, será apresentada a revisão de literatura relacionada ao emprego dos PSM no tratamento de esgoto, com foco na influência de condições operacionais no desempenho do processo.

2.1 Processos de separação por membranas

Os PSM são capazes de restringir, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na corrente a ser tratada, alcançando remoção de partículas que abrangem constituintes dissolvidos, tipicamente da ordem de 0,0001 a 1,0 μm . Desta forma, o papel da membrana, como mostra a Figura 1, é servir como barreira seletiva que permita a passagem de certos constituintes, retendo outros encontrados na massa de líquido filtrada (Metcalf & Eddy, 2003; Habert et al., 2006).

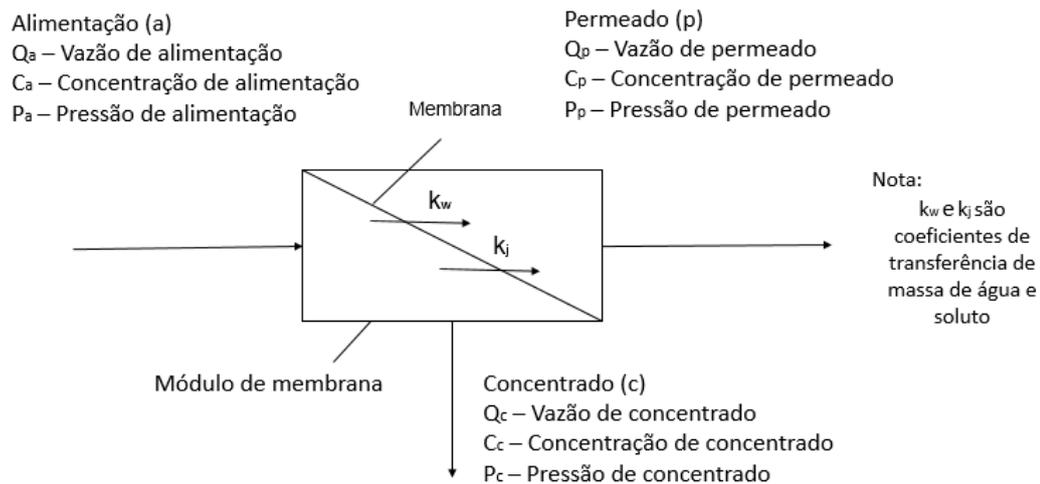


Figura 1. Esboço do processo de separação por membranas. Fonte: Metcalf & Eddy (2003).

Os PSM incluem, dentre outras tecnologias, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Tais processos são os mais utilizados na área do saneamento e podem ser classificados de diversas maneiras, envolvendo o tipo de material que constitui as membranas, a natureza da força motriz, o mecanismo de separação e o tamanho nominal das partículas passíveis de separação (Schneider & Tsutiya, 2001).

Em princípio, qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada pode ser utilizado para fabricação de membranas. No entanto, a natureza do material que constitui a membrana é uma das características que define o tipo de aplicação e a eficiência na separação. De forma geral, as membranas podem ser constituídas de materiais orgânicos (poliméricos) ou inorgânicos (cerâmicos ou metálicos) (Schneider & Tsutiya, 200; Van der Bruggen et al., 2003)

A força motriz que impulsiona a separação em grande parte das membranas usadas na área do saneamento é a pressão. Nestes casos, a pressão exercida sobre a membrana promove a formação de dois fluxos: o permeado, que representa a fração do líquido que percola a membrana, e o concentrado, que consiste na parte que foi retida pela membrana (Van der Bruggen et al., 2003).

A pressão hidráulica utilizada para se obter a separação desejada e o tamanho do poro são duas características que distinguem esses quatro tipos de membranas. MF, UF, NF e OI apresentam, nesta ordem, tamanho de poro decrescente, de forma que as três primeiras membranas são classificadas como porosas e a OI como densa, isto é, não apresenta poros em sua superfície. Por outro lado, a faixa de pressão de operação cresce

na ordem apresentada, de maneira que MF e UF são chamadas membranas de baixa pressão de operação e NF e OI membranas de alta pressão de operação. A Tabela 1 mostra o tamanho do poro, a pressão de operação e o material retido por cada um desses tipos de membranas.

Tabela 1. Porosidade nominal das membranas, pressão de operação e principais materiais retidos pelas membranas utilizadas no tratamento de esgotos (Fonte: Adaptado de Schneider & Tsutiya, 2001).

Membrana	Porosidade	Pressão (bar)	Material retido
Microfiltração	0,1 – 0,2 μm^a	< 2	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas
Ultrafiltração	1.000 – 100.000D ^b	2 – 10	Material removido na MF + colóides + totalidade de vírus
Nanofiltração	200 – 1.000D	5 - 40	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior do que a porosidade média da membrana
Osmose Inversa	< 200D	8 - 200	Íons, praticamente toda a matéria orgânica

^a μm : micrômetros (10^{-6} m); ^b D: Dalton, corresponde ao peso de um átomo de hidrogênio.

Dois modelos utilizados para descrever o mecanismo de separação nos PSM estão ilustrados na Figura 2. O primeiro modelo, de escoamento pelos poros, é o poro-fluxo, no qual o permeado é transportado por convecção orientado pela pressão através dos estreitos poros existentes na superfície da membrana, permitindo que a separação ocorra por exclusão de partículas/colóides/moléculas de dimensões maiores que a do poro (Baker, 2004).

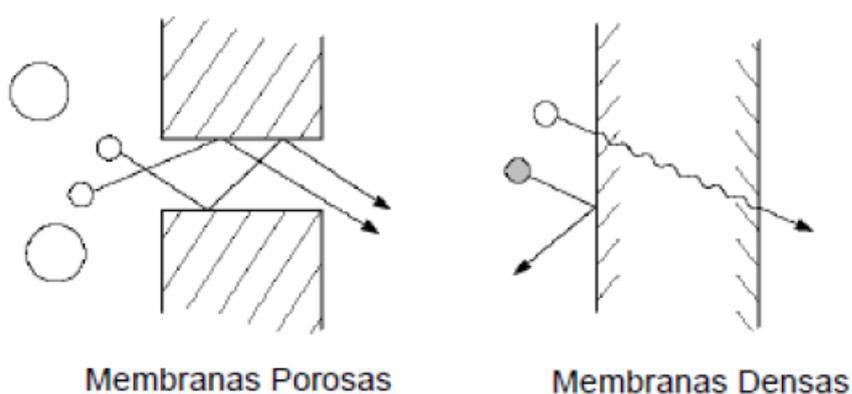


Figura 2. Esquema dos mecanismos de separação em membranas porosas e densas. Fonte: Baker, 2004.

O outro modelo é o da solução-difusão, no qual o permeado se dissolve no material da membrana e então se difunde através dela, na direção do menor gradiente de concentração. Neste caso, o permeado é separado devido à diferença de solubilidade entre os compostos a serem separados e o material da membrana e da difusão dos mesmos através do filme polimérico (Baker, 2004).

2.2 Características das membranas

2.2.1 Geometria da membrana

As membranas podem apresentar geometria plana (placas verticais ou espiral) ou cilíndrica (tubular, capilar e fibra oca), dependendo do processo de separação a que se destinam. Como no presente trabalho foi utilizada uma membrana do tipo fibra oca, serão discutidos maiores detalhes a respeito desta geometria.

Módulos de fibra oca são geralmente mais baratos de fabricar e podem tolerar vigorosas retrolavagens. Para membranas tubulares e do tipo placas verticais, a dinâmica e distribuição do fluido podem ser provavelmente mais fáceis de serem controlados devido à largura do canal da membrana ser mais bem definida (Cui et al., 2003).

Membranas do tipo fibra oca têm recebido grande atenção durante os últimos anos devido às vantagens que oferecem. Os sistemas de fibras ocas utilizados na MF e UF são constituídos por fibras que atravessam o módulo inteiro. Nestes a relação entre a área de permeação e o volume do módulo, conhecida como densidade de empacotamento, é muito superior à das demais geometrias, o que representa uma melhor utilização do espaço e uma redução no custo do equipamento (Habert et al., 2006).

As fibras são fixadas nas duas extremidades de um tubo por meio de uma resina que também serve para a vedação e separação dos compartimentos de água bruta e permeado. Esses sistemas podem ser operados de duas maneiras distintas: a água bruta pode ser bombeada pelo interior da fibra, sendo o permeado coletado no interior do cilindro, ou a água bruta é bombeada para dentro do tubo e o permeado é recolhido nas extremidades do cilindro, depois de percolação pelo interior das fibras (Schneider & Tsutiya, 2001). A segunda alternativa representa o tipo de membrana utilizada neste trabalho, na qual o sentido do fluxo é fora para dentro da fibra.

Embora apresentem inúmeras vantagens, as membranas de fibra oca podem ser mais propensas ao *fouling*, requerendo retrolavagens e limpezas químicas mais frequentes, quando comparadas com as demais geometrias (Silva, 2009).

2.2.2 Espessura

Em membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a sua resistência ao fluxo e menor a taxa de permeação. Para aumentar a resistência mecânica das membranas, elas apresentam suporte macroporoso. Dessa forma, a camada filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam com resistências decrescentes e em série (Pelegri, 2004).

2.2.3 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica da membrana pode ser entendida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece à passagem de um dado solvente e, portanto, permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo permeado normalmente vem expresso em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, de forma a comparar a permeabilidade de membranas com diferentes áreas. O inverso da permeabilidade é a medida de resistência (R) que o meio oferece ao transporte. A permeabilidade depende das características tanto da membrana (porosidade, raio do poro, tortuosidade e espessura), como do fluido que permeia a membrana (viscosidade) (Habert et al., 2006).

2.3 Fenômenos envolvidos nos processos de separação por membranas

2.3.1 Polarização de concentração

A redução de fluxo em sistemas de filtração com membranas está associada também a fenômenos operacionais, tal como a polarização de concentração. O fato das membranas permitirem a passagem preferencial de um ou mais componentes em detrimento de outros, faz com que a concentração de componentes nas proximidades da membrana seja maior que no seio do fluido e, como consequência disso, forma-se um movimento difusivo dos componentes no sentido de retornar ao seio da solução, provocando uma resistência adicional à transferência de massa do solvente, com consequente queda no fluxo permeado (Habert et al., 2006).

O fenômeno da polarização de concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e é afetado pela concentração da alimentação, de forma que quanto mais concentrada, maior será o nível de polarização e, portanto, maior será o impacto sobre o fluxo permeado. Este fenômeno não inclui a formação de tortas de filtro, de camadas de gel, de sais precipitados ou de biofilmes microbianos, que são consequências secundárias da formação da camada de polarização de concentração (Schneider & Tsutiya, 2001; Silva, 2009).

Durante o período inicial de operação a polarização de concentração é a principal razão da queda de fluxo permeado, conforme mostra a Figura 3. É importante salientar que a polarização de concentração é reversível, ou seja, uma vez terminada a operação de limpeza da membrana a permeabilidade é recuperada e, além disso, pode ser controlada através do ajuste da velocidade da água de alimentação (Sablani et al., 2001).

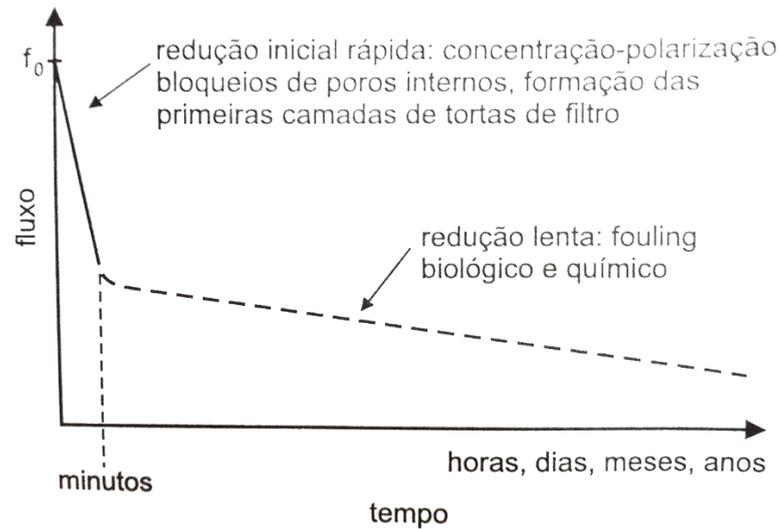


Figura 3. Importância da polarização de concentração e do *fouling* na redução do fluxo permeado. Fonte: Schneider & Tsutiya (2001).

2.3.2 Fouling

O *fouling* ou incrustação é a deposição de componentes da alimentação sobre a superfície da membrana e/ou dentro dos poros da membrana, que confere resistência adicional à filtração. Este processo pode resultar em maior pressão transmembrana, para uma operação de fluxo constante, ou em menor fluxo, ao longo do tempo, em caso de operação com pressão transmembrana constante (Poorasgari et al., 2015).

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), o fenômeno do *fouling* em membranas pode ocorrer de três formas:

- 1) Acúmulo de constituintes da água de alimentação sobre a superfície da membrana;
- 2) Formação de precipitados químicos devido as condições químicas da água de alimentação (*fouling* químico);
- 3) Danos à membrana devido a presença de substâncias químicas que podem reagir com o material que compõe a membrana, ou agentes biológicos que podem colonizar a membrana (*fouling* biológico).

O *fouling* devido ao acúmulo de constituintes sobre a superfície da membrana pode acontecer devido a três fatores, conforme mostra a Figura 4: estreitamento do poro, obstrução do poro ou formação de camada de gel. Os mecanismos de estreitamento e obstrução do poro ocorrerão somente quando o material sólido for menor do que o tamanho do poro da membrana, mas caso grande parte das partículas tenham maiores dimensões que o poro da membrana, ocorrerá a formação da camada de gel (Chae et al., 2006).

