



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Programa de Pós-Graduação de Química
Instituto de Química

Handerson Pontes de Oliveira Ornelas

**Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto de
vinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no
tratamento de água com matéria orgânica**

Rio de Janeiro

2021

Handerson Pontes de Oliveira Ornelas

Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no tratamento de água com matéria orgânica

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de Pesquisa: Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa

Coorientadora: Profa. Dra. Liana Franco Padilha

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

O74 Ornelas, Handerson Pontes de Oliveira.
Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no tratamento de água com matéria orgânica.– 2021.
95 f.

Orientador(a): Marcos Antonio da Silva Costa
Coorientador(a): Liana Franco Padilha

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Polímeros – Teses. 2. Ultrafiltração – Teses. I. Costa, Marcos Antonio da Silva . II. Padilha, Liana Franco. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.067.38

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

07/12/2021

Data

Handerson Pontes de Oliveira Ornelas

Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no tratamento de água com matéria orgânica

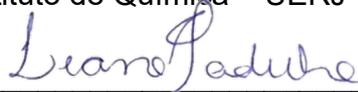
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de Pesquisa: Polímeros.

Aprovado em 14 de outubro de 2021.

Banca examinadora:



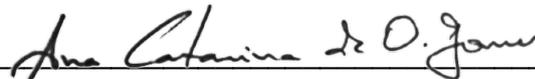
Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (Orientador)
Instituto de Química – UERJ



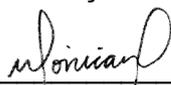
Profª. Dra. Liana Franco Padilha (Coorientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Profª. Dra. Luzia Sergina de França Neta
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dra. Ana Catarina de Oliveira Gomes
Biosolvit Soluções em Biotecnologia S/A



Profª. Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus queridos pais, por me ensinarem sobre a importância da educação mesmo em tempos onde ela é pouco valorizada.

Eis aqui mais um leão vencido.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo acalento e foco nos momentos que precisei tanto de calma. Por me proporcionar força para acreditar em mim mesmo e seguir em frente.

Aos meus pais, por sempre incentivarem que eu buscasse fazer mestrado, por me motivarem nessa jornada e oferecerem todo suporte e amor possível. Agradeço a minha confidente, Talita, por toda ajuda oferecida e por me confortar sempre que era necessário. Também agradeço a minha irmã – que recentemente se tornou mestre – por ser minha referência de alguém com paixão pelo conhecimento.

Ao meu orientador Marcos Costa, por ser o melhor mentor científico que eu poderia pedir para esse Mestrado. Pela constante disponibilidade em ajudar e por ser uma verdadeira inspiração científica, sempre enfatizando a necessidade do questionamento.

A meus sábios mentores do mundo das membranas, Liana Padilha e Walter Bom Braga, que através da Vitaltec Engenharia me introduziram a esse universo de processos de ultrafiltração e foram peça chave não só para a elaboração dessa Dissertação, mas também para meu crescimento profissional.

A meus amigos do Instituto SENAI de Inovação em Química Verde (ISI-QV), por me ensinarem tanto e me impulsionarem a crescer. Acima de tudo, por toda ajuda que forneceram para esta Dissertação e por deixarem meus dias no ISI-QV muito mais leves. Em especial, a Ana Catarina, Alex Queiroz e Thiago Wolff pelo grande auxílio e apoio a essa pesquisa.

À professora Mônica, por ser uma verdadeira referência em meu mestrado, atuando como um oráculo de conselhos e direcionamentos desde que meu projeto era inicialmente focado em síntese de microesferas.

A todo ecossistema do PPGQ da UERJ, a prova viva que a educação superior pública é feita em cima de pessoas que amam a ciência e que estão dispostas a se entregar totalmente a essa causa. Um agradecimento especial ao técnico Dr. Luís Felipe Azevedo e Prof. Dra. Ana Furtado, pela enorme ajuda com a realização de algumas análises.

RESUMO

ORNELAS, H. P. O. *Caracterização de membrana de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) e sua aplicação como módulo de ultrafiltração no tratamento de água com matéria orgânica*. 2021. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Neste trabalho, foram caracterizadas membranas de fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) de ultrafiltração produzidas pela startup Vitaltec Engenharia, avaliando o desempenho destas no tratamento de água com matéria orgânica. A caracterização das membranas de ultrafiltração foi realizada através de testes de permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos, como albumina de soro bovino (BSA) e polivinilpirrolidona (PVP) K30 e K90. A membrana apresentou elevada permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos de maior massa molar. A fibra foi caracterizada também por microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e porosidade por intrusão de mercúrio. Um módulo foi confeccionado com a membrana e utilizado em um sistema piloto para o estudo no tratamento de água com matéria orgânica. O estudo foi conduzido em uma operação de longa duração com monitoramento da queda de fluxo (L/h.m²) e turbidez (NTU) a cada hora. Análises físico-químicas e microbiológicas da corrente de alimentação e do permeado foram realizadas a fim de avaliar a eficiência de purificação da água. O estudo de caso demonstrou total eficiência do módulo em remover turbidez, bactérias e sólidos suspensos da alimentação. As análises de demanda química e biológica de oxigênio foram consideradas relativamente inconclusivas devido a índices bastante baixos na alimentação. Os resultados do estudo sugerem que a membrana é adequada para ser utilizada em conjunto de outro processo no tratamento de águas superficiais de classes 2 e 3.

Palavras-chave: PVDF. Membrana de fibra oca. Ultrafiltração. Caracterização de membranas poliméricas. Tratamento de água.

ABSTRACT

ORNELAS, H. P. O. *Characterization of hollow fiber membrane of poly(vinylidene fluoride) and its application as a module of ultrafiltration in the treatment of water with organic matter*. 2021. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

In this work, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) hollow fiber ultrafiltration membranes produced by startup Vitaltec Engenharia were characterized, evaluating their performance in the treatment of water with organic matter. The characterization of ultrafiltration membranes was performed through hydraulic permeability test and rejection of solutes, such as bovine serum albumin (BSA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) K30 and K90. The membrane showed high hydraulic permeability and rejection to higher molar mass solutes. The fiber was also characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and porosity by mercury intrusion. A module was made with the membrane and used in a pilot system to study the application in the treatment of water with organic matter. The study was conducted following a long-term operation, with the flow decline ($L/h.m^2$) and turbidity (NTU) being monitored every hour. Physico-chemical and microbiological analyzes of feed and permeate flows were carried out in order to assess the efficiency of water purification. The case study demonstrated the module's efficiency in removing turbidity, bacteria and soluble solids from the feed. Chemical and biological oxygen demand analyzes were considered relatively inconclusive due to very low rates in the feed. The results of the study suggest that the membrane is suitable to be used in conjunction with another process in the treatment of superficial water of class 2 and 3.

Keywords: PVDF. Hollow fiber membrane. Ultrafiltration. Characterization of polymeric membranes. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fundamento principal de processos de separação por membranas.....	19
Figura 2 –	Esquema representativo do efeito de polarização de concentração e incrustação na superfície da membrana	22
Figura 3 –	Esquema detalhado de processos de separação por membranas e as dimensões de partículas e moléculas que cada técnica permite separar	25
Figura 4 –	Funcionamento dos processos de filtração com operação a dead end e a cross-flow.....	28
Figura 5 –	Módulo de membrana de fibra oca	31
Figura 6 –	Esquema do processo de fiação da membrana através do método de separação de fases por não solvente (NIPS)	35
Figura 7 –	Mini protótipo de módulo para avaliação da permeabilidade hidráulica da membrana	48
Figura 8 –	Protótipo de módulo de ultrafiltração utilizado no segundo teste de longa duração (MF1)	48
Figura 9 –	Aparato utilizado para realização dos testes de permeabilidade hidráulica e rejeição.....	49
Figura 10 –	Planta do sistema piloto de ultrafiltração utilizado para os testes de operação.....	52

Figura 11 –	Imagens do sistema piloto de ultrafiltração, utilizado nos testes de longa duração	54
Figura 12 –	Curvas TG e DTG da membrana de PVDF	59
Figura 13 –	Micrografias de SEM da membrana de PVDF: a) seção transversal e seu diâmetro externo; b) seção transversal e seu diâmetro interno.....	62
Figura 14 –	Micrografias de SEM da membrana de PVDF em regiões centrais da seção transversal: (a) aumento de 3000X; (b) aumento de 5000X para região próxima a macrovazio	63
Figura 15 –	Micrografias de SEM da membrana de PVDF (aumento de 5000X): (a) camadas internas da seção transversal, (b) próximas ao lúmen e (c) região no centro da fibra	64
Figura 16 –	Micrografias de SEM da membrana de PVDF (aumento de 5000X) das camadas externas da seção transversal da fibra com ampliação de 5000 vezes	64
Figura 17 –	Micrografia de SEM da superfície externa da fibra de PVDF (aumento de 10.000X).....	66
Figura 18 –	Micrografias de SEM da superfície externa da fibra próximo a falhas estruturais (aumento de 30.000X).....	67
Figura 19 –	Micrografia de SEM da superfície interna da fibra de PVDF (aumento de 200X).....	68
Figura 20 –	Micrografias de SEM da superfície interna da fibra de PVDF (aumento de 20.000X).....	69
Figura 21 –	Distribuição de tamanho de poros na fibra de PVDF de acordo com o volume intrudido acumulado	70

Figura 22 –	Dados de fluxo e permeabilidade hidráulica obtidos através do teste realizado com o mini módulo para avaliação das fibras.....	73
Figura 23 –	Dados de permeabilidade hidráulica obtidos através do teste realizado com o módulo MF1 utilizado para a operação no sistema piloto.....	74
Figura 24 –	Imagem perpendicular da região na extremidade do módulo onde as fibras foram seladas com cola e depois cortadas com serra fita.....	76
Figura 25 –	Dados de turbidez da alimentação e do permeado ao longo do teste de longa duração	79
Figura 26 –	Comparação visual do efluente de alimentação (esquerdo) junto do efluente do permeado (direito).....	80
Figura 27 –	Dados de turbidez da alimentação e permeado ao longo do teste de operação	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de equipamentos presentes no sistema piloto de ultrafiltração da Vitaltec Engenharia.....	51
Tabela 2 – Métodos utilizados nas análises de detecção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos presentes na alimentação e permeado.....	55
Tabela 3 – Valores de rejeição a PVP (K30 e K90) e BSA para a membrana de fibra oca de PVDF	77
Tabela 4 – Resultados das análises físico-químicas das amostras das correntes de permeado, concentrado e alimentação ao longo da semana para o teste de longa duração com o módulo MF1	84
Tabela 5 – Resultados das análises microbiológicas das amostras das correntes de permeado, concentrado e alimentação ao longo da semana para o teste de longa duração com o módulo MF1	86
Tabela 6 – Incertezas das técnicas utilizadas nas análises físico-químicas e microbiológicas.....	86

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	OBJETIVOS	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Fundamentos dos processos de separação com membranas	19
2.2	Classificações dos processos de separação com membranas	23
2.3	Ultrafiltração	25
2.3.1	<u>Parâmetros de operação de ultrafiltração</u>	26
2.4	Membranas de fibra oca	30
2.4.1	<u>Métodos de produção</u>	32
2.4.1.1	Separação de fases por indução de não solvente	33
2.4.2	<u>Membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)</u>	36
2.5	Tratamento de águas e efluentes com membranas de fibra oca	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Materiais	43
3.2	Equipamentos	44
3.3	Métodos	45
3.3.1	<u>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</u>	45
3.3.2	<u>Densidade real</u>	46
3.3.3	<u>Porosimetria</u>	46
3.3.4	<u>Análise termogravimétrica (TG)</u>	47
3.3.5	<u>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>	47
3.3.6	<u>Confecção dos protótipos de módulos</u>	47
3.3.7	<u>Teste de permeabilidade hidráulica</u>	48

3.3.8	<u>Teste de rejeição a solutos</u>	50
3.3.9	<u>Sistema piloto de ultrafiltração</u>	51
3.3.10	<u>Teste de operação</u>	53
3.3.11	<u>Caracterização da alimentação e permeado de operação</u>	54
3.3.11.1	Bactérias Heterotróficas	55
3.3.11.2	Demanda biológica de oxigênio (DBO)	56
3.3.11.3	Demanda química de oxigênio	56
3.3.11.4	Escheriachia coli (coliforme fecal).....	56
3.3.11.5	Sólidos suspensos (fixos, voláteis e totais).....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial	58
4.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	60
4.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio	69
4.4	Caracterização da membrana quanto às propriedades de filtração	71
4.4.1	<u>Teste de permeabilidade hidráulica</u>	72
4.4.2	<u>Teste de rejeição</u>	77
4.5	Teste de operação de longa duração	78
4.5.1	<u>Caracterização do permeado e alimentação</u>	83
	CONCLUSÃO	88
	REFERÊNCIAS	90

INTRODUÇÃO

O agravamento da crise hídrica observada nos últimos anos no país afeta consideravelmente a sociedade brasileira. Apesar de possuir reservas hídricas elevadas, o Brasil apresenta sérios problemas de má distribuição desses recursos hídricos em escala intra e inter-regional, além de elevada poluição de origem doméstica e industrial, contribuindo para escassez de água em diversas regiões (CIRILO, 2015).