A presença da camada de gel pode aumentar a seletividade da membrana, pois essa camada passa a atuar como membrana adicional. A camada cresce não somente pela incorporação de material particulado com diâmetro maior do que os poros da torta, mas também pela incorporação de colóides, partículas e moléculas de tamanho menor do que os poros da torta. Em membranas de separação de material particulado, como a UF, a formação dessa camada resulta em aumento vertiginoso da resistência da membrana, acompanhada de forte redução do fluxo permeado (Schneider & Tsutiya, 2001; Silva, 2009).

A formação rápida de tortas de filtro na superfície de membranas é inevitável, principalmente em módulos de filtração frontal. A operação de membranas depende, portanto, da remoção periódica das tortas de filtro, o que ocorre por processos de retrolavagem (Kennedy et al., 1999).

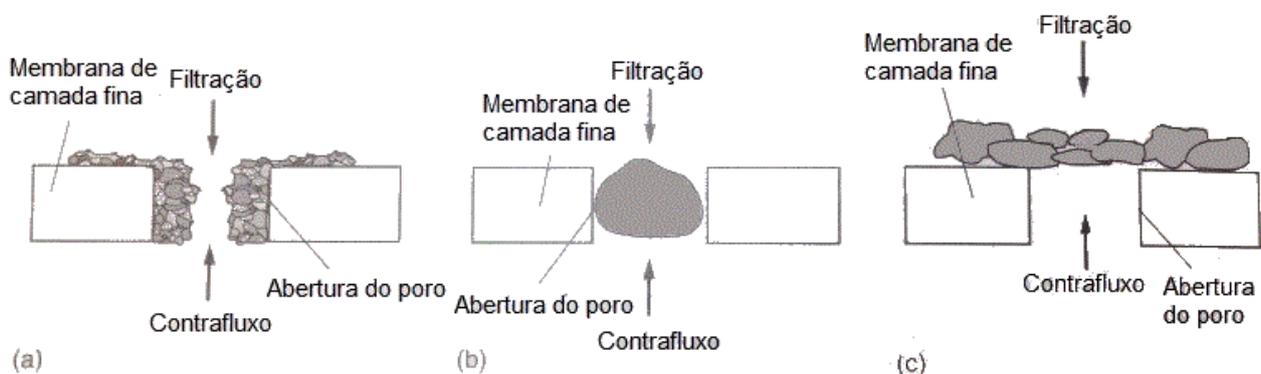


Figura 4. Formas de *fouling* pelo acúmulo de sólidos: a) estreitamento do poro, b) obstrução do poro, c) formação da camada de gel. Fonte: Metcalf & Eddy, 2003.

A precipitação de sais em superfícies de membranas ocorre com maior frequência em sistemas de NF e OI, nas quais os índices de rejeição de sais são elevados (até 99%), resultando em aumento da concentração de sais no concentrado e, portanto, na superfície da membrana (Schneider & Tsutiya, 2001).

A formação de depósitos de matéria orgânica e o crescimento de comunidades microbianas na superfície das membranas (*biofouling*), consiste em importantes fatores relacionados a incrustações e, portanto, redução do fluxo operacional, especialmente

quando se trabalha com MF e UF. Caso o acúmulo de material desse tipo atinja um nível muito elevado, a limpeza química não será mais capaz de remover os constituintes de forma eficaz, o que resultará em redução da permeabilidade hidráulica da membrana (Zhu et al., 2012).

O termo *biofouling* refere-se à deposição e crescimento de biofilme, o qual consiste em conjuntos de células microbianas aderidos a uma superfície envoltas por uma matriz de substâncias poliméricas extracelulares. Essa matriz funciona como um filtro e é um poderoso agente protetor dos microrganismos no interior do biofilme contra a ação de biocidas (Matin et al., 2011).

Segundo Schneider & Tsutiya (2001), o *biofouling* pode interferir no processo de filtração de várias maneiras:

- Redução gradual do fluxo permeado devido ao crescimento do biofilme na membrana;
- Aumento do grau de polarização de concentração devido à redução na turbulência na superfície da membrana;
- Formação de sítios de cristalização no interior de biofilmes podem induzir a precipitação de sais minerais de baixa solubilidade;
- Desenvolvimento de maior diferencial de pressão pelo bloqueio de partes do canal de alimentação pelo biofilme;
- Biodegradação do polímero da membrana pela ação de metabólitos microbianos (ácidos) ou pelo uso de biocidas oxidante utilizados para remoção do biofilme;
- Contaminação do permeado em virtude do crescimento de biofilmes nos canais de permeado.

Uma das principais limitações para o uso de PSM no tratamento de águas residuárias é o requerimento de elevado consumo de energia em virtude da diminuição da permeabilidade da membrana como consequência do *fouling*, visto que para manter o fluxo de operação constante com o tempo, é necessário o aumento da pressão transmembrana. Nesse sentido, existem algumas técnicas utilizadas para minimizar os efeitos do *fouling* nos PSM, tais como retrolavagem e a limpeza química (Zhu et al., 2012).

2.4 Retrolavagem e limpeza química

Estratégias para minimizar o efeito do *fouling* incluem, basicamente, a retrolavagem (backflushing) e a limpeza química das membranas em intervalos regulares. Incrustações

reversíveis são facilmente controladas por meio de retrolavagem periódica, enquanto que incrustações irreversíveis requerem limpeza química (Van der Bruggen et al., 2003).

A retrolavagem é aplicada rotineiramente em membranas de MF e UF, e esporadicamente, em sistemas de NF e OI, e resulta em recuperação, ao menos parcial, do fluxo permeado, conforme apresentado na Figura 5. Consiste em processo rápido, que dura entre 30 segundos e um minuto, e é iniciado quando a pressão ou o fluxo de filtração atinge um valor no qual a continuação da filtração se torna antieconômica (Schneider & Tsutiya, 2001).

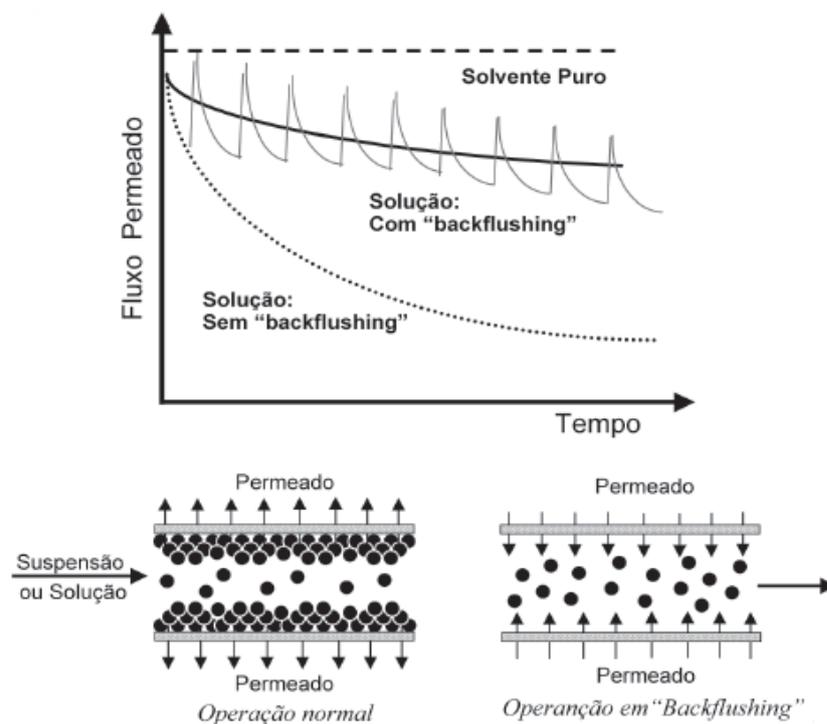


Figura 5. Recuperação parcial do fluxo permeado por meio da operação de retrolavagem. Fonte: Habert et al. (2006).

A limpeza química é realizada em todos os PSM, porém existem grandes diferenças na frequência da realização deste procedimento. Existe uma gama de agentes de limpeza disponíveis comercialmente, mas a escolha do produto ideal depende das características da alimentação e do tipo de material que constitui a membrana. A concentração do agente e o tempo de limpeza são parâmetros também importantes face à resistência química da membrana (Van der Bruggen et al., 2003).

A aplicação de ciclos de limpeza química, em intervalos adequados, impede o comprometimento irreversível da membrana e o crescimento excessivo de biofilmes. A limpeza química pode ser realizada utilizando-se soluções ácidas e alcalinas, de forma isolada ou conjuntamente. A limpeza ácida é geralmente empregada para a remoção de

depósitos inorgânicos, enquanto que depósitos orgânicos e biofilmes são removidos com formulações alcalinas (Schneider & Tsutiya, 2001; Habert et al., 2006).

Todas as soluções de limpeza incluem biocidas para inativação dos microrganismos. O pH da solução de limpeza deve ser compatível com a faixa de pH da membrana. A análise prévia da compatibilidade entre os componentes das soluções de limpeza e os polímeros da membrana, é imprescindível para evitar a degradação do material da membrana (Schneider & Tsutiya, 2001).

2.5 Tipos de filtração

Uma das principais características dos PSM é que eles podem ser operados em escoamento tangencial, além da operação clássica com escoamento frontal. Quando se trata de solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão, deve ser constante com o tempo para estes dois modos de operação, como mostra a curva 1 da Figura 6 (Habert et al., 2006).

Na filtração do tipo frontal, também conhecida como “Dead End Filtration”, o fluxo do líquido a ser filtrado é dirigido perpendicularmente à superfície da membrana, de forma que toda a alimentação é forçada à filtração, acelerando a taxa de incrustação e fazendo com que o desempenho do processo seja consideravelmente reduzido em um curto período de tempo. Além disso, a compactação da incrustação em filtração frontal diminui a eficiência das limpezas, visto que a sujeira é pressurizada contra a membrana, podendo aderir-se irreversivelmente a ela, diminuindo consideravelmente a vida útil da membrana. Este modo de filtração é indicado para casos em que a concentração de partículas a ser removida é baixa.

No entanto, grande parte das correntes possuem concentrações elevadas de macromoléculas, as quais se adensam rapidamente sobre a superfície da membrana em caso de filtração frontal, resultando em queda na taxa de filtração para níveis inaceitáveis. Nestes casos, a filtração do tipo tangencial, também conhecida como “Cross Flow Filtration” é a alternativa, fornecendo os meios para manter estáveis as taxas de filtração.

Os princípios teóricos da filtração tangencial baseiam-se na premissa de que a concentração de sólidos suspensos/macromoléculas na superfície da membrana pode ser controlada em função da velocidade da corrente que flui em paralelo àquela superfície. Neste caso, a suspensão ou solução escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Assim, pode-se dizer que

este modo de filtração consiste na criação de fluxo turbulento sobre a superfície da membrana, limitando o acúmulo de material retido sobre a mesma.

É importante salientar que, no caso da filtração tangencial, o fluxo permeado pode permanecer constante com o tempo, mas em um valor menor do que o obtido com solvente puro, na mesma pressão de operação, uma vez que o aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana provoca uma resistência adicional à transferência de massa. Conforme pode ser visto na Figura 6 o aumento na concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana ocorre para os dois tipos de filtração, porém seu efeito pode ser minimizado alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação (Habert et al., 2006).

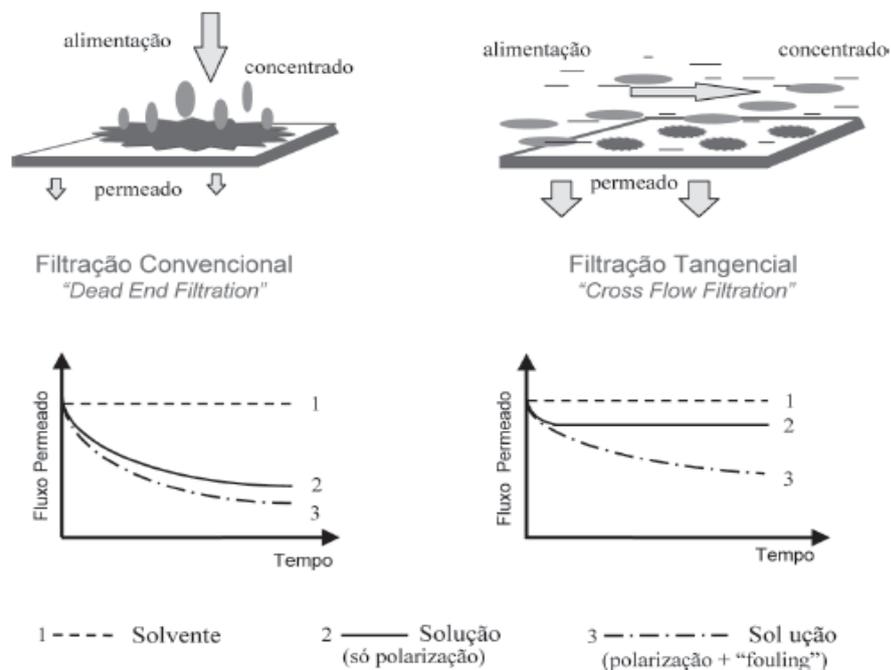


Figura 6. Comparação esquemática entre filtração convencional (filtração frontal ou "Dead End Filtration") e a filtração em escoamento tangencial (filtração tangencial ou "Cross Flow Filtration"). Fonte: Habert et al. (2006).

2.6 Parâmetros de controle nos processos de separação por membranas

De acordo com Kaster (2009), a viabilidade econômica de um processo de filtração com membranas depende do controle de diversos parâmetros. Os parâmetros que mais influenciam os PSM são:

- Condições operacionais – pressão transmembrana, temperatura, velocidade de escoamento;

- Propriedades físicas do fluido – concentração da alimentação, viscosidade, densidade, massas molares, difusividades dos componentes na membrana;
- Características intrínsecas da membrana – tortuosidade, tamanho e distribuição dos poros e natureza química do material que constitui a membrana.

Para fluidos que não contêm muitos componentes causadores de incrustação, altas pressões podem aumentar o valor do fluxo permeado. Entretanto, nos casos em que se forma com facilidade camadas de gel e incrustações na membrana, o aumento na pressão resulta na compactação dessas partículas sobre a superfície da membrana, levando ao declínio do fluxo. A operação em baixa pressão, por diminuir o fluxo permeado, diminui o aporte de soluto em direção à superfície da membrana, deixando-a menos polarizada. Desta forma, é possível obter um fluxo permeado mais baixo, inicialmente, mas que se mantém uniforme com o tempo. (Porter, 1990).

O aumento da temperatura da água de alimentação resulta em aumento do fluxo permeado, já que a temperatura está relacionada com a densidade e viscosidade dos fluidos. Fluidos de baixa viscosidade apresentam menor resistência à transferência de massa. Em relação a concentração da alimentação, seu aumento promove a queda do fluxo permeado, que tende a zero quando a mesma se aproxima da concentração da camada de gel (Cheryan, 1998).

O efeito da velocidade tangencial no fluxo permeado está associado ao aumento da turbulência, reduzindo a espessura da camada polarizada. Além disso, a velocidade tangencial aumenta a taxa de cisalhamento próxima à membrana com conseqüente arraste de incrustações para a corrente de concentrado, reduzindo o depósito de partículas e a retrodifusão dos compostos que são conduzidos até a membrana, responsáveis pela redução de fluxo (Drioli et al., 2003; Lin et al., 2004).

Conforme discutido anteriormente, existem inúmeros fenômenos que representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana, quais sejam: resistência devido ao fenômeno de adsorção, devido ao bloqueio físico de poros, devido a formação de camada de gel e devido ao fenômeno de polarização de concentração. Além disso, a membrana apresenta uma resistência natural ao transporte. A Figura 7 apresenta um esquema de uma membrana microporosa, onde estes fenômenos são ilustrados.

O controle das condições operacionais é importante não só para minimizar os efeitos da polarização de concentração, formação de camada de gel ou qualquer outro tipo de obstrução na membrana, mas também devido ao fator econômico. Cabe então destacar

que maiores valores de pressão transmembrana e velocidade tangencial resultam em maiores gastos de energia (Kaster, 2009).

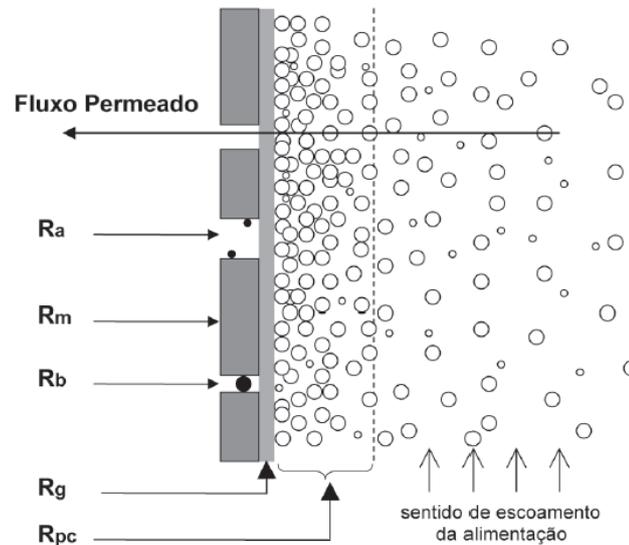


Figura 7. Esquema de membrana microporosa com representação das resistências adicionais inerentes ao fenômeno da adsorção (R_a), bloqueio físico de poros (R_b), a formação de camada de gel (R_g), ao fenômeno de polarização de concentração (R_{pc}), além da própria resistência que a membrana apresenta (R_m). Fonte: Habert et al. (2006).

2.7 Utilização de membranas no tratamento de esgotos

As aplicações práticas utilizando a tecnologia de membranas filtrantes iniciaram-se por volta da metade do século 20. Existe, hoje, um grande número de pesquisas relacionadas aos PSMs sendo desenvolvido, incluindo diversos aspectos, tais como materiais que compõem as membranas, utilização de membranas com diferentes tamanhos de poros, aplicação de diferentes pressões transmembrana e utilização de métodos para minimizar as incrustações, sendo estes fatores importantes para a concepção de membranas mais eficazes (Paipuri et al., 2015).

A aplicação da tecnologia de membranas no tratamento de esgoto tem se expandido nas últimas décadas em função da legislação ambiental cada vez mais restrita, dos avanços e melhorias que a tecnologia tem agregado, além da crescente necessidade de tecnologias que possibilitem o reúso do esgoto tratado (Madaeni & Eslamifard, 2010; Wei & Amy, 2012).

A utilização de membranas no final de sistemas de tratamentos convencionais de esgoto consiste em método viável para atingir bons níveis de qualidade de efluentes. Muitos pesquisadores da área têm focado suas atenções no tratamento avançado de esgotos de estações de tratamento para fins de reúso, comprovando esta aplicabilidade das membranas. O grande número de estudos voltados para utilização de membranas no

tratamento de diversos tipos de esgotos comprova sua rápida aceitação e o excelente desempenho que apresenta nesta área do saneamento (Qin et al., 2006; Herzberg et al., 2010).

As membranas são utilizadas no tratamento de esgotos provenientes de diversas fontes, tais como: esgotos sanitários (Shon et al., 2004; Lee et al., 2007; Wei & Amy, 2012), esgotos da indústria têxtil (Fersi & Dhahbi, 2008; Zheng et al., 2013; Buscio et al., 2015), esgotos da indústria de laticínios (Brião & Tavares, 2012), esgotos da indústria de borracha sintética (Almeida, 2007), esgotos de fábrica de óleo (Ahmad^a et al., 2005), esgotos de complexo petroquímico (Benito-Alcázar et al., 2010; Madaeni & Eslamifard, 2010), esgotos de curtumes (Roger et al., 2007; Mendoza-Roca et al., 2010; Molina et al., 2013), entre outros. A seguir são descritas algumas pesquisas desenvolvidas com a utilização dos PSM no tratamento de esgotos, com foco na influência de condições operacionais no desempenho do processo.

Thomassen et al. (2005) avaliaram o efeito da pressão transmembrana e da velocidade tangencial no *fouling* de membrana de MF, envolvendo a filtração de um tipo de cerveja. O *fouling* foi avaliado por meio da concentração de dois componentes da cerveja: um polissacarídeo (dextrina) e uma proteína (BSA). O efeito da pressão foi avaliado por meio de testes com 0,2; 0,5 e 2,5 bar a uma velocidade tangencial constante de $1,48 \text{ m.s}^{-1}$, já o efeito da velocidade tangencial foi avaliado utilizando os valores de 0,71; 1,48 e $2,38 \text{ m.s}^{-1}$ a uma pressão transmembrana constante de 0,5 bar. O fluxo permeado diminuiu com o tempo de operação, tornando-se constante após decorridos 30 minutos de filtração. Os resultados mostraram, ainda, que o aumento da pressão resultou em diminuição da transmissão tanto de dextrina quanto de BSA para o permeado, enquanto que o aumento da velocidade tangencial implicou em maiores concentrações destes componentes no permeado.

Tansel et al. (2009) investigaram o efeito da pressão sobre a resistência global de membranas de NF e OI durante filtração tangencial de efluente de bioreator aeróbio com elevado teor iônico. Perfis de fluxo permeado versus pressão mostraram que para a NF o fluxo permeado foi maior com o aumento da pressão. Já para a OI, o fluxo permeado aumentou com a pressão até atingir um valor de saturação, acima do qual o aumento de pressão não resultou em aumento proporcional do fluxo. Dessa forma, os resultados mostraram que a resistência da membrana é dependente da pressão e não está correlacionada linearmente com a pressão transmembrana para filtração de soluções concentradas submetidas a elevadas pressões operacionais.

Madaeni & Eslamifard (2010) estudaram a viabilidade do tratamento de efluente de um complexo petroquímico usando uma planta piloto de OI. O efluente foi pré-tratado com filtros de cartucho e, em seguida, aplicado ao sistema de OI com uma vazão da ordem de 2000-12000 L/h. Aplicando-se valores de pressão transmembrana de 5 a 22 bar, a vazão de permeado atingiu valores de 600-1500 L/h. Os resultados mostraram que DQO, DBO, Condutividade, Sólidos Dissolvidos Totais, Turbidez, Cor, SO_4 , NH_4 , Dureza de Cálcio, Dureza Total, Sólidos Suspensos e SiO_2 foram removidos, utilizando a OI, com taxa de remoção de até 98%. Além disso, o fluxo e a taxa de recuperação de permeado aumentaram para maiores valores de pressão transmembrana. A pressão de operação ótima para a OI foi determinada como sendo 15 bar, a qual conduziu a uma taxa de recuperação de água de 45%.

Brião & Tavares (2012) avaliaram o efeito da pressão e da velocidade tangencial no processo de UF de esgoto da indústria de laticínios, utilizando duas membranas com diferentes geometrias (tubular e espiral), visando a recuperação de sólidos do leite. Foram testadas as pressões 0,98; 1,96 e 2,94 bar para ambas as membranas, e as velocidades de 0,79; 1,42; 2,23 m.s^{-1} para a membrana tubular e 0,15; 0,27; 0,44 m.s^{-1} para a membrana espiral. Como variáveis de resposta utilizaram o fluxo permeado e as concentrações de proteína, óleos e graxas, lactose, fósforo, cálcio e DQO. A UF demonstrou ser um processo viável para a recuperação de sólidos lácteos e os resultados mostraram que a condição experimental otimizada para a membrana tubular foi obtida com a pressão de 2,94 bar, elevando a rejeição de lactose, e a velocidade tangencial de 2,23 m.s^{-1} , elevando o fluxo permeado e reduzindo a concentração de óleos e graxas. Quanto à membrana espiral, a pressão e a velocidade tangencial exerceram efeito somente sobre o fluxo permeado.

2.8 Ultrafiltração

A técnica de UF utiliza membranas finamente porosas para separar água de macromoléculas e colóides. Têm sido encontradas aplicações na remoção de partículas, bactérias e pirógenos, assim como na recuperação de ingredientes de valor nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica. É uma opção de custo efetivo em termos de alto fluxo de permeado, se comparada com a NF e a OI (Martin Lo et al., 2005; Shon et al. 2006).

A tecnologia de membranas e, em particular, a OI, tem sido utilizada em processos de tratamento de esgotos por mais de 30 anos. Entretanto, estas aplicações têm sido limitadas, de certa forma, devido à sensibilidade que as membranas de OI apresentam à incrustação

e a baixa eficácia das tecnologias convencionais de pré-tratamento. O processo de UF é um exemplo de forma de pré-tratamento capaz de melhorar o fluxo permeado e aumentar a vida útil de membranas de OI, pois removem a maior parte das partículas em suspensão que, normalmente, provocam a incrustação (Madaeni & Eslamifard, 2010; Lee et al., 2011; Kang & Cao, 2012).

Um fator determinante no desempenho da UF é a polarização de concentração, a qual provoca o *fouling* devido ao depósito de material coloidal e macromolecular na superfície da membrana (Shon et al. 2006).

A título de exemplo, o fluxo de água pura em membranas de UF é frequentemente superior a $1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$. No entanto, quando as membranas são utilizadas para separar soluções macromoleculares, o fluxo cai, dentro de pouco tempo, tipicamente, até $0,1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$. Essa queda imediata no fluxo é causada pela formação de camada de gel, em virtude de solutos retidos sobre a superfície da membrana, devido a polarização de concentração, formando uma espécie de barreira secundária ao fluxo através da membrana (Baker, 2004).

É importante salientar que esta primeira queda do fluxo permeado é determinada pela composição da solução de alimentação e pela hidrodinâmica do processo de filtração. Posteriormente, um declínio mais lento ocorre num período que pode ir de horas a meses a depender da solução de alimentação. Esse segundo declínio de fluxo é causado pela consolidação lenta de uma segunda camada de gel (bem mais difícil de controlar) na superfície da membrana, em virtude da polarização de concentração. Além das técnicas de retrolavagem e limpeza química, a operação a baixas pressões retarda a consolidação da camada de gel (Baker, 2004).

Se um ciclo regular de limpeza é repetido várias vezes, o fluxo permeado da membrana, eventualmente, não retornará ao seu valor original. Acredita-se que parte dessa perda permanente se deve a precipitados na superfície da membrana que não são removidos pelo procedimento de limpeza química. Uma outra causa de perda permanente de fluxo permeado é a incrustação interna da membrana, conforme ilustrado na Figura 8. Em decorrência da aplicação das membranas de UF na remoção de colóides e material particulado, o fluxo elevado característico dessas membranas pode ser transitório em virtude de estas serem mais susceptíveis à incrustação interna (Baker, 2004).