À medida que a população aumenta e os recursos hídricos se tornam mais escassos, novas estratégias de gestão hídrica são vistas como necessárias para tratamento de efluentes. Uma maior produtividade e eficiência no tratamento de águas superficiais, como rios, lagos, represas, açudes se mostra necessário. Junto a isso, processos de dessalinização da água e tratamento de efluentes para despejo apropriado ou reuso industrial vem sendo cada vez mais debatidos como recursos alternativos.

A água oriunda de fonte subterrânea também demonstra ser uma alternativa diante da escassez hídrica. A Associação Brasileira de Águas Subterrâneas estima que cerca de 48% da população do país é abastecida com água de poços. Acredita-se ainda que o volume de água subterrânea disponível no planeta é 67 vezes maior que a superficial. Nesse cenário, o tratamento adequado de água de poços para consumo atua como uma opção viável frente a problemas no abastecimento de água (VILLAR, 2016; M. NETTO).

Grande parte das estações de tratamento de água (ETAs) brasileiras foram construídas entre os anos 1950 e 1970, época na qual os mananciais possuíam menor índice de poluição e o tratamento convencional (processos físico-químicos como coagulação, floculação, decantação, filtração rápida em leito de areia e desinfecção com cloro) era suficiente para garantir um nível adequado de qualidade da água. Entretanto, a qualidade da água nos mananciais se deteriorou substancialmente com o exponencial crescimento urbano e industrial, se tornando também um recurso mais escasso com o avanço da crise hídrica (GHIGGI, 2011).

Ainda assim, os processos convencionais de tratamento existentes nas ETAs dominam grande parte do território brasileiro, enquanto processos alternativos mais eficientes já seguem consolidados no mercado europeu, asiático e norte-americano. Uma razão para tais territórios já terem se adaptado antes vem do fato de precisarem enfrentar a crise hídrica a mais tempo. No entanto, uma vez que a crise hídrica no Brasil se aprofundou bastante recentemente, com escassez e escândalos regionais referentes a queda na qualidade da água, se torna importante uma transição para processos de tratamento que garantam maior produtividade e eficiência no tratamento.

Diante dessas necessidades, os processos de separação com membranas se destacam como possível alternativa em meio à crise hídrica, permitindo ganhos de produtividade em aplicação de larga escala, tanto na purificação de água superficial quanto no tratamento de águas subterrâneas e efluentes industriais. Processos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) surgem como opções de acordo com as características da água a ser tratada, variando com o tamanho de poros e a pressão aplicada.

Os processos de separação com membranas são bastante versáteis e atrativos, oferecendo uma gama de aplicabilidades e resultados dependendo do tipo de tecnologia adotada. Estes processos são considerados em diversos casos mais eficientes e sustentáveis que os processos convencionais de tratamento de água, por suprirem o uso de produtos químicos, serem compactos e apresentarem uma maior eficiência na remoção de turbidez, microrganismos e matéria orgânica.

As tecnologias de microfiltração e ultrafiltração podem atuar como soluções específicas para purificação de determinada água ou efluente, necessitando condições de pressão menos exigentes. Também são bastante utilizadas como pré-tratamento de processos de osmose inversa, visando a remoção de partículas maiores, sólidos suspensos e bactérias. Já os processos de nanofiltração e osmose inversa são aplicados em casos de efluentes mais complexos e exigem maiores valores de pressão, sendo normalmente utilizados para remoção de íons e poluentes inorgânicos (SRIDHAR; MOULIK, 2018).

Entre os processos de separação mencionados, a ultrafiltração se destaca por trazer versatilidade aos projetos de operação de unidades de tratamento e reuso de

água, principalmente devido à sua larga faixa de tamanho de poros para atuação, permitindo robustez, alta aplicabilidade e variabilidade de parâmetros operacionais. Trata-se de um processo que proporciona ganhos em qualidade e desempenho, garantindo eficácia em desinfecção por meio de retenção de microrganismos, como bactérias e vírus (BAKER, 2004).

A ultrafiltração, assim como outros processos que utilizam membrana, possui como base três estratégias clássicas de aplicação: produção, proteção e reuso. A primeira delas se baseia na produção de água potável a partir de águas salinas ou poluídas. Os principais exemplos dessa estratégia são refinamento na purificação da água de rio e desinfecção de água de represas e reservatórios (PETERS, 2010).

Em aplicações de reuso a ultrafiltração é bastante utilizada para purificação de água cinza e reaproveitamento em procedimentos de irrigação, além de pré-tratamento de resíduos industriais para reaproveitamento em processos operacionais internos. Para aplicações de proteção esta tecnologia é usada, por exemplo, na purificação de resíduos animais e de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgoto, atuando como etapa prévia ao lançamento nos corpos hídricos (PETERS, 2010).

Entre os diferentes tipos de membrana, a fibra oca se destaca como um dos formatos mais utilizados nos processos de ultrafiltração para tratamento de água e efluentes, uma vez que possui uma maior área superficial por unidade de volume comparado a outros formatos de membrana, além de dispor de boas características mecânicas. Essas vantagens permitem que seus módulos ofereçam uma elevada densidade de empacotamento de membranas (WAN et al., 2017).

Mediante os pontos citados, a ultrafiltração se apresenta como uma ótima alternativa frente ao crescente cenário da crise hídrica no Brasil. Entretanto, trata-se de uma tecnologia ainda em fase inicial de aplicação no país, devido à falta de investimentos, apego aos processos tradicionais estabelecidos durante décadas e uma equivocada ideia de que a ultrafiltração possui elevado custo, perspectiva influenciada pelo fato de ser uma tecnologia importada na maioria das vezes. Esta Dissertação visa estudar a caracterização e aplicação de uma membrana de fibra oca desenvolvida por uma *startup* brasileira para aplicação da técnica de ultrafiltração e que visa fomentar o mercado de módulos de ultrafiltração no Brasil.

A literatura é repleta de artigos que contemplam membranas de fibra oca para ultrafiltração. Entretanto, grande parte desses artigos são focados especificamente na fabricação e caracterização de fibras com diferentes propriedades. Ainda há carência de mais trabalhos de ultrafiltração voltados para estudos de caso de operação utilizando membranas de fibra oca, sendo um tópico às vezes confinado à indústria. Dentre os artigos dedicados a operação, poucos oferecem melhores detalhes a respeito da caracterização das membranas de fibra oca utilizadas nos módulos, em sua maioria contemplando apenas o sistema de tratamento e seus resultados gerados. Assim, esta Dissertação possui intuito de explorar não só a operação em um sistema piloto, como também realizar uma completa caracterização das membranas de fibra oca utilizadas no módulo, associando os resultados de operação com as propriedades das fibras.

1 OBJETIVOS

O objetivo principal dessa Dissertação é a caracterização e aplicação da membrana de fibra oca de poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) da Vitaltec Engenharia em um estudo de caso para tratamento de ultrafiltração utilizando uma água com matéria orgânica. Entre os objetivos específicos estão:

- Caracterização morfológica, térmica e mecânica da membrana de fibra oca utilizada, assim como de suas propriedades para utilização em processos de ultrafiltração;
- Fabricação de módulo pressurizado de fluxo tangencial fazendo uso da membrana caracterizada;
- Estudo de operação de curto prazo das membranas no tratamento de água de rio simulada em planta piloto, com caracterização físico-química e microbiológica da alimentação e do permeado.

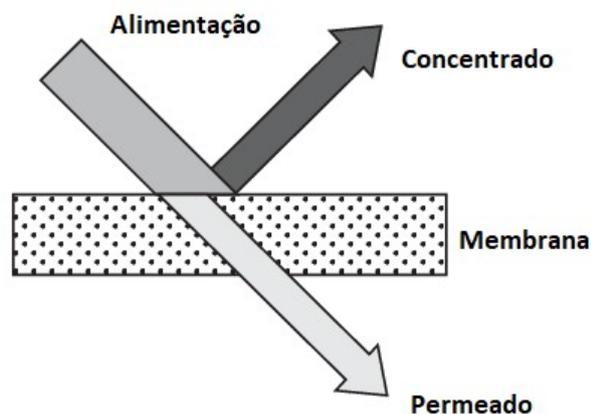
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos dos processos de separação com membranas

Membranas são materiais que atuam como barreiras físicas que permitem a separação de determinados componentes. Esses materiais funcionam como a interface entre dois fluidos que possibilita separar seletivamente uma corrente de alimentação em duas outras através de uma força motriz aplicada. Esta força motriz pode ser diferença de pressão ou de concentração, potencial químico, térmico ou elétrico (SRIDHAR; MOULIK, 2018).

Conforme ilustrado na Figura 1, o processo de separação com membranas, normalmente, consiste em uma corrente de alimentação dando origem a duas novas: a do permeado, a qual é diluída nos componentes rejeitados; e concentrado, corrente rica nos componentes retidos pela membrana.

Figura 1 - Fundamento principal de processos de separação por membranas



Fonte: Adaptado de CUI; JIANG; FIELD, 2010

As interações físicas e químicas entre o efluente de alimentação e a membrana são determinantes para o mecanismo de separação. No caso de membranas porosas, por exemplo, o tamanho dos poros é o que permite a separação, enquanto para

membranas não porosas isso se dá devido a afinidade entre a alimentação e a membrana. No geral, o desempenho do processo de separação com membranas pode ser resumido pela expressão do fluxo de permeado:

$$Fluxo = \frac{Permeabilidade\ da\ membrana}{Área\ de\ membrana} \times Força\ motriz \quad (1)$$

Ou através da relação:

$$F = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

Onde F corresponde ao fluxo (L/m².h), A a área de membrana (m²), Q ao volume de permeado (L) e t ao tempo (h). O fluxo da membrana é inversamente proporcional à espessura ou área da membrana; ou seja, quanto maior a área de membrana, menor o fluxo e vice-versa. Entretanto, quando menor a espessura das membranas, maior é a tendência a defeitos mecânicos gerados pelos esforços em operação.

Considerando o conceito de pressão transmembrana (TMP) como a diferença entre a pressão da entrada da alimentação e da saída do permeado ao longo da membrana, também é possível traçar a relação de fluxo com a pressão transmembrana a partir de uma forma modificada da lei de Darcy (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018):

$$F = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (3)$$

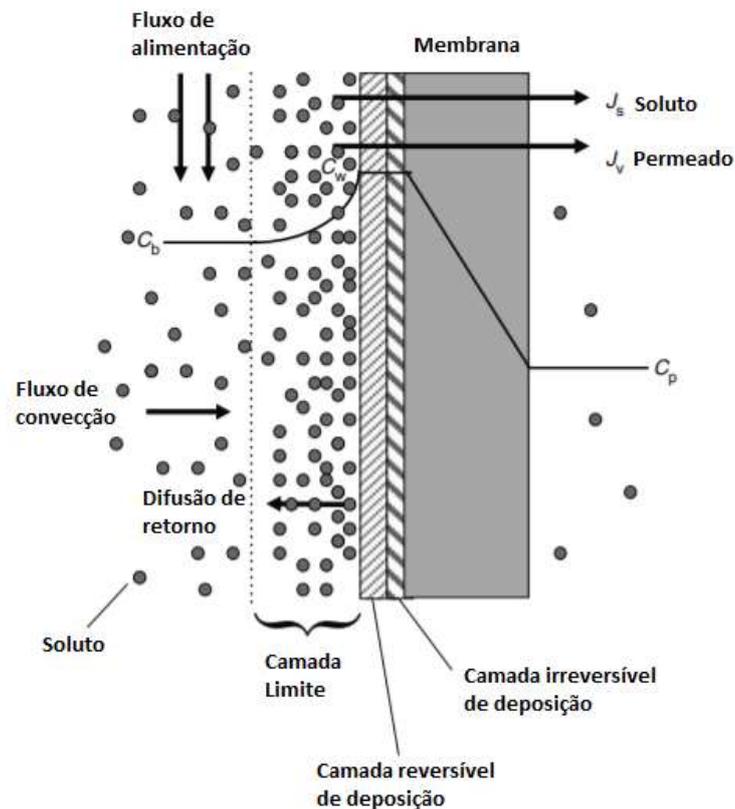
Onde ΔP corresponde à diferença de pressão (kPa), μ a viscosidade (kPa.s) e R_t a resistência total ao fluxo de permeado (m⁻¹).