A concentração de macromoléculas retidas na superfície da membrana aumenta com o aumento da pressão operacional, logo a permeação de macromoléculas também

aumenta, diminuindo a rejeição dessas partículas pela membrana e, conseqüentemente, a sua eficiência. Esse efeito é mais evidente em operações a baixas pressões, nos quais o aumento de pressão provoca aumento de fluxo permeado e maior efeito da polarização de concentração. Para operações a pressões elevadas, a mudança do fluxo permeado com aumento da pressão é menos pronunciada, de modo que a diminuição da rejeição por parte da membrana é menos aparente (Baker, 2004).

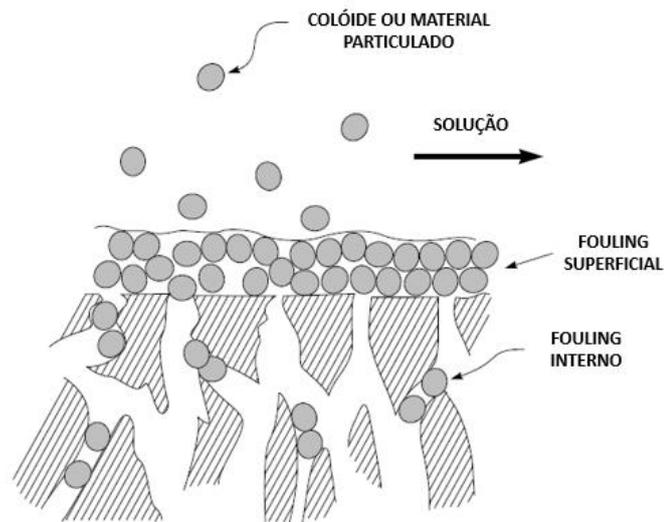


Figura 8. Representação esquemática do *fouling* em membrana de ultrafiltração. Fonte: Baker (2004).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Sistema Experimental

O estudo foi desenvolvido em um equipamento de membrana de ultrafiltração, fabricado pela PAM Membranas Seletivas Ltda, instalado no laboratório da Estação Experimental de Tratamento de Esgoto, localizada no campus central da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O esgoto afluente a essa unidade de tratamento experimental possuía características essencialmente domésticas, proveniente das residências universitárias, do Departamento de Educação Física, do restaurante universitário e do pousado universitário do referido campus.

O esgoto utilizado para alimentar a membrana de UF era proveniente de uma unidade de tratamento composta de filtro anaeróbio precedido por decanto digestor com duas câmaras em série. Na época da realização do experimento, a unidade de tratamento estava operando com baixa eficiência em virtude de problemas técnicos.

O sistema piloto de ultrafiltração era constituído de bomba centrífuga, membrana de ultrafiltração, painel hidráulico com rotâmetros e manômetros para o controle da vazão e

pressão, respectivamente, e tanques de armazenamento da alimentação e do permeado, conforme esquematizado na Figura 9.

O funcionamento do sistema ocorria de forma que o esgoto proveniente da ETE experimental era bombeado continuamente, durante a realização de cada ensaio, para o tanque de alimentação do equipamento de membrana. Quando acionado, a alimentação em contato com a membrana era separada em duas correntes: concentrado, o qual era descartado, e permeado que era direcionado para o tanque de armazenamento deste fluxo. A Figura 10 apresenta o equipamento de membrana de UF em escala piloto utilizado nesta pesquisa.

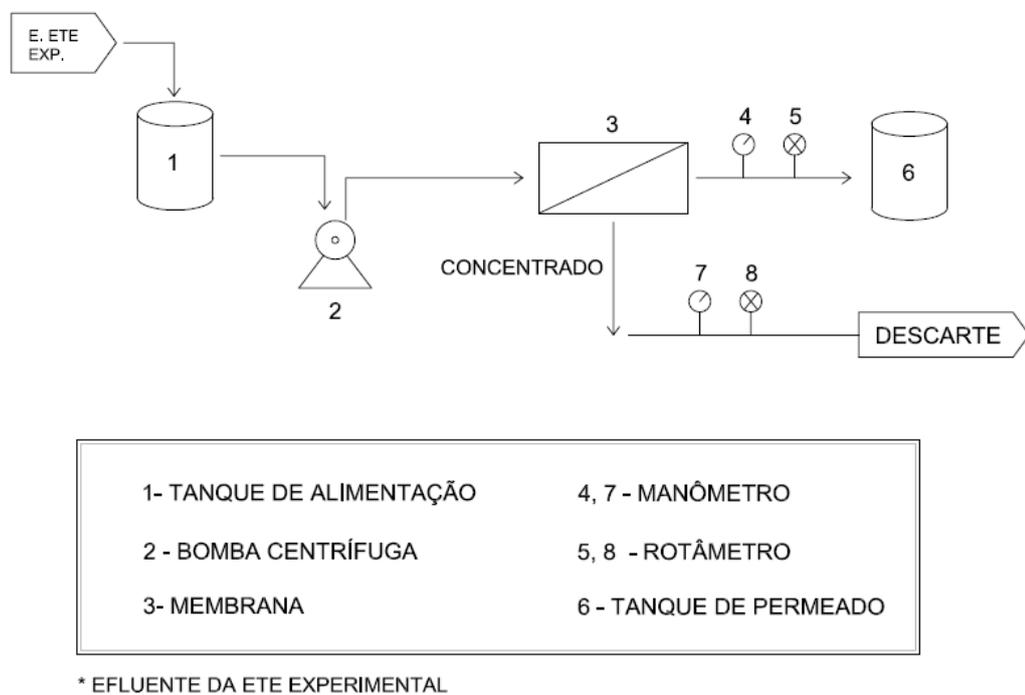


Figura 9. Digrama esquemático simplificado do sistema experimental de ultrafiltração.



Figura 10. Equipamento de membrana em escala piloto utilizado na pesquisa (a), com detalhe para a membrana de UF acoplada no equipamento (b). Fonte: Silva (2014).

A membrana de UF era do tipo polimérica, possuía fluxo de alimentação tangencial, tendo como principal mecanismo de separação a exclusão por tamanho molecular, e geometria cilíndrica do tipo fibra oca, com sentido de fluxo de fora para dentro. A Tabela 2 reúne algumas propriedades características da membrana de UF.

Tabela 2. Caracterização da membrana de ultrafiltração. Fonte: Pam Membranas Seletivas LTDA (2012).

Material	Polietersulfona (PES)
Camada Seletiva	Externa
Empacotamento (m ² /m ³)	950
Limites de pH	4 – 10
Área de Filtração (m ²)	4,085

3.2 Delineamento Experimental

O experimento foi constituído de quatro tratamentos, cada um composto por 2 fatores: pressão e vazão de concentrado. Foram realizadas três réplicas para cada tratamento, totalizando 12 ensaios. A otimização do processo foi feita por meio de um planejamento fatorial 2², cujas variáveis independentes foram a pressão transmembrana e vazão de concentrado. A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental com os valores de pressão e vazão de concentrado aplicados no experimento.

Na presente pesquisa, a vazão de concentrado foi utilizada como parâmetro indicador da velocidade tangencial, haja vista que, de acordo com Ahmad et al. (2005), a velocidade tangencial pode ser determinada a partir do fluxo de concentrado, o qual está diretamente ligado a vazão dessa corrente.

Tabela 3. Planejamento experimental para os ensaios realizados.

Número do Ensaio	Pressão (bar)	Vazão de Concentrado (L/h)
1	0,5	300
2	0,5	600
3	1,5	300
4	1,5	600

De maneira a facilitar a representação das variáveis categóricas em cada tratamento, adotou-se a seguinte legenda: pressão 0,5 bar, representa a pressão baixa (P_b); pressão

1,5 bar, representa a pressão alta (P_a); vazão de 300 L/h, representa a vazão baixa (V_b); e a vazão de 600 L/h, representa a vazão alta (V_a).

As condições operacionais foram determinadas experimentalmente, baseadas em ensaios preliminares, respeitando os valores máximos de pressão e vazão de concentrado suportados pelo sistema. Foi observado nos ensaios preliminares que valores de pressão e vazão de concentrado superiores a 1,5 bar e 600 L/h, respectivamente, causavam desequilíbrio e instabilidade no sistema.

Cada ensaio teve duração de 120 minutos, de forma que a cada 30 minutos era feito a coleta do permeado, para análise de qualidade desta corrente e aferição de fluxo permeado. Durante a realização de cada ensaio, tanto a vazão do permeado quanto a do concentrado, além de serem lidas no painel hidráulico do equipamento, eram também aferidas com auxílio de proveta e cronômetro, como forma de garantir a realização do experimento com os valores de pressão e vazão pré-estabelecidos.

O tempo de duração de cada ensaio foi determinado experimentalmente por meio da simulação de cada condição operacional. Em todas as simulações constatou-se que entre 90 e 120 minutos de operação, o fluxo permeado tornava-se constante, caracterizando o estabelecimento da camada de incrustação e indicando, portanto, fim da carreira de filtração. Na realização de cada simulação obteve-se um gráfico semelhante ao mostrado na Figura 11, cujos pontos representam uma média aritmética das réplicas para a condição operacional de pressão de 1,5 bar e vazão de concentrado de 600 L/h.

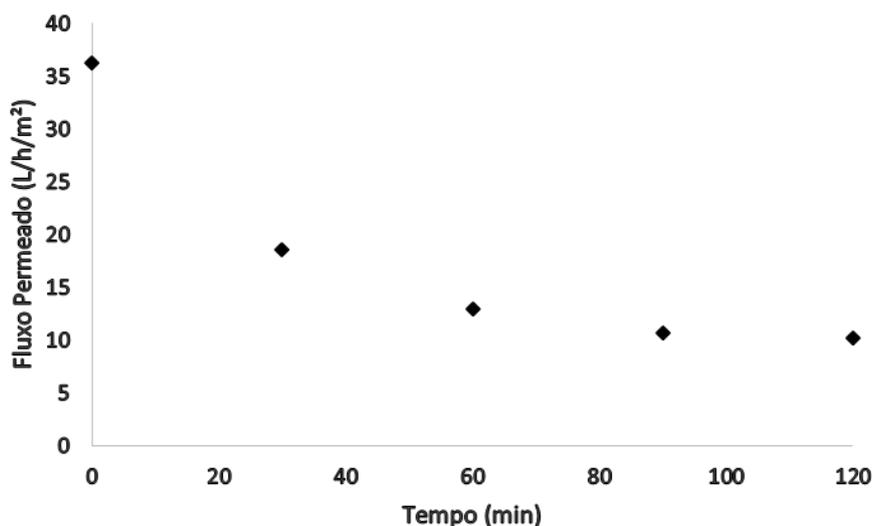


Figura 11. Curva de declínio do fluxo permeado com o tempo de filtração para a condição operacional de pressão de 1,5 bar e vazão de concentrado de 600 L/h.

Para a caracterização qualitativa das correntes de permeado geradas no experimento, bem como da alimentação da membrana, foram definidos os indicadores apresentados na Tabela 4, cujos métodos analíticos seguiram o determinado por Apha et al. (2005).

Embora membranas de UF não removam constituintes a nível iônico, ensaios preliminares realizados com a membrana em questão demonstraram existir remoção do íon cálcio. Por este motivo, optou-se por incluir este elemento na caracterização qualitativa das correntes de permeado geradas e do esgoto que alimentou a membrana.

Tabela 4. Indicadores físico-químicos e seus respectivos métodos analíticos

INDICADORES	MÉTODO ANALÍTICO
pH	Potenciométrico
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Potenciométrico
Turbidez (NTU)	Nefelométrico
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Gravimétrico – filtração a vácuo e secagem a 103°C a 105°C
Cálcio (mg/L)	Titulométrico – EDTA
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	Refluxação fechada

3.2.1 Padronização dos Experimentos

Neste estudo, como foram avaliadas diferentes condições operacionais, fez-se necessário a padronização dos tratamentos que compõem o experimento para que se estabelecesse as mesmas condições em cada ensaio. Sendo assim, após o teste de cada tratamento foi realizada a limpeza física, por meio da retrolavagem, e a limpeza química da membrana, com uso do hipoclorito, visando eliminar interferências acarretadas pelas permeações.

De acordo com o Manual de Instalação, Operação e Manutenção do fabricante, a limpeza química com hipoclorito é indicada quando a membrana estiver contaminada com matéria orgânica, sendo recomendado exposição da membrana a este oxidante numa concentração de 500 mg/L a 1000 mg/L por um tempo não superior a duas horas.

A limpeza química da membrana de UF foi realizada conforme o procedimento estabelecido pelo fabricante. Para tanto, foram utilizados 20 ml de água sanitária para cada litro de água, sendo utilizados 30 litros de água e 600 ml de água sanitária em cada ciclo de limpeza química. Essa solução era recirculada no sistema por um período de uma hora

e meia e, para isso, o sistema operava em circuito fechado, de forma que tanto o concentrado quanto o permeado retornavam para o tanque de alimentação.

Decorrido o intervalo de tempo de recirculação da solução de limpeza química, efetuava-se o enxágue do sistema, de forma que todo o cloro fosse removido por completo para não causar danos a superfície da membrana. Em seguida, era determinada a permeabilidade hidráulica da membrana com água destilada e, caso o fluxo não retornasse próximo ao original, repetia-se o procedimento de limpeza química por 30 minutos. Além da limpeza do sistema, este procedimento também visou à recuperação e posterior reutilização da membrana.

3.2.2 Tratamento Estatístico dos Dados

Em uma primeira abordagem foi realizada uma análise exploratória dos resultados, por meio da construção de gráficos de barras para cada variável dependente e considerando cada um dos tratamentos, dentro de uma análise temporal. Para esta primeira parte, foi utilizado o software GraphPad Prism.