A polarização de concentração é um termo usual de processos de separação com membranas, ilustrada em maior detalhe no esquema da Figura 2. Trata-se de um fenômeno que se refere ao acúmulo reversível de material na superfície da membrana ou próximo a sua camada limite. Considere primeiramente que nos processos de separação por membrana os componentes de alimentação são transportados para a

superfície da membrana através de convecção e que a membrana retém os componentes menos permeáveis. Uma vez que a operação é contínua, as moléculas menos permeáveis são transportadas de volta à corrente de alimentação, sendo esse um fluxo difusivo uma vez que se encontra próximo à superfície da membrana. Ou seja, a retirada de material de forma difusiva é menor que a deposição devido à convecção, o que resulta em uma camada com maior concentração de solutos próxima à superfície da membrana. Em resumo, esse fenômeno surge como consequência da seletividade da membrana, é proporcional à camada limite de transferência de massa da membrana e pode impactar no fluxo de permeado (J) (CUI; JIANG; FIELD, 2010).

Conforme observado no esquema da Figura 2, junto do efeito de polarização de concentração, há dois tipos possíveis de deposição de material na superfície da membrana: camada reversível (que pode ser removida com processos de limpeza e retrolavagem) e irreversível (incrustação que não é possível remoção utilizando processos de limpeza).

Figura 2 - Esquema representativo do efeito de polarização de concentração e incrustação na superfície da membrana



Fonte: Adaptado de GOOSEN, SABLANI; ROQUE-MALHERBE, 2009.

As membranas podem ser classificadas preliminarmente entre sintéticas ou biológicas, sendo as sintéticas as mais amplamente estudadas na química e utilizadas pela indústria. Dentro do escopo de membranas sintéticas, diferentes classificações existem, seja por morfologia, geometria, métodos de preparação ou processos. Elas podem ser orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas), homogêneas ou heterogêneas, de estrutura simétrica ou assimétrica, sólidas ou líquidas (EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017).

A classificação por geometria é bastante comum por muitas vezes ser essencial para definir o tipo de aplicação, sendo separadas em plana, fibra oca e tubular. Importante enfatizar que há uma diferença conceitual entre a membrana de fibra oca e o módulo de fibra oca, considerando que o segundo diz respeito ao invólucro (carcaça)

onde utiliza-se as membranas nos processos de separação, tratando-se de classificações correlatas, mas diferentes.

2.2 Classificações dos processos de separação com membranas

Processos de separação por membranas podem receber diversas classificações dependendo de suas características, mas em sua maioria podem ser divididos através de dois mecanismos de separação: 1) exclusão de tamanho, quando os componentes que deseja-se separar são maiores que os poros da membrana; e 2) sorção-difusão, quando necessária uma afinidade química das espécies filtradas com o material da membrana (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018)

Entre os exemplos de processos de exclusão de tamanho estão microfiltração, ultrafiltração e diálise, enquanto pervaporação, osmose inversa e permeação de gases são bons exemplos do processo de separação por sorção-difusão.

Processos de separação por membrana que utilizam pressão como força motriz são bastante utilizadas como alternativas de tratamento de águas e efluentes. Entre os processos mais populares encontram-se a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (KANG; YI-MING, 2014)

Esses processos físicos de separação são diferenciados através da faixa de poros que permitem suas aplicações. A ultrafiltração é definida por poros na faixa de 0,001-0,002 μm , possibilitando reter partículas, bactérias, vírus e coloides. Já a microfiltração funciona com poros maiores que 0,1 μm , por isso não é eficiente na filtração de componentes como bactérias e vírus. Por fim, a osmose inversa separa sais, íons e materiais dissolvidos, trabalhando com uma faixa abaixo de 0,001 μm (BENNETT, 2012).

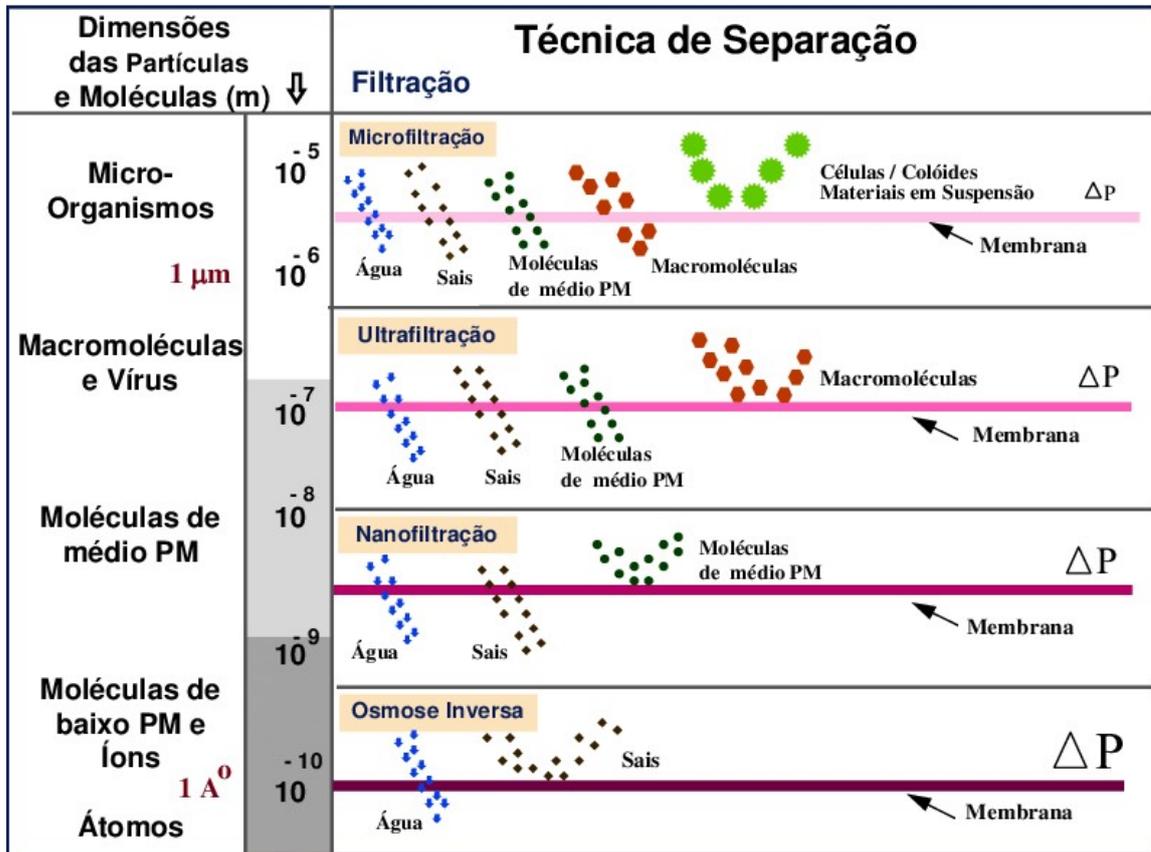
A pressão aplicada para os processos de separação é maior conforme maior for a capacidade de separação de partículas de menor tamanho, em parte, devido ao efeito de polarização de concentração, que se torna maior conforme é afetado pelo aumento da rejeição. Enquanto a microfiltração permite pressões de 0,2 a 5 bar, a ultrafiltração

trabalha com pressões na faixa de 1 a 10 bar e a nanofiltração entre 5 – 10 bar. A osmose inversa, a fim de separar íons monovalentes e divalentes, fazem uso de pressões bastante exigentes, de até 150 bar (SELATILE et al., 2018).

Os processos de separação com membranas são constantemente citados como melhores alternativas no tratamento de águas e efluentes comparado aos métodos convencionais (coagulação, floculação, sedimentação, cloração), uma vez que garantem uma maior qualidade do permeado quase independentemente do nível de contaminação do efluente tratado. O aumento das atividades industriais e o histórico nos últimos anos de alterações mais restritivas nos limites legais de qualidade das águas reforçam essa preferência. A sustentabilidade também é um importante fator a favor da opção em membranas, pois não utiliza recursos químicos, logo, não gera coprodutos ou resíduos oriundos da técnica (BERTOLOSSI, 2019; WEBER; KNAUF, 1998).

Nesse contexto, tecnologias de membranas vêm chamando atenção por oferecerem soluções inovadoras para purificação de água, como microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa. A Figura 3 detalha as características das principais técnicas de separação. Apesar de conceitualmente esses processos serem muitas vezes similares em termos de mecanismo, a diferença de diâmetro de poro é o suficiente para produzir grandes diferenças na utilização das membranas (BAKER, 2004).

Figura 3 - Esquema detalhado de processos de separação por membranas e as dimensões de partículas e moléculas que cada técnica permite separar



Fonte: FERREIRA; SILVA, 2006.

2.3 Ultrafiltração

A ultrafiltração é considerada um dos processos mais viáveis no tratamento de água e efluentes. As primeiras membranas sintéticas de ultrafiltração foram preparadas por Bechhold usando colódio de nitrocelulose em 1907, tendo inclusive cunhado o termo ultrafiltração. Zsigmondy e Bachmann foram outros pesquisadores importantes na consolidação do processo na literatura, tendo patenteado os filtros de colódio em 1918. Apesar dos filtros serem utilizados em laboratórios, nesta época eles ainda não possuíam aplicação industrial (BAKER, 2004).

Um grande divisor de águas veio em 1963, com o desenvolvimento da membrana de acetato de celulose anisotrópica por Loeb e Sourirajan, fazendo uso de uma técnica de preparação que viria depois a ficar conhecida pelos seus nomes (LOEB; S.; SOURIRAJAN, 1963). O objetivo era produzir membranas de osmose inversa de alto fluxo, mas Michaels e colaboradores reconheceram o potencial da técnica e utilizaram para produzir patentes de ultrafiltração na empresa Amicon (S. MICHAELS, 1971). Membranas de poliacrilonitrila, poliamidas aromáticas, polissulfona e poli(fluoreto de vinilideno) são produzidas pelo grupo com aplicações até os dias atuais (BAKER, 2004).

A primeira aplicação em larga escala de ultrafiltração foi para reciclagem de tinta, seguido de recuperação de laticínios, ambos na década de 70. As aplicações da ultrafiltração buscam, em geral, purificação de água, eliminação de solutos (vírus, proteínas, bactérias), ou a concentração de uma corrente de determinado produto (laticínios, tinta, fármacos). Os processos de UF podem variar consideravelmente dependendo dos tipos de efluente e seus requisitos, custos e aplicação destinada (LUTZ, 2010).

As membranas de UF são normalmente inseridas dentro de módulos comerciais de formatos variados, como espirais, cassete, tubulares, fibra oca e placas planas. Módulos de fibra oca estão entre os mais utilizados para ultrafiltração, sendo aplicados para membranas de fibra oca, encapsulando as fibras ao longo de um invólucro e selando as duas extremidades (LUTZ, 2010).

2.3.1 Parâmetros de operação de ultrafiltração

A ultrafiltração possui uma série de parâmetros e conceitos clássicos que precisam ser levados em consideração na elaboração de um sistema. Dois conceitos operacionais primários são essenciais para uma boa compreensão do seu funcionamento desse processo: pressão constante e fluxo constante.