Para investigar se houve diferença significativa entre as médias dos indicadores de qualidade, considerando cada tratamento, de forma a se investigar a influência das variáveis categóricas (pressão e vazão), bem como demonstrar se houve interação entre elas, utilizou-se o método da ANOVA *two-way* com medidas repetidas. Nesse teste, os diferentes níveis foram representados pelo fator tempo e, assim, foi possível estabelecer a influência da vazão, da pressão, da interação entre vazão e pressão, do tempo e da interação entre pressão, vazão e tempo. Esta ordenação foi realizada com auxílio do software STATISTICA 7.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da membrana de ultrafiltração

A membrana de UF foi caracterizada inicialmente por meio da permeabilidade hidráulica. A determinação da permeabilidade hidráulica consiste em ferramenta importante para que possam ser avaliadas modificações durante as permeações com o esgoto, sendo, portanto, útil para analisar a integridade das membranas após limpeza química, verificando se esta contribuiu para a recuperação do fluxo permeado.

A permeabilidade hidráulica foi determinada variando-se a pressão do sistema e medindo-se o fluxo permeado correspondente a cada valor de pressão. Com esses valores, foi plotado um gráfico do fluxo em função da pressão, conforme a Figura 12. O coeficiente

angular da reta encontrada descreve a permeabilidade hidráulica da membrana, expresso em $L.h^{-1}.m^{-2}$.

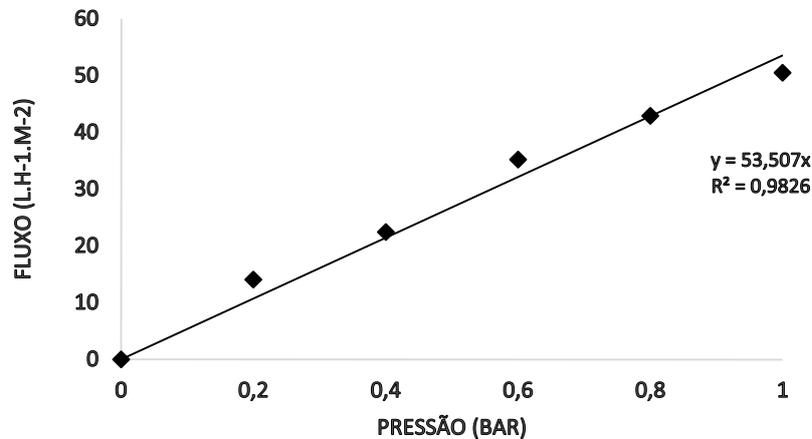


Figura 12. Permeabilidade hidráulica da membrana de ultrafiltração ($53,507 L.h^{-1}.m^{-2}$.) antes do início do experimento.

4.2 Caracterização da alimentação

A Tabela 5 apresenta a caracterização do esgoto utilizado no experimento, com base nos resultados médios dos seguintes parâmetros: pH, Condutividade ($\mu S/cm^2$), Turbidez (NTU), Sólidos Suspensos Totais – SST (mg/L), Cálcio (mg/L) e Demanda Química de Oxigênio – DQO (mg/L). Esses dados foram obtidos pela caracterização de todos os 12 experimentos realizados.

Tabela 5. Média dos indicadores de qualidade para o esgoto utilizado como afluente da membrana de ultrafiltração.

pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu S/cm^2$)	SST (mg/L)	Cálcio (mg/L)	DQO (mg/L)
7,09	52,28	978,00	32,30	20,42	109,51

4.3 Fluxo permeado

Em todos os ensaios observou-se que o fluxo permeado diminuiu com o tempo de filtração, até atingir um patamar onde permaneceu estabilizado, após 120 minutos de filtração, o qual para todos os ensaios realizados, representou em torno de 20% a 30% do fluxo inicial.

De maneira geral, percebeu-se que o fluxo permeado inicial foi maior para os tratamentos com valores de pressão mais elevado. Observou-se também que, para um

mesmo valor de pressão transmembrana, o fluxo permeado, no fim da carreira de filtração, mostrou-se maior para os tratamentos realizados a vazão de concentrado elevada. A Figura 13 mostra o perfil do declínio do fluxo permeado com o tempo para cada tratamento. Os pontos representam a média aritmética das réplicas para cada condição operacional.

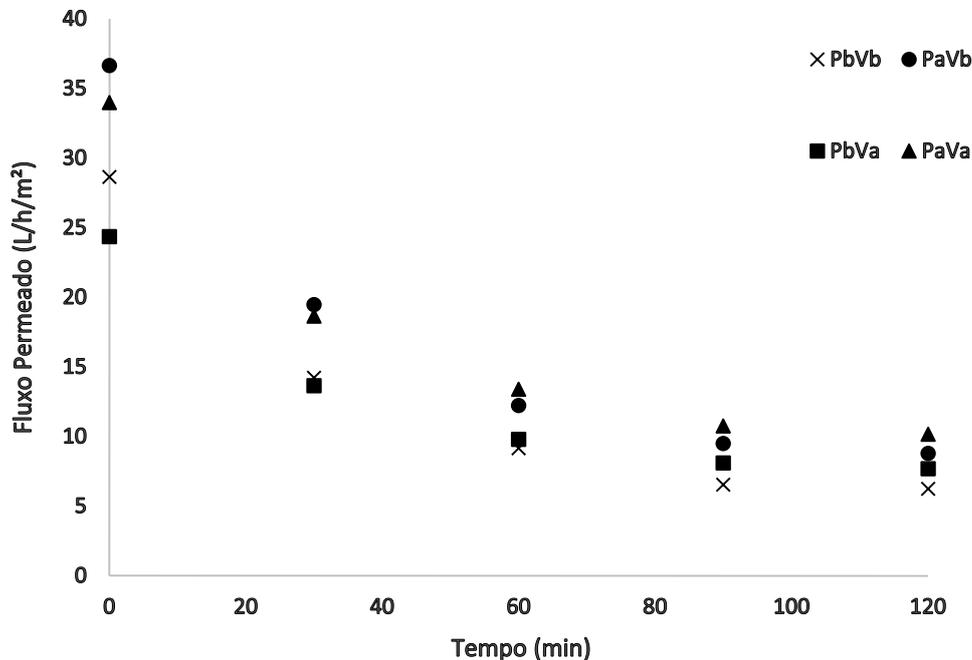


Figura 13. Declínio de fluxo permeado com o tempo de filtração para os quatro tipos de tratamento (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta).

Brião (2007) avaliou processos de separação por membranas para reúso de efluentes de laticínios e, de maneira semelhante, encontrou fluxo permeado estabilizado após decorridos 120 minutos de filtração. O declínio do fluxo com o tempo foi similar ao observado por Lin et al. (2004), no estudo em que os autores avaliaram o efeito dos parâmetros operacionais no declínio do fluxo permeado causado pelo *fouling*.

Huang et al. (2014) estudaram o efeito da concentração da alimentação e da pressão transmembrana no processo de incrustação de membrana de UF, e diagnosticaram, de forma semelhante, que o fluxo permeado aumentava para maiores valores de pressão, bem como a queda brusca de fluxo ocorria durante os estágios iniciais, tendendo a um valor de fluxo constante com o passar do tempo. Apresentaram ainda curvas simbolizando a incrustação para diferentes valores de pressão. Os resultados mostraram que com o aumento do tempo de filtração, maiores valores de pressão implicaram em camadas de incrustação mais espessas.

Tal fato é mostrado na Figura 13, na qual se percebe que embora o fluxo inicial, para os tratamentos com maior valor de pressão (P_a), tenha sido maior, o fluxo final apresentou valores próximos para todos os tratamentos, evidenciando que o declínio do fluxo com o tempo de filtração foi maior para os ensaios nos quais foram aplicados maiores valores de pressão transmembrana. Isso é facilmente explicado pelo fato de maiores valores de pressão implicarem em maior volume de esgoto permeado, resultando em uma camada incrustante mais espessa.

Segundo Potter (1990), uma operação a elevada pressão, por aumentar o fluxo permeado, aumenta o aporte de soluto em direção à superfície da membrana, o que resulta numa queda mais rápida do fluxo permeado devido a intensificação do fenômeno da polarização de contração.

Resultados semelhantes foram encontrados por Ahmad^a et al. (2005), que utilizaram duas membranas de UF para investigar a influência da pressão transmembrana e da velocidade de escoamento no desempenho do tratamento de efluente de fábrica de óleo. Para ambas as membranas foi verificado que o fluxo permeado diminuiu com o tempo de filtração até alcançar valores constantes, os quais foram alcançados quando a camada de incrustação foi desenvolvida. Observaram ainda que os valores de fluxo constante foram maiores para condições de operação com maiores valores de velocidade de escoamento.

Sablani et al. (2001) realizaram uma revisão crítica acerca da polarização de concentração em membranas de UF e OI. De acordo com os autores, a primeira razão para o declínio do fluxo durante os estágios iniciais de um processo de separação por membranas é a polarização de concentração. Posteriormente, a queda mais lenta do fluxo ocorre devido ao *fouling*.

No caso em questão, podemos dizer que a queda brusca do fluxo permeado nos primeiros trinta minutos de filtração, em cada tratamento, deve-se, predominantemente, ao fenômeno da polarização de concentração, enquanto a queda mais lenta, observada de 30 a 120 min, deve-se ao *fouling* químico e biológico. Conforme pode ser observado na Figura 13, a resistência a filtração aumentou com o tempo de operação e alcançou seu máximo quando o fluxo estabilizado foi atingido.

Quanto à influência da vazão de concentrado, foi possível constatar que, embora inicialmente o fluxo permeado tenha sido maior para os tratamentos com maior pressão, a partir do instante 60 min, verificou-se uma mudança no padrão de declínio do fluxo permeado, de forma que, para um mesmo valor de pressão, os tratamentos operados a

vazões de concentrado mais elevadas, passaram a apresentar fluxo permeado ligeiramente maior do que aqueles com vazão de concentrado menor, os quais, no início do processo de filtração, exibiam fluxo permeado maior.

Seidel & Elimelech (2002) encontraram resultados semelhantes em seus trabalhos e explicaram que o aumento da velocidade de escoamento implica em aumento das taxas de cisalhamento que mitigam o efeito da incrustação sobre a membrana. Hamachi & Mietton-Peuchot (2002) também observaram isto no estudo que desenvolveram acerca da relação entre o fluxo permeado e a velocidade de escoamento. Eles observaram que para o maior valor de velocidade de escoamento testado, 88% da massa transportada por convecção para a superfície da membrana foi varrida pelo fluxo tangencial.

Conforme foi discutido na revisão bibliográfica, os princípios da filtração tangencial são baseados na premissa de que a velocidade de escoamento controla a polarização de concentração e, portanto, contribui para que haja uma queda menos pronunciada do fluxo permeado com o tempo de filtração. Logo, ficou evidente que maiores vazões da corrente de concentrado implicaram em menores resistências da polarização de concentração e do *fouling*, resultando em uma queda menos pronunciada do fluxo permeado com o tempo de filtração.

4.4 Influência da pressão transmembrana e da vazão de concentrado na qualidade do permeado

A Figura 14 mostra os gráficos de barras que apresentam a variação temporal das concentrações médias de cada indicador de qualidade, para cada um dos tratamentos testados. Os tratamentos estão representados no eixo horizontal, enquanto que as barras representam as concentrações dos respectivos indicadores do esgoto que alimentou a membrana (T0) e dos permeados gerados, durante os 120 minutos de filtração, a cada 30 minutos de operação (T30, T60, T90 e T120).

De maneira geral, fica evidente que, para nenhum dos indicadores de qualidade, houve variação temporal na concentração, já que houve sobreposição dos intervalos de confiança para os permeados gerados em cada condição operacional. Percebe-se diferença evidente entre a qualidade do esgoto afluente à membrana e os permeados gerados em cada tratamento.

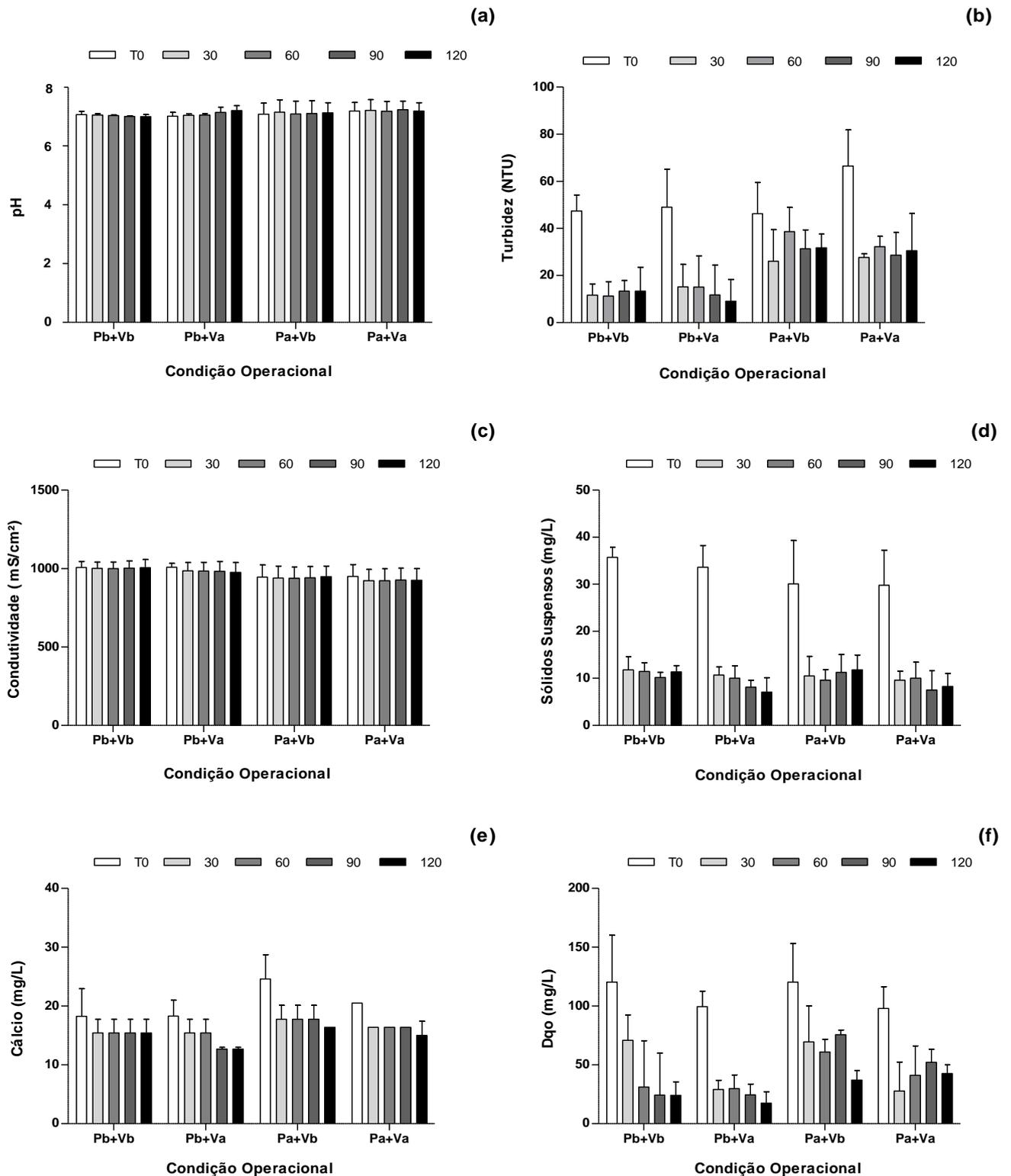


Figura 14. Gráficos dos valores médios para cada indicador de qualidade do permeado, sendo P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta. O gradiente de cor representa os tempos de coleta, em que: T0 representa as condições do esgoto afluente à membrana e os demais, os intervalos de tempo, em minutos, entre as coletas dos permeados gerados. As barras representam o intervalo de confiança (95%) dos valores amostrados.

Embora tenha sido observada tendência de diminuição da concentração de indicadores, em alguns ensaios, com o decorrer do tempo de filtração como, por exemplo, para sólidos suspensos, cálcio e DQO, a diferença no gradiente temporal para os tratamentos não foi confirmada estatisticamente. A Tabela 6 apresenta os valores de “p” para as variáveis pressão e vazão, bem como para a interação entre elas, além da interação tempo, pressão e vazão, em relação a todos os indicadores de qualidade analisados para o permeado.

Tabela 6. Significância (valor p) do efeito da pressão (P), vazão de concentrado (V), da interação de ambas (P x V) e da interação tempo, pressão e vazão (T x P x V) nos indicadores de qualidade nos ensaios de ultrafiltração realizados.

	pH	Condutividade	SST	Turbidez	Cálcio	DQO
P	0,540	0,144	0,853	0,003	0,062	0,079
V	0,582	0,615	0,196	0,831	0,168	0,133
P x V	0,994	0,962	0,930	0,775	0,987	0,707
T x P x V	0,188	0,917	0,341	0,691	0,206	0,280

Os parâmetros pH e condutividade elétrica não apresentaram variação entre o esgoto que alimentou a membrana e os permeados gerados em cada tempo, conforme pode ser visto na Figura 14 (a) e (c), respectivamente. De fato, isso era esperado haja vista que a membrana de UF não remove constituintes a nível iônico. Esta observação é muito comum em trabalhos envolvendo membranas de UF, pois como o tamanho dos íons é bem menor do que o poro da membrana a passagem destes é facilitada.

De maneira semelhante, observou-se pouca ou nenhuma variação na concentração do cálcio com o tempo de filtração, sendo notada diminuição no teor deste elemento no permeado a partir dos noventa minutos de operação para o tratamento P_bV_a (Figura 14 (e)). Acredita-se, que a maior vazão associada a baixa pressão de operação possibilitou o arraste do íon cálcio, preso a camada de *fouling* na superfície da membrana, para a corrente de concentrado, diminuindo sua concentração no permeado. Nesse caso, noventa minutos foi o tempo necessário para formação de uma camada incrustante capaz de desempenhar papel de barreira secundária à passagem deste elemento.

Para a turbidez (Figura 14 (b)), observou-se que as concentrações nas diferentes condições testadas exibiram comportamento com variações aleatórias, não sendo possível, portanto, estabelecer um padrão para a condição temporal em cada tratamento.

Com relação aos sólidos suspensos (Figura 14 (d)), percebeu-se que a remoção deste indicador pela membrana de UF em todos os tratamentos mostrou-se bem similar com o decorrer do tempo de filtração, de forma que os permeados gerados em todos os tratamentos apresentaram, em média, concentrações na ordem de 10 mg/L. Comparando-se os tratamentos, em relação a vazão de concentrado, percebe-se que os ensaios realizados a alta vazão apresentaram uma tendência de diminuição da concentração de sólidos suspensos com o decorrer do tempo de filtração, quando comparado aqueles realizados a baixa vazão. No entanto, essa influência da vazão não foi confirmada estatisticamente, conforme evidenciado pelo valor de “p” para interação tempo, vazão e pressão (Tabela 6).

A concentração de DQO nos permeados gerados, em todos os tratamentos, foi bem menor do que no esgoto que alimentou a membrana (Figura 14 (f)). Significando dizer, portanto, que a membrana apresentou uma remoção consideravelmente boa para este parâmetro. Quanto a variação temporal, percebeu-se que as concentrações, nas diferentes condições testadas, exibiram comportamento com variações aleatórias, sendo possível perceber variação decrescente da concentração de DQO com o tempo, para os tratamentos realizados a baixa pressão.

Afim de avaliar se houve interação entre as variáveis categóricas pressão transmembrana e vazão de concentrado, foi realizado o teste da ANOVA *two-way* com medidas repetidas. Nesse teste, os diferentes níveis foram representados pelo fator tempo e, assim, foi possível estabelecer a influência da vazão, da pressão, da interação entre pressão e vazão e da interação entre tempo, pressão e vazão.

Os gráficos da Figura 15 exibem a influência de cada variável categórica, bem como da interação entre elas, para cada indicador de qualidade do permeado. Conforme detalhado na metodologia, existem dois fatores: pressão e vazão, e cada um desses fatores possui dois níveis: alto e baixo. O eixo horizontal de cada gráfico representa o fator pressão operacional, e os pontos o fator vazão de concentrado.

De maneira geral, percebe-se que a pressão transmembrana não interagiu de forma significativa com a vazão de concentrado em nenhum dos tratamentos, haja vista que os valores de “p” encontrados para a interação P x V foram maiores que 0,05.

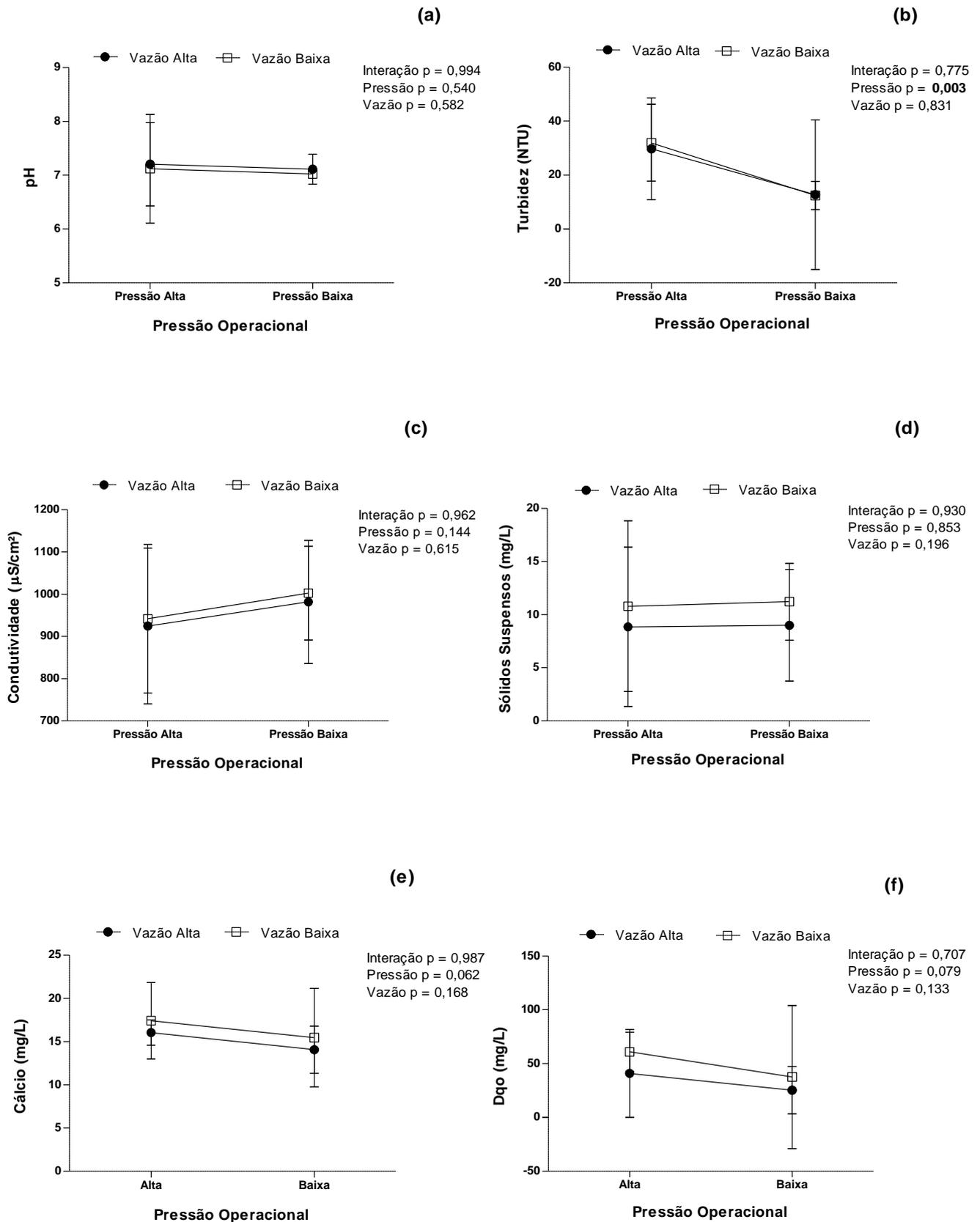


Figura 15. Gráficos da ANOVA *two-way* para cada um dos indicadores de qualidade do permeado. As barras representam o intervalo de confiança (95%) dos valores amostrados. Os valores de p são mostrados para os efeitos isolados de pressão e vazão e sua interação. O Valor significativo ($p < 0,05$) está em negrito.

A Figura 15 (a) e (c) representa o resultado da ANOVA para a variável pH e condutividade, respectivamente. Fica evidente que não houve interação entre os fatores vazão e pressão, nem tampouco efeito da pressão e da vazão, de forma isolada, no valor de pH e condutividade. Podemos dizer, portanto, que não houve diferença significativa no valor do pH e da condutividade elétrica entre os tratamentos com os diferentes valores de pressão e vazão. Este resultado era esperado, pois, conforme discutido anteriormente, a membrana de UF não remove constituintes em nível iônico.

O resultado da ANOVA para a variável turbidez, não mostrou interação entre os fatores pressão e vazão ($p = 0,775$), nem efeito da vazão ($p = 0,831$). Isto é, não houve diferença entre a média dos valores de turbidez para os tratamentos, considerando os diferentes valores de vazão testados. Isso fica evidente pelo fato das barras, que representam o intervalo de confiança, terem ficado sobrepostas em ambas as situações. Podemos, então, afirmar que a concentração de turbidez no permeado independe da operação com vazão de concentrado alta ou baixa, para as condições testadas.

Como pode ser visto na Figura 15 (b), os tratamentos realizados a pressão alta apresentaram valor médio de turbidez maior do que aqueles realizados a baixa pressão. Essa diferença foi comprovada estatisticamente, como pode ser visto na Tabela 6, em que o valor de “p” foi de 0,003. Dessa forma, podemos dizer que a pressão influenciou de forma significativa na remoção de turbidez do esgoto, de forma que tratamentos a baixa pressão produziram permeados com menor turbidez.

Em relação à concentração de SST no permeado, constatou-se que não houve interação entre os fatores vazão e pressão ($p = 0,930$), nem efeito da pressão ($p = 0,853$) e da vazão ($p = 0,196$) de forma isolada. Embora o efeito da vazão não tenha sido confirmado do ponto de vista estatístico, pela (Figura 15 (d)) percebe-se que os ensaios realizados a vazão baixa exibiram concentração de SST ligeiramente maiores do que aqueles operados a vazão alta. Isso, confirma o fato de maiores velocidades de escoamento promoverem o arraste destas partículas para a corrente de concentrado.

Ahmad^a et al. (2005), investigando a influência da pressão transmembrana e da velocidade de escoamento no desempenho de membranas de UF no tratamento de efluente de fábrica de óleo, encontraram resultado semelhante, de forma que tanto a pressão quanto a velocidade de escoamento não apresentaram qualquer influência sobre a rejeição de SST.