O conceito operacional da pressão constante consiste na definição de que a pressão de alimentação é mantida de forma constante em um *set point*, independente da mudança de fluxo que pode ocorrer na operação. Dessa forma, é natural assumir que o fluxo de permeado diminuirá com o tempo, uma vez que a pressão transmembrana aumenta devido a formação de torta (devido à polarização de concentração) e entupimento de poros antes da retrolavagem (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2005).

Caso o conceito adotado seja o de fluxo constante, a pressão de alimentação aumentará com o tempo para manter um fluxo constante de permeado através das membranas. Nesse caso, uma vez que a incrustação da membrana aumenta com o tempo, a pressão transmembrana também aumenta, de forma que o fluxo de alimentação precise aumentar proporcionalmente a fim de manter o fluxo de permeado constante entre cada retrolavagem (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2005).

Os projetos de sistemas de ultrafiltração com membranas podem apresentar diferenças dependendo da configuração dos módulos e da aplicação adotada. O módulo é a parte central do sistema, já que corresponde à unidade onde a separação de fato ocorre. Em sistemas onde módulos são conectados em paralelos, a tarefa do engenheiro é arranjar esses módulos de forma que obtenha o menor custo produtivo possível. Os processos de filtração por membranas possuem dois modos clássicos de operação: *dead-end* e *cross-flow*, ilustrados em detalhe na Figura 4 (MULDER, 1996).

O modo de operação com a configuração mais simples é o chamado *dead-end* - termo inglês que possui como tradução “fim de linha”. Nesse caso, toda corrente de alimentação é forçada contra a membrana como única saída. Dessa forma, a concentração de componentes rejeitados na alimentação aumenta ao longo da operação, o que pode levar a uma diminuição na qualidade do permeado com o tempo, considerando que o aumento da concentração na superfície da membrana pode forçar a passagem de moléculas que antes estavam sendo retidas. Esse fenômeno pode ser facilmente contornado com a operação no modo *cross-flow* (MULDER, 1996).

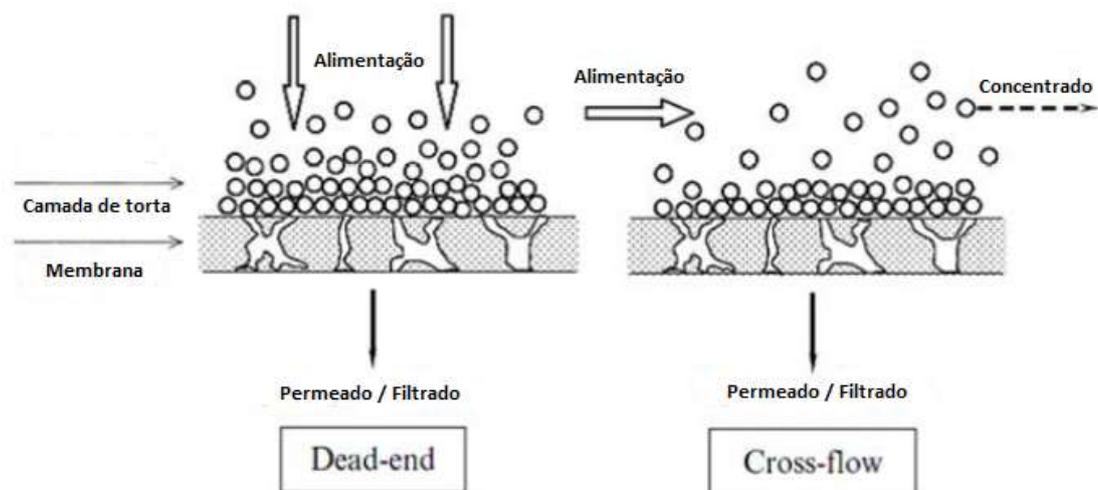
A operação em *dead-end* é, essencialmente, um processo em batelada, uma vez que o acúmulo de matéria nas membranas leva a uma considerável queda de fluxo de

permeado e faz necessário a existência de um processo posterior para manutenção da membrana e remoção do material incrustante. Apesar de tais desvantagens, o modo *dead-end* é muitas vezes a escolha mais eficiente para processos que visam concentração de compostos, sendo bastante empregado em processos industriais (CALABRÒ; BASILE, 2011)

O modo de operação *cross-flow* – ou fluxo cruzado, uma tradução bastante citada - é muito utilizada em processos de microfiltração e ultrafiltração com membranas de fibra oca, tratando-se de uma operação em que o fluxo de alimentação é bombeado tangencialmente à membrana. Enquanto a corrente “limpa” é permeada pela membrana, os componentes que não permeiam são recirculados como corrente de concentrado e combinados com a alimentação (LI et al., 2008).

A configuração de *cross-flow* é bastante utilizada por permitir maior estabilidade à rejeição e ao fluxo de permeado. Dependendo das condições de operação, pode gerar um maior consumo energético, embora em grande parte dos casos a melhoria de performance compense esse fato. Trata-se de uma opção muito viável para operações que requerem separação de líquidos com elevada concentração de material filtrável (BRUGGEN, 2018).

Figura 4 – Funcionamento dos processos de filtração com operação a *dead end* e a *cross-flow*



Fonte: Adaptado de EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017.

É comum também a utilização de um modelo híbrido de operação, combinando os modos *dead-end* e *cross-flow*. Consiste em duas fases de filtração: uma de produção onde o módulo é fechado de um lado para operar em *dead-end*; e uma fase de descarga onde o módulo é aberto em ambos os lados e a fração de componentes não permeada pelas membranas são removidas através de filtração de operação *cross-flow*. Este é um modelo que possui boa aplicação para águas e efluentes contendo sólidos suspensos em baixas concentrações (CALABRÒ; BASILE, 2011).

A escolha da forma ideal de operação varia com a aplicação e o tipo de processo de filtração com membranas empregado. Para microfiltração, por exemplo, *dead-end* costuma ser a opção preferencial por ser uma ótima estratégia econômica, adotando-se *cross-flow* nos casos em que a incrustação da membrana é muito severa. Já para ultrafiltração, a operação por *cross-flow* normalmente é a mais aplicada, sendo optado por *dead-end* apenas em situações que exijam um método mais econômico (BRUGGEN, 2018).

Uma operação de ultrafiltração tradicional sempre possui uma etapa de retrolavagem ao fim de cada ciclo de filtração. A retrolavagem é um processo rotineiro da ultrafiltração de água e efluentes, consistindo em um processo de limpeza física a fim de eliminar o depósito reversível da superfície da membrana de fibra oca, como acúmulo de torta e bloqueio de poros (REMIZE; GUIGUI; CABASSUD, 2010).

Conforme o módulo é submetido a vários ciclos de filtração e retrolavagem, uma diminuição da permeabilidade pode ser observada a longo prazo. Essa diminuição é atribuída a incrustações irreversíveis na superfície da membrana, como formação de biofilme e entupimento (bloqueio) dos poros. É importante o ajuste correto do tempo dedicado a filtração e o tempo de retrolavagem. Caso o tempo de retrolavagem seja insuficiente, por exemplo, o depósito reversível pode não ser completamente removido no processo, o que pode gerar um acúmulo maior e mais rápido de nova camada de torta para os próximos ciclos (VROMAN et al., 2021).

2.4 Membranas de fibra oca

As membranas de fibra oca e seus módulos foram mencionados na literatura pela primeira vez em 1966, através das patentes de Mahon. Os módulos de fibra oca são configurações encontradas no formato cilíndrico, recheado com feixes de membranas e fechado em ambas as extremidades. Entre as diferentes configurações de módulos de membranas, o módulo de fibra oca possui vantagens competitivas e demonstra muitas vezes ser o favorito frente a membranas de placa plana (HUANG, Y. et al, 2020). Entre suas vantagens, podem ser citados os seguintes aspectos:

1) Uma área muito maior de membrana por volume de módulo, ou seja, alta densidade de empacotamento, possibilitando elevada produtividade e eficiência energética;

2) Boa resistência mecânica para operações de elevado fluxo, permitindo retrolavagem para limpeza dos poros;

3) Flexibilidade e facilidade de manipulação, fabricação e operação (TASSELI, F. et al, 2007).

As membranas de fibra oca podem possuir diferentes características morfológicas, variando os diâmetros interno e externo, formatos do lúmen (cavidade interna) e distribuição de poros de acordo com as condições de fiação e tipo de material. Essa versatilidade permite que sejam utilizadas para tratamento de efluentes com diferentes concentrações de sólido e características físico-químicas (TASSELI, F. et al, 2007).

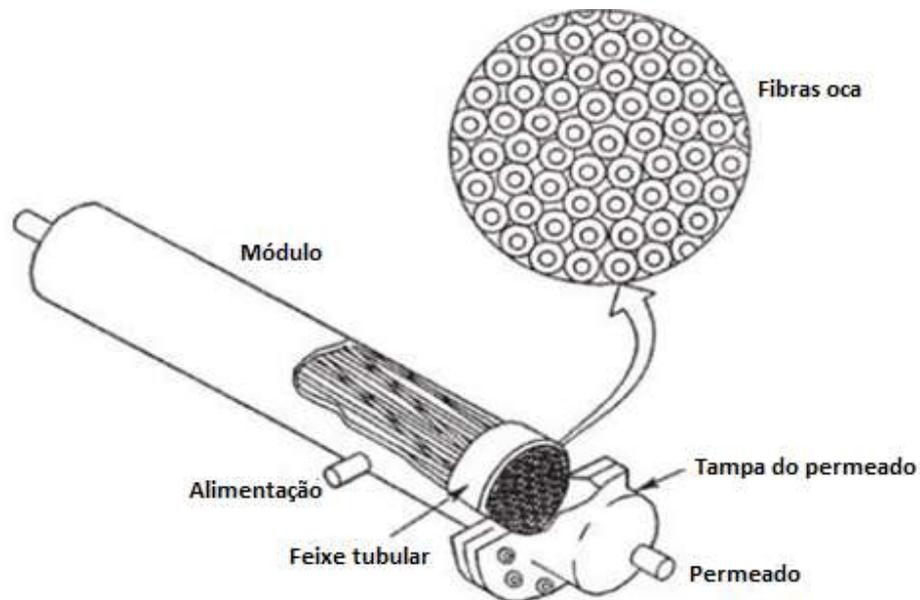
A estrutura das membranas de fibra oca, bem como a configuração de seus módulos possibilitam excelentes propriedades de transferência de massa, gerando aplicações em diferentes segmentos, como indústria farmacêutica (purificação), tratamento de água (dessalinização e purificação), indústria médica (diálise), separação de gás, processamento de comida (concentração de componentes) e pervaporação (separação de misturas azeotrópicas) (HUANG, Y. et al, 2020).

Apesar de ser um dos tipos de membranas mais utilizados na indústria, a fibra oca possui como desvantagem uma maior tendência a sofrer incrustações. Este é,

inclusive, um tópico de bastante pesquisa na comunidade acadêmica, buscando soluções que contornem tais problemas. Quanto mais contaminado o efluente de alimentação, mais incrustada ficará a membrana. Entre outras desvantagens estão a possibilidade do polímero ser afetado por temperaturas muito elevadas e gases corrosivos, além de um maior custo de venda do sistema de fibra oca comparado a outros sistemas de membranas, devido ao método de fabricação (MCKEEN, 2017).

A membrana de fibra oca é produzida através do processo de separação de fases por indução de solventes, onde a fibra é formada através do contato com duas frentes de precipitação: uma da solução polimérica com um banho de precipitação (externa) e outro da solução polimérica com um não solvente como líquido interno, responsável pela formação do orifício da fibra. A Figura 5 ilustra o módulo de fibra oca para processo de ultrafiltração (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018).

Figura 5 - Módulo de membrana de fibra oca



Fonte: Adaptado de SHARAAI; MAHMOOD; SULAIMAN, 2009.

O processo de separação por membranas do tipo fibra oca pode variar dependendo do caso, mas costuma funcionar através de um fluxo tangencial às fibras, onde a corrente de alimentação flui por fora da fibra e, através dos poros da superfície

da membrana, parte dela permeia por dentro do lúmen de forma que aumente a área total de membranas e reduza a diferença de pressão geral, gerando duas correntes no processo: a do concentrado (componente não filtrado) e a do permeado (componente filtrado) (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018).

2.4.1 Métodos de produção

O procedimento de formação de membranas de fibra oca é costumeiramente chamado de fiação, oriundo do inglês *spinning*, sendo obtido majoritariamente através do método de separação de fases. Trata-se do método de preparo de membranas de fibra oca mais seguro, simples e largamente difundido acadêmica e industrialmente. Embora seja um método versátil e bem consolidado, apresenta diversas variações e complexidades de acordo com o tipo de membrana a ser formada.

O processo de inversão de fases de uma solução polimérica homogênea é constituído de uma fase rica em polímero e outra pobre, o que após a ativação de um efeito externo (força motriz), leva a uma instabilidade termodinâmica e consequente solidificação da fibra. Este método consiste no controle de estado das duas fases, levando à solidificação da fase mais concentrada em sólidos imediatamente após o contato com o não solvente, formando assim a membrana. Trata-se de um procedimento delicado e desafiador de se obter controle, uma vez que a estrutura e morfologia da fibra, bem como suas propriedades, dependem dos vários parâmetros envolvidos nessa mudança de fases (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018).

A inversão de fases pode ser induzida por diferentes tipos de força motriz, consistindo em diferentes técnicas de preparo. As principais técnicas de inversão de fases são por precipitação em não solvente (*non-solvent induced phase separation* - NIPS), evaporação de solvente (*vapour induced phase separation* - VIPS) e precipitação térmica (*thermally induced phase separation* – TIPS) (PADILHA, 2016).

O método de separação de fase induzida por não solvente (NIPS) é a metodologia mais popular de preparo de membranas de fibra oca. Neste processo, uma

solução polimérica homogênea é extrusada na forma de um filme fino e imersa em um banho de coagulação de não solvente. A troca difusional entre o solvente e o não solvente através da interface da solução com o não solvente permite a separação de fase e formação de uma membrana com estrutura simétrica ou assimétrica (FU; HIDEKI; HIDEKI, 2008).

A metodologia de precipitação térmica leva em consideração o fato de a diminuição de temperatura também diminuir a solubilidade do solvente. Um polímero dissolvido em um solvente é homogêneo em altas temperaturas, mas quando em baixas temperaturas se divide em duas fases, uma rica em material polimérico e outra pobre. Dessa forma, se induzida em temperaturas altas, a separação de fases nunca permitirá a formação de estruturas porosas, apenas em temperaturas mais baixas (PURKAIT, MIHIR K; SINGH, 2018). Depois de ocorrida a separação de fases, o solvente é removido por extração, evaporação ou liofilização (WITTE; BERG; FEIJEN, 1996).

O método de precipitação por vapor, por sua vez, é conceitualmente bastante similar à NIPS, mas utilizando o não solvente em sua forma gasosa. Foi patenteada pela primeira vez em 1922 na preparação de membrana de éster celulose, consistindo na exposição da solução polimérica a uma atmosfera contendo não-solvente antes da imersão em um banho de precipitação. Dessa forma, o não solvente introduzido na fase gasosa é absorvido ao entrar em contato com a solução polimérica, levando à separação de fases (MENUT et al., 2008).

2.4.1.1 Separação de fases por indução de não solvente

O método de separação de fase induzida por não solvente (NIPS), também conhecido como método Loeb – Sourirajan de inversão de fases, é uma das técnicas mais populares na preparação de membranas de polímero poroso. As membranas produzidas através desta técnica são amplamente aplicadas no tratamento de águas e

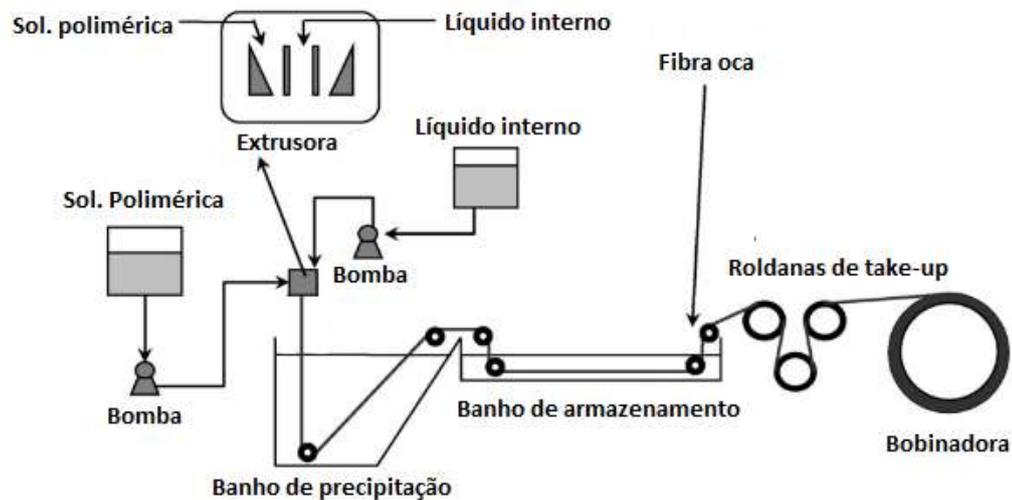
efluentes, principalmente na produção de água potável, sendo utilizadas também em aplicações biomédicas (ISHIGAMI et al., 2013)

Na NIPS, uma solução polimérica é imersa em um banho de coagulação contendo um não solvente do polímero. Nesse processo, a troca difusional entre solvente e não solvente leva a uma instabilidade termodinâmica que resulta na separação de fases do polímero e dos solventes. Esse processo de formação da membrana possui duas fases, uma fase pobre em polímero através da nucleação do não solvente e consequente geração de poros; e uma fase rica em polímero, produzindo estruturas de membrana simétricas ou assimétricas (RIYASUDHEEN; SUJITH, 2012).

A técnica de NIPS possui grande vantagem quando comparada a TIPS, uma vez que possibilita a variação de uma maior quantidade de parâmetros e, conseqüentemente, permite obter fibras com uma maior extensão de propriedades diferentes (RIYASUDHEEN; SUJITH, 2012).

A Figura 6 apresenta um esquema do sistema de formação de fibra oca pela técnica de NIPS. Após a preparação da solução do polímero, ela é armazenada em um tanque, bem como a solução do líquido interno em outro tanque. Duas bombas conduzem os fluidos até uma fieira (extrusora), onde será extrudada a fibra nascente em direção ao banho de precipitação.

Figura 6 – Esquema do processo de fiação da membrana através do método de separação de fases por não solvente (NIPS)



Fonte: Adaptado de OHYA; SHIKI; KAWAKAMI, 2009.

No processo de extrusão da fibra, a solução polimérica e o líquido interno são injetados simultaneamente através da fiação em fluxos convergentes. O líquido interno é injetado na agulha central da fiação, sendo responsável pela precipitação interna da fibra ao entrar em contato com a solução polimérica. A fibra nascente, na região entre a extrusora e o banho, é induzida pela umidade na superfície da membrana a uma separação de fases precoce (PENG et al., 2012).

A solução polimérica é solidificada quando entra em contato com o banho, dando formação à fibra. Em seguida, a fibra é conduzida para um banho de armazenamento a fim de garantir uma completa precipitação e preservar os poros das membranas. As fibras então serão lavadas repetidas vezes com fluxo de água para remoção dos solventes, sendo em seguida submetidas a tratamentos para conservação do tamanho dos poros.

O processo de formação de fibra oca é controlado por uma diversidade de parâmetros. Parâmetros como solução polimérica, líquido interno e taxa de precipitação são dependentes da temperatura. Dessa forma, além da própria formulação da solução polimérica e do líquido interno, a distância entre extrusora e banho, as temperaturas da extrusora, dos tanques de armazenamento e do banho de precipitação possuem

impacto na morfologia da fibra. Já as unidades de *take-up* (roldanas e bobina) compelem um estiramento da fibra por gravidade e por forças de alongamento, facilitando a separação de fases e promovendo uma maior orientação e empacotamento das cadeias poliméricas (PENG et al., 2012).

2.4.2 Membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O PVDF é um dos polímeros mais utilizados na fabricação de membranas de microfiltração e ultrafiltração, possuindo unidades repetidas de $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$. O PVDF possui uma estrutura semicristalina e uma temperatura de transição vítrea bastante baixa. Sua vasta aplicação na indústria de polímeros se dá devido a vantagens em suas propriedades mecânicas e químicas. Entre essas vantagens estão maior durabilidade, ótima estabilidade térmica, tolerância a uma larga faixa de pH, resistência a grande parte dos ácidos orgânicos e inorgânicos, além de ótimo processamento para preparação de membranas de placa plana e de fibra oca (FANE; TANG; WANG, 2011).

Uma vez que o PVDF possui uma baixa quantidade de extraíveis, este pode ser muitas vezes considerado como um polímero puro, sendo por isso muito utilizado na indústria biomédica e em processos de bioseparações. A sua grande compatibilidade termodinâmica com outros polímeros também possibilita seu uso na formação de diferentes composições de misturas poliméricas, permitindo relativa adequação de acordo com as propriedades almejadas. Modificações químicas nesse polímero também são constante alvo de estudo a fim de obter aprimoradas propriedades de materiais (LIU et al., 2011).

A principal desvantagem do uso de PVDF como material de membranas é sua elevada hidrofobicidade, configurando como principal limitação na aplicação de tratamento de água, uma vez que isso eleva a tendência a incrustações. Contaminantes como macromoléculas e proteínas presentes nos efluentes possuem uma interação hidrofóbica-hidrofóbica que pode bloquear os poros das membranas e ocasionar uma diminuição do fluxo, resultando em perda de produtividade (SUN et al., 2016).

O PVDF é solúvel em solventes como N-dimetilacetamida, dimetilformamida e N-metil-2-pirrolidona, sendo estes utilizados no preparo de soluções poliméricas para fiação de membranas. As membranas de PVDF podem ser preparadas tanto pelo processo de separação de fases por indução térmica (TIPS) quanto por separação de fases por indução de não solvente (NIPS) (KANG; YI-MING, 2014).

Apesar da produção ser reportada em patentes desde a década de 80 e 90, a primeira publicação referente ao preparo e caracterização de fibras oca de PVDF foi de Wang et al. (1999). Khayet et al. (2002) estendeu por meio de avaliações de novos parâmetros de fiação e realizando testes para uso em ultrafiltração. As caracterizações utilizadas por Khayet et al. (2002) foram realizadas com testes de permeabilidade hidráulica, rejeição a solutos, tamanho e densidade de poros.

A literatura também demonstra uma dedicação de muitos pesquisadores a explorar novos tipos de membranas compósitas de fibra oca de PVDF, a fim de alcançar novas propriedades. Para isso, são realizados enxertos e misturas com diferentes materiais inorgânicos a fim de obter membranas com melhores propriedades (YULIWATI et al., 2011).

Li-Yun, Yu Shen; Zhen-Liang (2009) produziram compósitos de fibra oca de PVDF com dióxido de titânio (TiO_2) e relataram diferenças significativas nas propriedades de superfície das membranas, obtendo melhores performances de estabilidade térmica e resistência mecânica devido ao uso das partículas inorgânicas. Tan e et al. (2014) produziram membranas de fibra oca de uma mistura polimérica de PVDF/poli(metacrilato de metila) (PMMA) buscando aumentar a hidroflicidade do material, aperfeiçoando assim também sua permeabilidade hidráulica.

Uma tendência recente a dominar a literatura é o uso de PVDF como material de suporte em membranas de dupla camada. Esse tipo de fibra oca possibilita maximizar a performance da membrana através de duas camadas com características diferentes: uma funcionando como suporte, possuindo maior resistência mecânica, e outra com propriedades seletivas, fazendo uso de materiais funcionalizados. Nessa linha de pesquisa, podem ser citados dois trabalhos de destaque. Yuanyuan Liu et al. (2016) produziu membranas de dupla camada utilizando PVDF e poli(estireno-b-4-vinilpiridina) (PS4VP), mesclando as propriedades mecânicas de suporte do primeiro com as

características de maior porosidade do segundo. Tian-Yin Liu et al. (2014) produziu fibra oca de dupla camada de PVDF e poli(éter-sulfona) (PES) com melhor permeabilidade, porosidade e resistência mecânica.

2.5 Tratamento de águas e efluentes com membranas de fibra oca

Módulos de membranas de fibra oca vem sendo cada vez mais utilizados para aplicações em purificação de água, uma vez que são de baixo custo operacional, ocupam menos espaço e demonstram elevada eficiência de separação, gerando quantidade mínima de rejeitos (GOVARDHAN; CHANDRASEKHAR; SRIDHAR, 2017).