A Figura 15 (e) deixa evidente que a remoção de cálcio pela membrana de UF em todos os tratamentos mostrou-se bem similar, de forma que não foi observada interação entre os fatores vazão e pressão ($p = 0,987$) nem efeito da vazão ($p = 0,168$) e da pressão ($p = 0,062$) sobre a concentração de cálcio na corrente de permeado. Como se trata de uma membrana que não remove constituintes a nível iônico, a diminuição na concentração do íon cálcio deveu-se à camada de incrustação formada durante o tempo de operação.

Embora o valor de “p” referente a influência da pressão tenha sido baixo, a diferença observada entre a concentração de cálcio nos permeados gerados nas diferentes condições de pressão é facilmente compreendida com auxílio da Figura 14 (e). A análise dessa figura nos mostra que, as concentrações ligeiramente maiores de cálcio observadas nos tratamentos realizados a pressão alta é decorrente das concentrações dos esgotos afluentes nesses tratamentos terem apresentado concentrações igualmente maiores deste indicador, quando comparadas com os ensaios realizados a baixa pressão.

Em geral, os tratamentos realizados a pressão alta apresentaram maiores concentrações de DQO, ou seja, uma concentração maior de matéria orgânica foi capaz de permear a membrana, conforme pode ser visto na Figura 14 (f). No entanto, tal diferença não foi comprovada estatisticamente, nem mesmo foi evidenciado efeito significativo da vazão de concentrado na remoção de DQO, conforme valores de “p” listados na Tabela 6.

O fato da vazão de concentrado não ter influenciado significativamente as concentrações médias dos indicadores de qualidade do esgoto em nenhum dos tratamentos é evidenciado pela sobreposição dos intervalos de confiança nas diferentes condições de vazão testadas.

Experimentos desenvolvidos por Brião & Tavares (2012) avaliaram o efeito da pressão e da velocidade tangencial na ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios. Os níveis de velocidade tangencial testados no estudo, com membranas do tipo espiral, também não exerceram efeito sobre os constituintes analisados no permeado. Os resultados mostraram que o aumento de velocidade tangencial não conduziu a menores concentrações de DQO e cálcio no permeado.

Lima et al. (2008) avaliaram o emprego de membranas de UF com diferentes diâmetros de corte, por meio de diferentes condições de pressão transmembrana e de temperatura, na recuperação da solução de soda cáustica empregada no tratamento do couro bovino para a produção de gelatina. Os resultados mostraram que, para todas as membranas, a concentração de DQO e de SST, nas diferentes condições testadas,

seguiram um comportamento com variações não significativas e aleatórias. No entanto, diferentemente do resultado encontrado nesta pesquisa, foi observado um aumento da redução de DQO com o aumento da pressão de operação. Por outro lado, tal como ficou evidente nos resultados aqui apresentados, a concentração de SST foi bem similar em todos os ensaios, não sendo verificado nenhum tipo de efeito da pressão ou da velocidade de escoamento na remoção deste constituinte.

4.5 Rejeição dos constituintes pela membrana

Conforme discutido anteriormente, a membrana de UF é capaz de remover quase a totalidade de sólidos, turbidez e microrganismos, como bactérias e vírus, presentes na alimentação. Inúmeros trabalhos realizados com membranas de UF comprovam sua eficiência na remoção destes constituintes (Ahmad^b et al., 2005; Wu et al., 2007; Zulaikha et al., 2014). No entanto, as taxas de remoção encontradas na presente pesquisa, para os indicadores supramencionados, foram aquém do esperado. Destaque-se, que as baixas taxas de remoção, principalmente, de SST e turbidez, foram recorrentes na triplicata de ensaios, o que diminui a possibilidade de erro na análise.

Muito embora a eficiência da membrana de UF utilizada neste estudo tenha sido baixa, isso não invalida os resultados obtidos, pois além de apresentarem caráter comparativo, percebeu-se que a membrana respondeu às diferentes condições de operação testadas, bem como foi possível manter constantes os valores de pressão e vazão de concentrado em todos os ensaios realizados.

A referida membrana de UF foi utilizada apenas uma vez em pesquisa de mestrado, numa situação semelhante, envolvendo pós-tratamento de esgoto sanitário. Após o término da referida pesquisa, a membrana ficou parada por um período de, aproximadamente, um ano. Em virtude da qualidade do permeado gerado pela membrana encontrar-se em desacordo com aquele esperado para este tipo de sistema, acredita-se que, por conta do período em que ficou parada, possa ter ocorrido algum tipo de dano, por ressecamento, na superfície de algumas fibras que compõem a membrana, ou mesmo algum tipo de falha na vedação (resina) de suas extremidades, o que culminaria na mistura de permeado e concentrado. Frise-se, que as condições operacionais testadas no experimento em tela respeitaram os valores máximos de pressão e vazão suportados pelo sistema, bem como as limpezas químicas foram realizadas dentro das condições estabelecidas pelo fabricante.

Como pode ser visto na Figura 16, a taxa máxima de remoção encontrada nos tratamentos para a turbidez foi de, aproximadamente, 80%. Os tratamentos executados a

pressão alta apresentaram remoções baixíssimas, da ordem de 40%. Por outro lado, os ensaios realizados a pressão baixa exibiram praticamente o dobro da remoção (76%). Embora tenha sido encontrada taxas de remoção de quase 80% de turbidez, esse resultado apresenta-se em desacordo com aquele encontrado na literatura para o sistema de UF, nos quais o permeado apresenta turbidez próxima de zero, a exemplo do trabalho desenvolvido por Silva (2014), que utilizou o mesmo sistema de UF operado em condições semelhantes.

As taxas de remoção de SST atingiram, em média, 70%. Através da Figura 16, observa-se que os tratamentos a alta vazão exibiram remoção de SST ligeiramente maior do que os demais. Confrontando esse resultado com a literatura, fica evidente que está em desacordo, haja vista que a remoção de SST para um sistema de UF gira em torno de 97-99,9%.

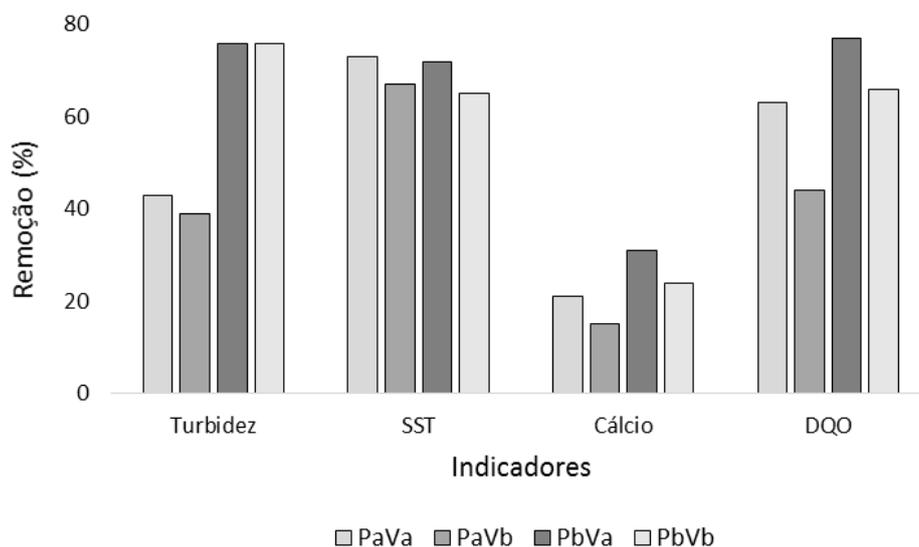


Figura 16. Remoção dos indicadores Turbidez, SST (Sólidos Suspensos Totais), Cálcio, e DQO (Demanda Química de Oxigênio) pela membrana de ultrafiltração para os quatro tipos de tratamento (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta).

A remoção do cálcio foi máxima para o ensaio P_bV_a (31%), e mínima para o tratamento P_aV_b (15%). De fato, era esperado que a remoção do cálcio fosse baixa no experimento, visto que a faixa de retenção da membrana de UF não abrange a rejeição desse componente. A remoção encontrada para este íon, deveu-se, possivelmente, a camada de incrustação formada durante a filtração, a qual atuou como barreira secundária à passagem de constituintes pela membrana. Brião & Tavares (2012) utilizaram membranas de UF do tipo tubular e espiral em seus experimentos, e os resultados mostraram taxa de remoção de cálcio semelhante para a membrana espiral (33,71%), e rejeição superior nos

ensaios envolvendo a membrana tubular (51,45%), ambas operadas em condições de pressão e velocidade tangencial otimizadas na filtração de efluente da indústria de laticínios.

A concentração de DQO no esgoto afluente à membrana foi de, aproximadamente, 110 mg/L (Tabela 5). A remoção de DQO foi, em média, de 70% para todos os tratamentos, exceto para o ensaio realizado a alta pressão e vazão baixa (P_aV_b), no qual a remoção de DQO foi de 44%, conforme pode ser visto na Figura 16. O tratamento P_bV_a resultou na remoção mais eficiente para o constituinte em questão (77%). Taxas de remoção semelhantes para DQO em sistema de UF, foram encontradas por Lima et al. (2008).

No geral, pode-se dizer que o tratamento realizado a baixa pressão e vazão alta (P_bV_a) exibiu melhores taxas de remoção para todos os indicadores analisados. No entanto, conforme foi exposto anteriormente no item 4.4, apenas para a remoção de turbidez a pressão exerceu influência significativa. Para os demais parâmetros, não foi confirmado estatisticamente influência das condições operacionais testadas.

4.6 Balanço de massa considerando que houve falha na vedação das extremidades da membrana

Dada a impossibilidade de realizar a autópsia da membrana utilizada na pesquisa para investigar que tipo de problema resultou nas baixas taxas de remoção dos constituintes analisados, visto que não se dispõe de laboratório específico para este fim, optou-se por realizar um balanço de massa com base nos dados obtidos no experimento.

Supondo que a falha na membrana foi decorrente de problemas de vedação na resina presente em suas extremidades, pode-se dizer que houve escape de parte do concentrado dentro da membrana, culminando em sua mistura com o permeado.

Considerando que o esgoto afluente à membrana possuía uma vazão " Q_a " e concentração " C_a ", após o processo de filtração teríamos um concentrado com vazão " Q_c " e concentração " C_c ", e para o permeado poderíamos considerar duas situações distintas: uma antes da mistura com o concentrado, na qual o permeado apresentaria uma vazão " Q_{p1} " e concentração " C_{p1} " e outra após decorrida a mistura com o concentrado, na qual o permeado apresentaria vazão " Q_{p2} " e concentração " C_{p2} ". Suponhamos, ainda, que o concentrado que escapou apresentava uma vazão " Q_v " e concentração " C_c ". A Figura 17 apresenta um esquema que ilustra a situação descrita.



LEGENDA	
•	Permeado antes da mistura com o concentrado (vazão: Q_{p1} ; concentração C_{p1})
Q_a	Vazão do esgoto afluyente à membrana
C_a	Concentração do esgoto afluyente à membrana
Q_c	Vazão da corrente de concentrado
C_c	Concentração da corrente de concentrado
Q_{p2}	Vazão da corrente de permeado
C_{p2}	Concentração da corrente de permeado
Q_v	Vazão da corrente de concentrado que escapou
C_v	Concentração da corrente de concentrado que escapou

Figura 17. Esquema ilustrativo do processo de filtração considerando a existência de falha na resina presente nas extremidades da membrana.

Para estimar o percentual de concentrado na corrente de permeado faz-se necessário descobrir a relação entre a vazão do concentrado que escapou (Q_v) e a vazão do permeado após sua mistura com o concentrado (Q_{p2}). Aplicando-se o princípio da conservação da massa, teremos a seguinte situação:

$$Q_{p2} * C_{p2} = Q_{p1} * C_{p1} + Q_v * C_c \quad (\text{Equação 1})$$

O balanço de massa foi realizado considerando os dados obtidos de sólidos suspensos totais e turbidez. Uma membrana de UF normalmente apresenta taxas de

remoção destes indicadores de, aproximadamente, 100%, assim podemos dizer que $C_{p1} = 0$, logo teremos que:

$$Q_{p2} * C_{p2} = Q_v * C_c$$

$$\frac{Q_v}{Q_{p2}} = \frac{C_{p2}}{C_c} \quad (\text{Equação 2})$$

Como não se dispõe das concentrações de nenhum dos indicadores para as correntes de concentrado (C_c), é possível encontrá-las a partir da seguinte equação com base no princípio da conservação da massa:

$$Q_a * C_a = Q_c * C_c + Q_{p2} * C_{p2} \quad (\text{Equação 3})$$

A vazão afluyente à membrana corresponde a soma das vazões das correntes de concentrado e permeado, de maneira que:

$$Q_a = Q_c + Q_{p2} \quad (\text{Equação 4})$$

Substituindo (4) em (3) encontra-se a concentração dos indicadores na corrente de concentrado e, então, é possível achar a relação Q_v/Q_{p2} para cada um dos tratamentos. As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados dos balanços de massa para os indicadores turbidez e sólidos suspensos totais, respectivamente, considerando cada um dos tratamentos que compõem o experimento.

Tabela 7. Balanço de massa para o indicador turbidez considerando os quatro tipos de tratamentos (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta).

Parâmetros	Tratamentos			
	P_bV_b	P_bV_a	P_aV_b	P_aV_a
Q_c	300	600	300	600
Q_{p2}	52,9	51,9	70,8	71,13
Q_a	352,9	651,9	370,8	671,13
C_{p2}	12,42	12,74	31,98	29,77
C_a	52,28	52,28	52,28	52,28
C_c	59,31	55,70	57,07	54,95
Q_v/Q_{p2}	0,21	0,23	0,56	0,54

Tabela 8. Balanço de massa para o indicador sólidos suspensos totais considerando os quatro tipos de tratamentos (P_bV_b – Pressão baixa + Vazão baixa; P_bV_a – Pressão baixa + Vazão alta; P_aV_b – Pressão alta + Vazão baixa; P_aV_a – Pressão alta + Vazão alta).