Herschell e Tylla (1998) realizaram uma das primeiras publicações referentes a uso de ultrafiltração para tratamento de água de rio, fazendo do uso de membranas de fibra oca aplicadas no tratamento da água de diversos rios do território americano, comparando seus resultados. Nesse mesmo ano, Weber e Knauf (1998) apresentaram ótimos resultados de operações de ultrafiltração para tratamento de água de superfície utilizando um módulo comercial de fibra oca (Celgard) feito de triacetato de celulose. Este trabalho foi de grande importância por ressaltar em seus estudos a viabilidade do uso do módulo comercial para produção de água potável a partir de água de rio.

Clever et al. (2000) também possui um dos primeiros trabalhos nesse segmento, servindo de base para o futuro da área. No trabalho em questão, Axiva em parceria com a Institute of Environmental Process Engineering of the University Bremen e a empresa de aço Stahlwerke Bremen construíram uma planta piloto de larga escala para tratamento de água do rio Weser, na Alemanha. Análises físico-químicas compararam características do permeado com a água tratada por processos convencionais e o processo de ultrafiltração apresentou resultados melhores na maioria dos parâmetros, se mostrando a opção mais vantajosa.

Xia et al. (2005) descreveu um estudo sobre um sistema piloto para produção de água potável a partir do rio Songhuajiang, na China. Inicialmente, a operação limitou-se a empregar apenas ultrafiltração com membranas de fibra oca, mas esse processo

apresentou alguns limitantes como queda de fluxo e remoção insuficiente de matéria orgânica dissolvida, optando-se então por também incorporar ao sistema um pré-tratamento de coagulação. Como resultados foram obtidos baixíssimos valores de turbidez do permeado, independentemente do nível de turbidez da alimentação, além de satisfatória redução de matéria orgânica.

Govardhan; Chandrasekhar e Sridhar (2017) produziram módulos de membrana de fibra oca compostos por uma mistura polimérica de polietersulfona e polieterimida e estudou sua operação em uma unidade de laboratório de membranas para recuperação de água de superfície. Os resultados demonstraram uma permeabilidade considerável de 152,5 L/m².h.bar, elevada rejeição de turbidez (99,65%) e remoção de teor de nitrogênio e fósforo de até 90%.

Alguns artigos corroboram a pluralidade de aplicações de ultrafiltração em processos da indústria alimentícia. Tasselli et al. (2007) preparou membranas de fibra oca de poli(éter acetona) modificadas e as utilizou para operações de ultrafiltração para clarificação de suco de kiwi, obtendo uma performance melhor que de membranas comerciais. Parâmetros de operação como pressão transmembrana, fluxo de alimentação e concentração de sólidos suspensos foram estudados a fim de buscar uma condição otimizada. Li et al. (2020) estudou a recuperação e purificação de proteínas a partir de amido de batata através de um processo integrado de separação por membranas utilizando ultrafiltração e nanofiltração. A etapa de ultrafiltração permitiu recuperar até 85% de proteínas de batata de alto peso molecular e o processo elaborado através de membranas de fibra oca provou ser promissor para esta aplicação.

Yu et al. (2018) ressalta uma crescente utilização de membranas de fibra oca em plantas de energia nuclear para tratamento de resíduos radioativos. No artigo em questão, Yu e colaboradores desenvolveram membranas de PVDF modificadas com polivinilpirrolidona (PVP) para tratamento de efluentes radioativos de baixo nível. Os resultados demonstraram que a membrana modificada melhorou as propriedades incrustantes e possui aplicação para o tratamento dos rejeitos radioativos, sendo possível diminuir a frequência de manutenção de limpeza.

Guo et al. (2009) realizaram um estudo de ultrafiltração para água de superfície utilizando membrana de fibra oca de poli(cloreto de vinila) (PVC). Os resultados apresentaram um fluxo de permeado maior que de processos convencionais e estabilidade na qualidade do permeado, independente das características da água superficial alimentada e do tempo de operação.

Praneeth et al. (2014) realizaram uma longa pesquisa dedicada a desenvolver um sistema robusto e econômico de ultrafiltração para tratamento de água de superfície utilizando dois módulos de membranas de fibra oca de forma integrada, um de PVDF e um de polifenilsulfona (PPSu). Nesse trabalho as fibras utilizadas foram caracterizadas e a qualidade da água da alimentação e do permeado foi avaliada através de parâmetros como turbidez, pH, coliformes totais, demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), entre outras. Os dados de Praneeth serão de grande valia para análises comparativas desta Dissertação.

Grande parte dos estudos de caso envolvendo fibra oca na literatura são relacionados a sistemas de reaproveitamento, estações de tratamento e biorreatores de membrana (MBR), envolvendo assim também outras tecnologias além da ultrafiltração. Um exemplo disso é o trabalho de Chon et al (2013), que discorre sobre a operação de um sistema de tratamento de efluente municipal de escala piloto utilizando ultrafiltração, filtração a disco e osmose inversa para remoção de micropoluentes e nutrientes.

Du et al. (2009) realizaram modificações em membranas de PVDF com poli(álcool vinílico) para melhores propriedades anti-incrustantes no tratamento de água potável. Mesmo se tratando de membranas de placa plana, tipo de geometria de membrana com propriedades diferentes da fibra oca, o trabalho em questão demonstra resultados interessantes de análises comparativas entre membranas de PVDF e PVA/PVDF. Foram avaliados comportamento anti-incrustante, queda de fluxo e características do permeado de ambas quando operadas para o tratamento de água do rio Grand, no Canadá.

Yu et al. (2020) realizaram uma avaliação sistemática ao longo de 7 anos na operação de uma estação de tratamento de água potável que utiliza ultrafiltração com membranas de fibra oca. Esse estudo permitiu uma interessante análise da operação e viabilidade dessa tecnologia durante um longo período. Entre os principais resultados

observados desse estudo estão o aumento da rejeição a turbidez e matéria orgânica, a diminuição considerável na média de fluxo anual da membrana (reduzindo cerca de 40% desde o início até seu final) e o registro dos contaminantes biológicos e químicos predominantes nas incrustações da membrana ao fim desse período.

Apesar de membranas de PVDF serem bastante exploradas na literatura, a maior parte dessas publicações são voltadas diretamente para fabricação e caracterização, estudando novas formulações, misturas e aditivos para membranas, visando propriedades mais refinadas e anti-incrustantes para suas respectivas aplicações. Nesse sentido, em comparação, observou-se na literatura uma menor quantidade de trabalhos que se dedicavam a realizar um estudo de caso de operação com módulos de membranas de fibra oca de PVDF.

Mesmo havendo na literatura diversos artigos voltados para estudos de caso de ultrafiltração utilizando membranas de fibra oca, este é um tópico que ainda carece de maior exploração, principalmente para membranas de PVDF, muitas vezes ficando confinado a indústria. A grande maioria dos artigos dessa área são dedicados apenas à engenharia dos sistemas de tratamento, condições de operação e análises físico-química comparativas da alimentação e permeado. No entanto, dentre essas publicações voltadas para a aplicação e operação da ultrafiltração, são raros os artigos que buscam oferecer melhores detalhes a respeito da caracterização das membranas de fibra oca utilizadas nos módulos.

Os módulos de ultrafiltração podem ser utilizados para substituir os processos físico-químicos tradicionais de purificação de água com a vantagem de suprimir a utilização de insumos químicos. Assim, este trabalho possui o intuito de realizar um estudo de caso de operação de ultrafiltração em sistema piloto no tratamento de água de rio simulada. Para isso, são utilizadas membranas de fibra oca da Vitaltec Engenharia, startup dedicada a produção de módulos de ultrafiltração orientada para o mercado nacional, possuindo metodologia própria e ainda não sendo reportado na literatura sua utilização em operações. O trabalho em questão busca explorar não só a operação no sistema piloto, como também fornecer uma completa caracterização das membranas de fibra oca utilizadas no módulo. Dessa forma, o trabalho pretende criar uma maior transparência ao estabelecer uma ponte entre aspectos físico-químicos,

morfológicos, térmicos e mecânicos da membrana com sua aplicação no tratamento de águas e efluentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os materiais empregados nos experimentos foram utilizados como recebidos.

Membranas de fibra oca – As fibras foram cedidas pela Vitaltec Engenharia, sendo lavadas e mantidas em água previamente a sua utilização.

Polivinilpirrolidona (PVP) K30 – LabSynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Polivinilpirrolidona (PVP) K90 – Êxodo Científica, PM.: 360,000.

Soro de albumina bovina (BSA) – Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$ (agarose gel electrophoresis).
PM: 66 kDa

Mangueira de poliuretano – 8mm, Mantova.

Cola epóxi – Araldite Profissional. Tek Bond Saint Gobain.

Adesivo Plástico para PVC - Tigre

Tubos de PVC – 40mm de diâmetro, Plastubos.

Hipoclorito de sódio – Cordex Química. 12% de pureza.

3.2 Equipamentos

Microscópio eletrônico de varredura (SEM) - Quanta 450, FEI Co / Tescan, Vega 3.
Software de uso: XT Microscope Server, FEI Co. (Instituto SENAI de Tecnologia Solda)

Microscópio eletrônico de varredura (SEM) - Tescan, Vega 3 (Centro de Revestimentos Cerâmicos-CRC de São Carlos/SP)

Termogravimetria – TA instruments. Modelo Q50. (Instituto de Química/UERJ)

Calorimetria exploratória diferencial – Perkin Elmer, modelo Pyris 1 DSC.(Instituto de Química/UERJ)

Turbidímetro - TB-1000P, MS TecnoPON.

Sistema de permeação de bancada – Fornecido pela Vitaltec Engenharia.

Sistema piloto de tratamento – Fabricado e projetado pela Flush Engenharia (detalhado na seção 3.3.9).

Metalizador de ouro (sputtering) - Quorum Q150R ES (Instituto SENAI de Tecnologia Solda)

Metalizador de ouro (sputtering) - Denton Vacuum (Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos/SP).

Picnômetro com gás hélio - Micromeritics AccuPyc 1330 - (Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos/SP)

Porosímetro de mercúrio - Aminco 5000 PSI (Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos/SP)

Espectrofotômetro Ultravioleta visível (UV-VIS) - Varioskan LUX multimode microplate. Thermo Scientific.

3.3 Métodos

Para este estudo, foram realizados métodos de caracterização que buscaram avaliar tanto propriedades intrínsecas da membrana, como porosimetria por intrusão de mercúrio, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura; quanto a aplicação da mesma para processos de ultrafiltração, como é o caso de testes de permeabilidade hidráulica, rejeição a solutos e teste em escala piloto.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Antes da análise foi realizado um tratamento prévio às membranas. As fibras foram lavadas em água para remoção da glicerina, sendo depois deixadas por 12h em etanol e, em seguida, 12h no hexano.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Instituto SENAI de Tecnologia Solda a fim de avaliar a morfologia das membranas na seção transversal, sendo realizada com filamento de tungstênio e em alto vácuo. Os cortes transversais das fibras foram realizados após resfriamento por nitrogênio líquido a fim de evitar deformações durante a fratura, sendo em seguida colados nos *stubs* (porta amostras). Em seguida, as amostras foram recobertas por uma camada de 5nm de ouro através de uma metalizadora. Após o recobrimento, as amostras foram submetidas à análise de SEM.

Outra análise de SEM foi realizada, dessa vez no Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos (SP) a fim de avaliar as superfícies interna e externa da membrana. As amostras foram fixadas em fita de carbono, acondicionadas em *stubs* de alumínio e levadas para o metalizador, no qual foi depositado sob a amostra uma camada de aproximadamente 10 nm de ouro. Após a metalização, as amostras foram submetidas a análise de SEM.

3.3.2 Densidade real

A análise de densidade real foi realizada no Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos (SP), utilizando um picnômetro com gás hélio sendo utilizada uma balança analítica de precisão para medição da massa da amostra.

3.3.3 Porosimetria

O teste de porosidade foi realizado no Centro de Revestimentos Cerâmicos (CRC) de São Carlos (SP), utilizando o método de porosimetria por intrusão de mercúrio em um porosímetro de mercúrio.

Através dos valores de densidade real e densidade aparente, foi possível calcular a porosidade da fibra através da Equação 4, onde P corresponde à porosidade do material, D_{ap} a sua densidade aparente e D_{real} sua densidade real (A. VOMOCIL, 1965).

$$P = 1 - \frac{D_{ap.}}{D_{real}} \quad (4)$$

3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A caracterização por termogravimetria identificou as temperaturas iniciais de decomposição a partir das curvas de TG, pelo traçado da tangente e determinação do ponto de inflexão da curva no respectivo estágio de degradação. Aproximadamente 4 mg de amostra foram colocados em uma cápsula de platina, a qual foi aquecida em atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, de 50 °C a 600 °C em uma velocidade de 20 °C/min.

3.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises foram realizadas em equipamento calibrado com padrões de Índio e de zinco. As amostras foram lacradas em painéis de alumínio e analisadas em corrida com temperatura variando entre 20 °C e 230 °C a uma velocidade de 10 °C/min.

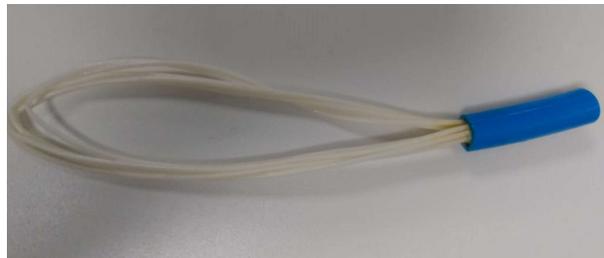
3.3.6 Confecção dos protótipos de módulos

Um mini protótipo de módulo com as fibras BWL-13 (nomenclatura utilizada pela startup para identificação das bateladas) foi elaborado para a caracterização das fibras por permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos (Figura 7). O mini protótipo foi confeccionado utilizando alguns feixes de fibras, mangueira de poliuretano e cola de resina epóxi para selar as extremidades das fibras. O mini módulo possui cerca de 20 cm de comprimento e 0,00118 m² de área.

Um protótipo de módulo de maior tamanho foi confeccionado para ser utilizado nas operações do sistema piloto, como pode ser visto na Figura 8. Este protótipo será referido nesta Dissertação como módulo MF1. O módulo foi produzido através de tubos

de PVC, resina epóxi adesiva e cola para PVC, possuindo 95 cm de comprimento e 0,93 m² de área. Um total de 205 fibras foram preenchidas neste módulo, gerando uma densidade de empacotamento de 784,57 m²/m³. Para os cálculos de área, foi considerado o diâmetro médio da membrana igual a 1,531 mm, obtido através da análise de MEV.

Figura 7 - Mini protótipo de módulo para avaliação da permeabilidade hidráulica da membrana.



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 8 - Protótipo de módulo de ultrafiltração utilizado no segundo teste de longa duração (MF1).



Fonte: O Autor, 2021.

3.3.7 Teste de permeabilidade hidráulica

Primeiramente, as membranas foram imersas em água para remoção do glicerol e, em seguida, realizou-se um pós-tratamento com hipoclorito de sódio a uma concentração de 15000 ppm para remoção dos aditivos do processo de fiação e do glicerol remanescente. As fibras foram deixadas em banho de hipoclorito por 4h em

posição vertical. Em seguida, a permeabilidade das membranas foi avaliada através de teste de permeação com água ultrapura no sistema de bancada presente na Figura 9.

Figura 9 - Aparato utilizado para realização dos testes de permeabilidade hidráulica e rejeição.



Legenda: (1) – suporte para inserção do módulo, (2) – saída do concentrado, 3 – entrada da alimentação, (4) – saída do permeado, 5 – válvula by-pass para reciclo do permeado de volta ao armazenamento, 6 – válvula para saída do permeado, 7 – manômetro, 8 – tanque de armazenamento.

Fonte: O Autor, 2021.

A permeabilidade hidráulica é obtida através da Equação 5, oriunda da Lei de Darcy, onde P_w é a permeabilidade hidráulica, Q_w é a vazão de água permeada, A é a área de permeação da membrana (m^2) e ΔP é a diferença de pressão manométrica entre a alimentação e concentrado (bar).

$$P_w = \frac{Q_w}{A \Delta P} \quad (5)$$

As membranas foram compactadas através da pressurização do módulo a 2 bar e com troca de água a cada 30 minutos, por 1 hora. Após esta etapa, a água do sistema foi trocada e ajustou-se a pressão desejada para início do teste de permeabilidade. O tanque de alimentação foi preenchido com água ultrapura, que foi

recirculada pelo sistema. Após a estabilização da pressão do sistema, iniciou-se a medição de tempo de permeação utilizando um cronômetro e uma proveta para o cálculo da vazão do permeado, em triplicata. Esse procedimento foi realizado para as pressões de 1, 1,5 e 2,0 bar.

3.3.8 Teste de rejeição a solutos

As propriedades de separação das membranas (rejeição) são avaliadas em testes de permeabilidade fazendo uso de soluções com solutos de massa molar conhecida. Os solutos utilizados nos testes foram polivinilpirrolidona (PVP) K30 (40.000 Da), polivinilpirrolidona K90 (360.000 Da) e albumina bovina (BSA) (66.000 Da).

O procedimento é análogo ao descrito no teste de permeabilidade, porém utilizando uma solução de, aproximadamente, 1000 ppm do respectivo soluto no tanque de alimentação. Para este ensaio utilizou-se a pressão de 1,5 bar. Os valores de rejeição foram obtidos através da Equação 6.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (6)$$

Onde C_p e C_a são as concentrações de soluto no permeado e na solução de alimentação, respectivamente.

As concentrações de PVP K90 e PVP K30 na alimentação e permeado foram medidas pela absorbância no comprimento de onda 212 nm, através de um espectrofotômetro UV/Vis. O mesmo procedimento foi realizado para os testes com BSA no comprimento de onda de 278 nm. Para este ensaio, foram construídas curvas de calibração para o espectrofotômetro em diferentes concentrações dos solutos.

3.3.9 Sistema piloto de ultrafiltração

O sistema piloto de ultrafiltração foi projetado por empresa terceirizada seguindo os requisitos especificados pela Vitaltec Engenharia. A lista de equipamentos presentes no sistema é apresentada na Tabela 1, seguido de suas respectivas capacidades e dos rótulos presentes no fluxograma do sistema, ilustrado na Figura 10:

Tabela 1 - Lista de equipamentos presentes no sistema piloto de ultrafiltração da Vitaltec Engenharia.

TAG	Descrição	Capacidade
P-101	Bomba de ultrafiltração	300 L/h
P-102	Bomba de retrolavagem	1500 L/h
UF-101	Módulo de ultrafiltração	0,93 m ²
FC-101	Filtro de cartucho	6 m ³ /h
TK-101	Tanque de alimentação	300 L
TK-102	Tanque de retrolavagem	300 L

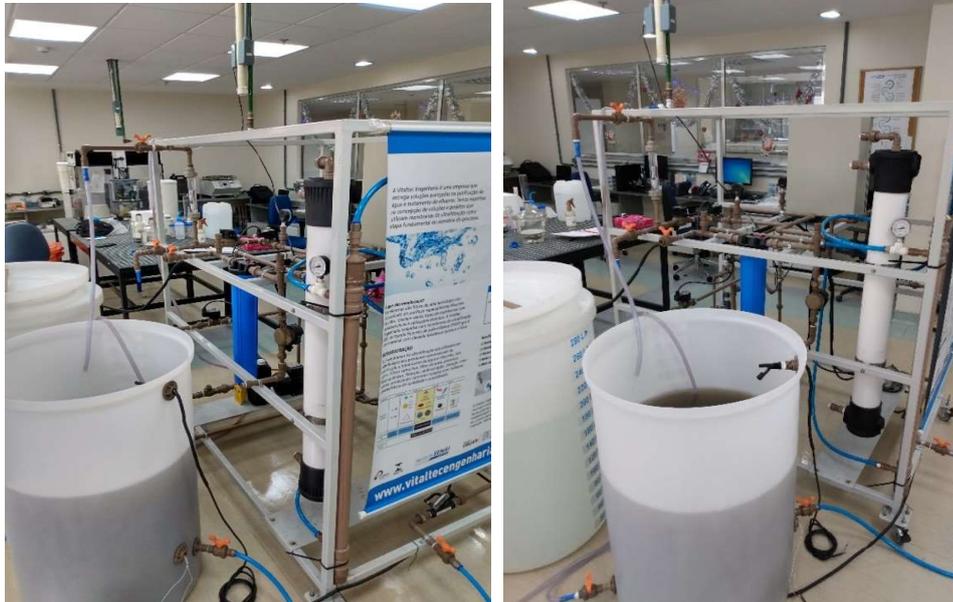
Fonte: O Autor, 2021.

3.3.10 Teste de operação

O teste de operação das membranas foi realizado no sistema piloto cujo fluxograma foi apresentado (Figura 10). O teste teve o intuito de avaliar a queda de fluxo de permeado para um maior tempo de operação e a eficiência do módulo na remoção de matéria orgânica, sólidos suspensos e bactérias. As correntes de concentrado e permeado eram retornadas para o reservatório de alimentação a fim de manter a mesma faixa de concentração e evitar uma considerável queda de nível. A cada hora de operação, durante todo o período avaliado, foram coletadas amostras da alimentação e do permeado com o objetivo de verificar a turbidez e confirmar a integridade do módulo de ultrafiltração.

O módulo foi inserido no sistema piloto de ultrafiltração, após uma avaliação de sua integridade e permeabilidade no sistema de bancada. O efluente foi preparado com substrato de matéria orgânica próxima a rios, sendo previamente peneirado para remoção de sólidos maiores e então diluído em um reservatório com 180 L de água. Um outro reservatório foi preenchido com água para retrolavagem com um teor de, aproximadamente, 1000 ppm de hipoclorito de sódio. A Figura 11 apresenta imagens do sistema piloto durante o teste de operação.

Figura 11 – Imagens do sistema piloto de ultrafiltração, utilizado nos testes de longa duração.



Fonte: O Autor, 2021.

A operação ocorreu por 5 dias seguidos, com duração diária de aproximadamente 8 horas. A operação não foi realizada de forma ininterrupta, sendo paralisada ao final do expediente diário, retornando no dia seguinte. No total, a operação durou cerca de 35 horas, sendo iniciada na semana do dia 26 de outubro de 2020 e finalizada no dia 30 de outubro de 2020. Foi estabelecido nas coordenadas de controle automático do sistema piloto uma duração de 9 minutos e 45 segundos de filtração seguida de 30 segundos de retrolavagem, repetindo esse ciclo durante todo o processo. Com exceção do processo rotineiro de retrolavagem, nenhum procedimento de limpeza foi realizado na membrana durante toda semana de operação.

3.3.11 Caracterização da alimentação e permeado de operação

As análises físico-químicas e microbiológicas das amostras de permeado e alimentação foram realizadas pelo Instituto SENAI de Tecnologia. As análises físico-

químicas consistiram em determinação de sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Para as análises microbiológicas foram avaliadas as presenças de bactérias heterotróficas e coliformes totais. A Tabela 2 apresenta todos os parâmetros avaliados nestas análises e os respectivos métodos utilizados.

Tabela 2 - Métodos utilizados nas análises de detecção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos presentes na alimentação e permeado

PARÂMETRO	MÉTODO
Bactérias Heterotróficas	Standard Methods 9215 (b)
DBO	Standard Methods 5210 B
DQO	Standard Methods 5220 D
Coliformes totais	Standard Methods 9223 B (c)/EPA (40CFR part. 141.21)
Sólidos Suspensos Fixos	Standard Methods 2540 (D,E)
Sólidos Suspensos Totais	Standard Methods 2540 (D,E)
Sólidos Suspensos Voláteis	Standard Methods 2540 (D,E)

3.3.11.1 Bactérias Heterotróficas

A contagem de bactérias heterotróficas foi realizada pelo método de cultivo em profundidade (*pour plate*), conforme o Método 9215 B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Deste modo, em cada placa de Petri foi distribuído parte da amostra e vertido uma quantidade do meio de cultura Plate Count Agar a $45 \pm 1^\circ\text{C}$. Em seguida, foi realizada a homogeneização seguido do resfriamento e incubação das placas em posição invertida por 48 horas a 35°C . Após esse intervalo, foi feita a contagem das unidades formadoras de colônia por mililitro de amostra ($\text{UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$).