Parâmetros	Tratamentos			
	P_bV_b	P_bV_a	P_aV_b	P_aV_a
Q_c	300	600	300	600
Q_{p2}	52,9	51,9	70,8	71,13
Q_a	352,9	651,9	370,8	671,13
C_{p2}	11,22	9,00	10,8	8,85
C_a	32,30	32,30	32,30	32,30
C_c	36,02	34,32	37,37	35,08
Q_v/Q_{p2}	0,31	0,26	0,29	0,25

O resultado do balanço de massa para o indicador turbidez mostrou que para os tratamentos realizados a baixa pressão, um percentual de 21% a 23% da vazão de permeado, em média, foi resultante do vazamento do concentrado. Para os ensaios realizados a alta pressão, o vazamento foi da ordem de 54% a 56%, o que significa dizer que mais da metade da vazão de permeado era concentrado. Em relação a concentração de sólidos suspensos totais, o balanço de massa mostrou que o permeado coletado continha, em média, de 25% a 31% de concentrado.

Assim, considerando que a membrana de UF apresentava falha na vedação de suas extremidades, pode-se dizer que os maiores valores de turbidez encontrados para os tratamentos realizados a alta pressão foram resultantes do aumento do vazamento do concentrado para a corrente de permeado.

Destaque-se, que este resultado leva em consideração que a resina presente nas extremidades da membrana apresentava falha na vedação, o que implicaria na mistura do concentrado com o permeado. Logo, os resultados do balanço de massa são resultantes da suposição deste problema como causador das baixas taxas de remoção encontradas para os constituintes analisados.

5 CONCLUSÕES

A pressão transmembrana implica em efeito direto no aumento inicial do fluxo permeado. No entanto, pressões transmembranares mais altas resultam em maior queda do fluxo permeado com o tempo de filtração. A vazão de concentrado, por sua vez, atua como fator controlador do *fouling* na superfície da membrana, de forma que maiores vazões contribuem para declínio de fluxo permeado menos pronunciado com o decorrer do tempo de operação. Entre as condições operacionais testadas, o tratamento P_bV_a (Pressão baixa + Vazão alta) apresentou-se como condição de declínio de fluxo permeado menos pronunciado, pois além da operação ter sido realizada a baixa pressão, a vazão de concentrado elevada contribuiu para retardar o *fouling*, promovendo o arraste de partículas da superfície da membrana para a corrente de concentrado.

Quanto ao aspecto qualitativo do permeado, a vazão de concentrado elevada não implica em melhoria significativa na remoção de Sólidos Suspensos Totais, Turbidez, Cálcio e DQO. Desta forma, do ponto de vista econômico e ambiental, é mais interessante operar sistemas de membranas de ultrafiltração com vazão de concentrado baixa, pois além de implicar em menor gasto energético, resulta na produção de uma quantidade de resíduo (concentrado) significativamente menor. Por outro lado, a pressão transmembrana apresenta efeito significativo sobre a remoção de turbidez, de forma que menores pressões de operação resultam em teores mais baixos de turbidez no permeado. Para nenhum outro constituinte analisado, houve variação significativa na rejeição em virtude da pressão operacional.

Tendo em vista que o efeito do aumento da vazão de concentrado no retardamento do *fouling* não resultou em melhoria significativa do fluxo permeado, conclui-se que a condição operacional otimizada para a geração de permeados com maior grau de pureza, associado a geração de um menor volume de resíduo, consiste naquela em que se aplica uma pressão transmembrana baixa associada a uma vazão menor de concentrado (P_bV_b).

Se considerarmos que a membrana utilizada na pesquisa apresentava falha na vedação de suas extremidades (resina), é possível mostrar, por meio de um balanço de massa, que os maiores teores de turbidez encontrados nos ensaios realizados a pressão mais alta são resultantes do aumento do vazamento do concentrado dentro da membrana, o qual é estimado como sendo mais da metade da vazão da corrente de permeado, para esta condição operacional. Supondo esta situação, quanto ao aspecto qualitativo do permeado, pressão e vazão de concentrado não implicam em efeito significativo na

remoção de nenhum dos indicadores de qualidade analisados. Desta forma, conclui-se, de maneira semelhante, que a condição operacional otimizada associa baixa pressão, por implicar em menor gasto energético, e baixa vazão de concentrado, por resultar em menor geração de resíduo (concentrado).

REFERÊNCIAS

- Ahmad^a, A. L.; Ismail, S.; Bhatia, S. Membrane treatment for palm oil mill effluent: effect of transmembrane pressure and crossflow velocity. **Desalination**, v. 179, p.245-255, 2005.
- Ahmad^b, A. L.; Ismail, S.; Bhatia, S. Ultrafiltration behavior in the treatment of agro-industry effluent: Pilot scale studies. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5385-5394, 2005.
- Almeida, K. M. **Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para Remoção de Estireno e Reúso de Água de Processo**. Rio de Janeiro, RJ, 2007. 105 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.
- American Public Health Association – Apha; American Water Works Association – Awwa; Water Environment Federation – Wef. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^o ed. Washington, D.C, USA. 2005.
- Baker, R. W. **Membrane technology and applications**. 2nd Edition. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- Benito-Alcázar, C., Vincent-Vela, M. C., Gozávez-Zafrilla, J. M., Lora-García, J. Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 883-889, 2010.
- Brião, V. B. **Processos de Separação por Membranas para Reúso de Efluentes de Laticínios**. Maringá, 2007. 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá, UEM.
- Brião, V. B.; Tavares, C. R. G. Ultrafiltração de efluente da indústria de laticínios para recuperação de nutrientes: efeito da pressão e da velocidade tangencial. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, p. 352-362, 2012.
- Buscio, V. Marín, M. J.; Crespi, M.; Bouzán, C. G. Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v.265, p. 265-228, 2015.
- Chae, S.; Ahn, Y.; Kang, S.; Shin, H.; Mitigated membrane *fouling* in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR). **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 572-581, 2006.
- Cheryan, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998. 527 p.
- Cui, Z. F.; Chang, S.; Fane, A. G. The use of gas bubbling to enhance membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 221, p. 1-35, 2003.
- Drioli, C. E.; Galaverna, G.; Marchelli, R.; Silvestro, G.; Cagnasso, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 153-163, 2003.
- Fang, H. H. P.; Shi, X. Pore *fouling* of microfiltration membranes by activated sludge. **Journal of Membrane Science**, v. 264, p. 161-166, 2005.
- Fersi, C., Dhahbi, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, v. 222, p. 263-271, 2008.
- Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nóbrega, R. **Processos de separação com membranas**. 3^a ed. Rio de Janeiro: Escola piloto em engenharia química, COPPE, UFRJ, 2006. 180 p.
- Hamachi, M.; Mietton-Peuchot, M. Analysis of deposit behavior in crossflow microfiltration by means of thickness measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, p. 251-257, 2002.

- He, Y.; Xu, P.; Li, C.; Zhang, B. High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor. **Water Research**, v. 39, p. 4110-4118, 2005.
- Herzberg, M.; Berry, D.; Raskin, L. Impact of microfiltration treatment of secondary wastewater effluent on *biofouling* of reverse osmosis membranes. **Water Research**, v. 44, p. 167-176, 2010.
- Huang, J.; Liu, L.; Zeng, G.; Li, X.; Peng, L.; Li, F.; Jiang, Y.; Zhao, Y.; Huang, X. Influence of feed concentration and transmembrane pressure on membrane *fouling* and effect of hydraulic flushing on the performance of ultrafiltration. **Desalination**, v. 335, p. 1-8, 2014.
- Kang, Guo-Dong; Cao, Yi-Ming. Development of *antifouling* reverse osmosis membranes for water treatment: A review. **Water Research**, v.46, p.584-600, 2012.
- Kaster, B. **Efeitos das condições operacionais na microfiltração do sumo de maçã**. Florianópolis, SC, 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.
- Kennedy, M.; Kim, S.; Mutenyo, I.; Broens, L.; Schippers, J. Intermitent crossflushing of hollow fiber ultrafiltrations systems. *Water Supply*, v. 17, p. 235-247, 1999.
- Lee, C. W.; Bae, S. D.; Han, S. W.; Kang, L. S. Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluente. **Desalination**, v. 202, p.239-246, 2007.
- Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - Development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, v. 370, p. 1-22, 2011.
- Lima, E. R.; Oliveira R. A.; Ambrosio-Ugri, M. C. B.; Barros, S. T. D.; Barros Júnior, C. Recuperação da solução de soda cáustica usada no tratamento do couro bovino na produção de gelatina. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 98-106, 2008.
- Lin, C.-J.; Rao, P.; Shirazi, S. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation - a model study. **Desalination**, v. 171, p. 95-105, 2004.
- Madaeni, S. S.; Eslamifard, M. R. Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p.404-409, 2010.
- Martin Lo, Y.; Cao, D.; Argin-Soysal, S.; Wang, J.; Hahm, T. Recovery protein from poultry processing wastewater using membrane ultrafiltration. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 687-698, 2005.
- Matin, A.; Khan, Z.; Zaidi, S. M. J.; Boyce, M. C. *Biofouling* in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention. **Desalination**, v. 281, p.1-16, 2011.
- Mendoza-Roca, J. A.; Galiana-Aleixandre, M. V.; Lora-García, J.; Bes-Piá, A. Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse. **Separation and Purification Technology**, v. 70, p. 296-301, 2010.
- Metcalf & Eddy. **Wastewater Engineering – treatment and reuse**. 4 th Edition. Boston: McGraw-Hill, 2003.
- Molina, A. G.; Roca, J. A. M.; Aguado, D.; Aleixandre, M. V. G. Reducing pollution from the deliming–bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 369-376, 2013.
- Paipuri, M.; Kim, S. H.; Hassan, O.; Hilal, N.; Morgan, K. Numerical modelling of concentration polarisation and cake formation in membrane filtration processes. **Desalination**, v. 365, p. 151-159, 2015.

PAM Membranas Seletivas Ltda. **Manual de Instalação, Operação e Manutenção**. Rio de Janeiro: 2012.

Pelegrin, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. Florianópolis, SC, 2004. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

Poorasgari, E.; Bugge, T. V.; Christensen, M. L.; Jorgensen, M. K. Compressibility of *fouling* layers in membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 65-70, 2015.

Porter, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 604p.

Qin, J.; Wai, M. N.; Oo, M. H.; Kekre, A. A.; Seah, H. Feasibility study for reclamation of a secondary treated sewage effluent mainly from industrial sources using a dual membrane process. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 380-387.

Roger, M. F.; Roca, J. A. M.; Alexandre, M. V. G.; Piá, A. B.; Uribe, B. C.; Clar, A. I. Reuse of tannery wastewaters by combination of ultrafiltration and reverse osmosis after a conventional physical-chemical treatment. **Desalination**, v. 204, p. 219-226, 2007.

Sablani, S. S.; Goosena, M. F. A.; Al-Belushi, R.; Wilf, M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. **Desalination**, v. 141, p.269-289, 2001.

Schneider, R. P.; Tsutiya, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2001. 234 p.

Seidel, A.; Elimelech, M. Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) *fouling* of nanofiltration membranes: implications for *fouling* control. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 245-255, 2002.

Shon, H. K.; Vigneswaran, S.; Kim, I. S.; Cho, J.; Ngo, H. H. Effect of pretreatment on the *fouling* of membranes: application in biologically treated sewage effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 234, p. 111-120, 2004.

Shon, H.K.; Vigneswaran, S.; Kim, I.; Cho, j.; Ngo, H. H. *Fouling* ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 278, p. 232-238, 2006.

Silva, L. P. A. **Utilização de membranas no pós-tratamento de esgotos para reúso do permeado e aproveitamento de concentrado**. Natal, RN, 2014. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN.

Silva, M. K. **Biorreatores com membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Porto Alegre, 2009. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Tansel, B.; Sager, J.; Garland, J.; Xu, S. Effect of transmembrane pressure on overall membrane resistance during cross-flow filtration of solutions with high-ionic content. **Journal of Membrane and Separation Technology**, v. 328, p. 205-210, 2009.

Thomassen, J. K.; Faraday, D. B. F.; Underwood, B. O.; Cleaver, J. A. S. The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration *fouling* of a model beer. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 91-100, 2005.

Van Der Bruggen, B.; Vandecasteele, C.; Gestel, T. V.; Doyen, W.; Leysen, R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. **Environmental Progress**, v. 22, p.46-56, 2003.

Wei, C. H. & Amy, G. Membrane *Fouling* Potential of Secondary Effluent Organic Matter (EfOM) from Conventional Activated Sludge Process. **Journal of Membrane and Separation Technology**, v. 1, p. 129-136, 2012.

Wu, T. Y.; Mohammad, A. W.; Jahim, J. M.; Anuar, N. Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: Effect of pressure on membrane *fouling*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 35, p. 309-317, 2007.

Zheng, Y.; Yu, S.; Shuai, S.; Zhou, Q.; Cheng, Q.; Liu, M. Gao, C. Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 314, p. 89-95, 2013.

Zhu, H.; Wen, X.; Huang, X. Characterization of membrane *fouling* in a microfiltration ceramic membrane system treating secondary effluente. **Desalination**, v. 284, p.324-331, 2012.

Zulaikha, S.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Jaafar, J. Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 58-62, 2014.