3.3.11.2 Demanda biológica de oxigênio (DBO)

O teste de DBO foi realizado com base no método 5210 B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, avaliando a mudança da concentração de demanda de oxigênio (DO) de acordo com a degradação de matéria orgânica por microorganismos em uma amostra encubada por 5 dias no escuro a 20° C.

3.3.11.3 Demanda química de oxigênio

Os métodos utilizados foram a DQO colorimétrico e titulométrico com refluxo fechado como descrita no método 5220 D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. A DQO foi determinada através da digestão com dicromato em meio ácido e titulação com sulfato ferroso amoniacal.

3.3.11.4 Escheriachia coli (coliforme fecal)

Os coliformes totais e *Escherichia coli* foram avaliados pela técnica do substrato cromogênico, de acordo com o método 9223 B do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Foram misturados 100 mL da amostra com o meio de cultura Colilert e transferidos para cartela Quanti Tray/2000. Em seguida, as cartelas foram seladas e incubadas por 24 horas a 35°C. Após esse período foram feitas as leituras, sendo os resultados expressos em NMP·100mL⁻¹.

3.3.11.5 Sólidos suspensos (fixos, voláteis e totais)

A técnica de obtenção de sólidos suspensos totais foi realizada segundo o método 2540 D do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, enquanto sólidos fixos e voláteis contemplaram o método 2540 E. Para determinação dos sólidos, o material foi submetido a uma filtragem em fibra de vidro padrão, seguida de evaporação a 105°C para obter os sólidos suspensos totais (SST). Os sólidos fixos e voláteis foram obtidos após um processo de volatilização dos sólidos em suspensão a 550°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do estudo serão divididos em três etapas. Primeiramente, serão descritas as análises de propriedades do material e da estrutura da membrana, como microscopia eletrônica de varredura (SEM), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e porosimetria por intrusão de mercúrio. A segunda etapa da caracterização é referente às análises de aplicação da membrana para processos de ultrafiltração, como permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos. Por fim, a última etapa é dedicada ao teste de operação no sistema piloto para tratamento de água com matéria orgânica.

Devido a sigilo de informações a respeito da produção da membrana de PVDF de propriedade da Vitaltec Engenharia, não serão mencionados nesta Dissertação detalhes da formulação e dos aditivos utilizados em sua produção.

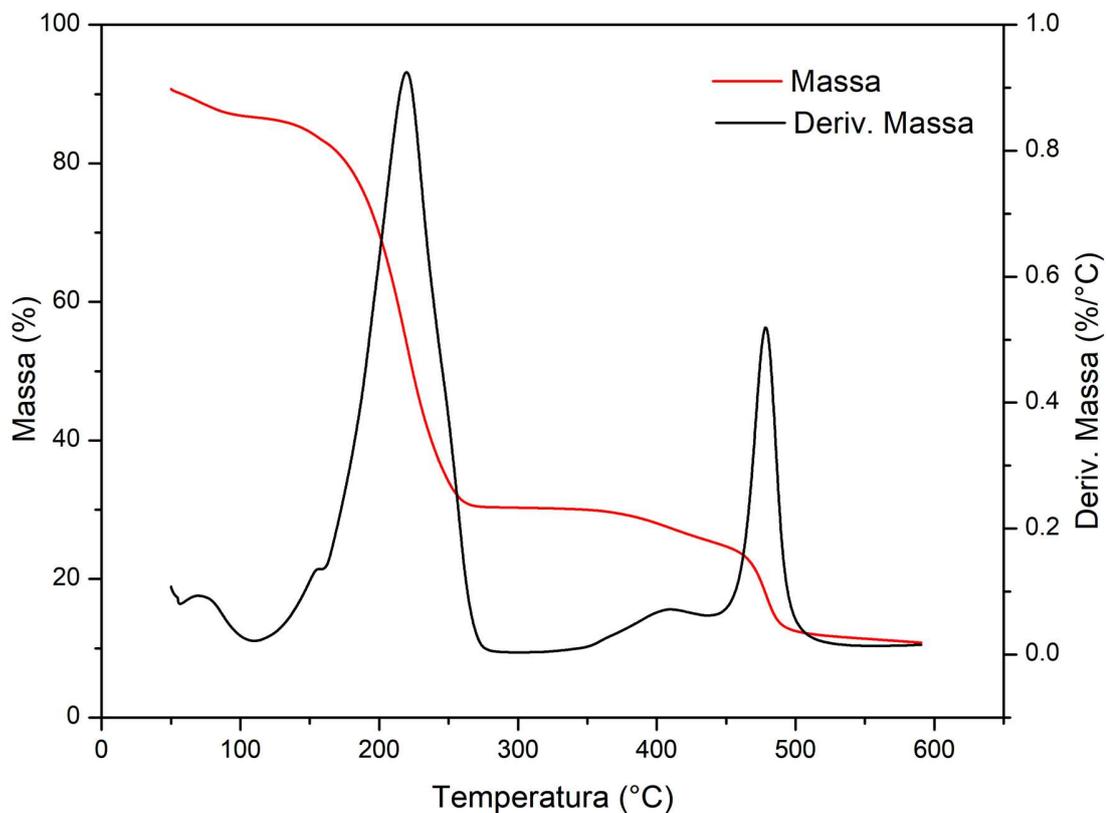
4.1 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

A Figura 12 apresenta os resultados da análise de termogravimetria e termogravimetria derivada (DTG) para a membrana de fibra oca. Uma curva é referente à perda de massa da amostra durante o processo, enquanto a outra corresponde à derivada dessa perda de massa, ou seja, a velocidade da variação de massa em função da temperatura (dm/dT).

A análise apresentou duas faixas de significativa perda de massa, uma entre 120°C e 260°C e outra entre 450°C e 500°C. A perda de massa relativa ao segundo intervalo é referente ao PVDF, uma vez que a literatura reporta seu ponto de degradação entre 400 e 450°C (ZULFIQAR et al., 1994). A pequena diferença na faixa de temperatura de degradação do PVDF detectada em relação ao esperado é possivelmente devido a influência de outros aditivos e de uma maior velocidade de aquecimento.

Conforme foi observado na literatura (AYALA; AGUDELO; VARGAS, 2012), o primeiro intervalo de perda de massa (100°C e 260°C) pode ser atribuído ao glicerol utilizado no processo de condicionamento das membranas. Os aditivos utilizados na formulação da solução polimérica possivelmente encontram-se entre esses dois pontos: contribuindo para uma maior perda de massa nessa primeira faixa de degradação, ou no breve pico de perda de massa em 408°C.

Figura 12 – Curvas TG e DTG da membrana de PVDF



Fonte: O Autor, 2021.

Os dois picos de temperatura de degradação são em 219°C e 478°C, equivalendo ao ponto onde ocorrem perdas de massa que totalizam, respectivamente, 54% e 18% da amostra inicial. O resíduo final da análise foi de, aproximadamente, 10,8% em massa.

A análise evidencia um maior nível de degradação do material da membrana a partir de 150°C, ressaltando esse como um limite de temperatura para operação, uma vez que a membrana inicia então um processo de intensa degradação. Dessa forma, a fibra pode não ser recomendada para aplicações em efluentes industriais oriundos de processos térmicos mais rigorosos, como tratamento de água de caldeira, ou reciclo de alguma corrente de rejeitos com temperatura acima de 150°C.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da membrana também foi realizada, obtendo-se como resultado uma temperatura de fusão de aproximadamente 169°C. Esse valor está na faixa de temperatura de fusão esperada para o PVDF (165°C - 175°C) (CHU, 2013) e corrobora com os resultados encontrados nas análises de termogravimetria. Devido à ausência de nitrogênio líquido no laboratório onde foi realizada a análise (devido a problemas de suprimentos durante a pandemia do Covid-19) não foi possível avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g).

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A análise de SEM das membranas foi realizada a fim de avaliar a morfologia, os diâmetros interno e externo, o formato do lúmen e a característica dos poros.

Após o procedimento de fiação, as fibras foram deixadas em glicerol a fim de permitir seu manuseio e impedir o colapso dos poros. No entanto, para a análise de MEV as membranas são submetidas a um novo tratamento de forma que possam estar completamente secas para a análise, permitindo maior acurácia na avaliação também para evitar possíveis problemas no equipamento.

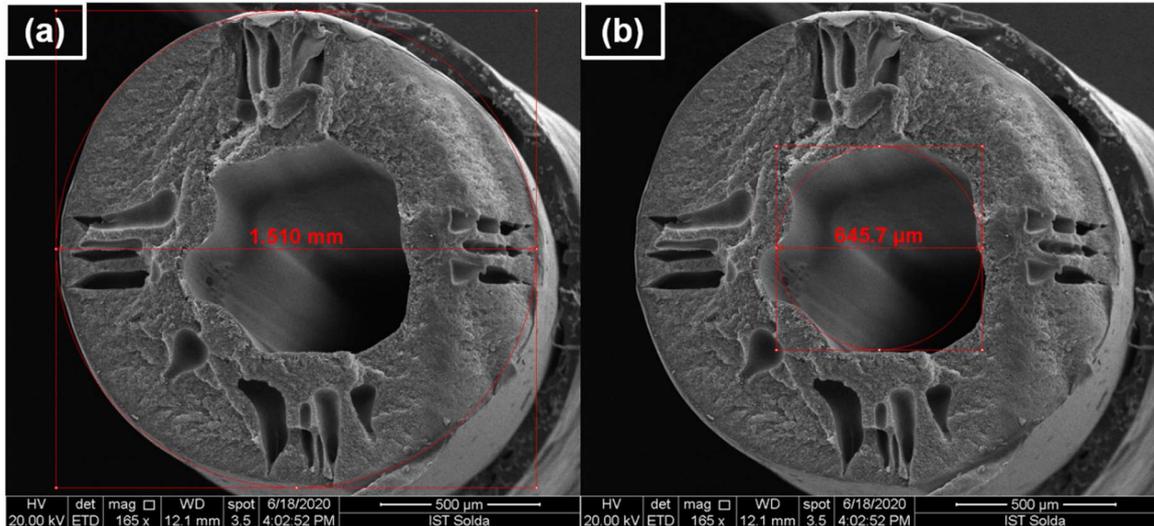
Para o procedimento prévio, foi realizada na análise uma sequência de tratamento com solventes que permitisse a secagem das membranas sem que ocorresse o fechamento dos poros. Dessa forma, buscou-se a diminuição gradual da tensão superficial do solvente, considerando que a água possui a tensão superficial mais elevada (0,0072 N/m), seguido do etanol (0,0223 N/m) e por fim o hexano (0,0184

N/m). Um gradiente de tensão superficial muito elevada do solvente pode provocar colapsos e alterações na estrutura dos microporos da membrana (TRINDADE, 2010).

A Figura 13 apresenta as micrografias de SEM na seção transversal da membrana de PVDF, assim como uma estimativa dos valores de seu diâmetro interno e externo para uma das amostras. Através da ferramenta do software do MEV (XT Microscope Server), a medição dos diâmetros externos e internos das fibras foi possível. Com base nas amostras analisadas, a média dos diâmetros externo e interno para a fibra são de 1,531 mm e 657,1 μm , respectivamente. Além disso, a espessura média das fibras analisadas é de 0,874 μm . Estes valores foram usados para o cálculo da área do módulo, uma vez que o valor obtido através do uso de um paquímetro carrega uma maior imprecisão.

É possível observar na Figura 13 que a fibra possui um lúmen bem centralizado e razoavelmente circular, embora apresente ranhuras internas que indicam a ocorrência de desvios durante a precipitação interna. Esse fato pode ser devido a ocorrência de uma precipitação não uniforme pelo líquido interno nas paredes internas à fibra, resultando em desvios que distanciaram o centro de um melhor formato de circunferência. As características de espessura, formato do lúmen e centralidade apresentados sugerem maior confiança nas propriedades mecânicas desta fibra, uma vez que não possui características morfológicas muito instáveis e de risco à integridade da membrana, como seria o caso de um lúmen irregular, descentralizado e próximo da superfície externa, ou a formação de macrovazios ao longo de toda a espessura da fibra.

Figura 13 – Micrografias de SEM da membrana de PVDF: a) seção transversal e seu diâmetro externo; b) seção transversal e seu diâmetro interno.

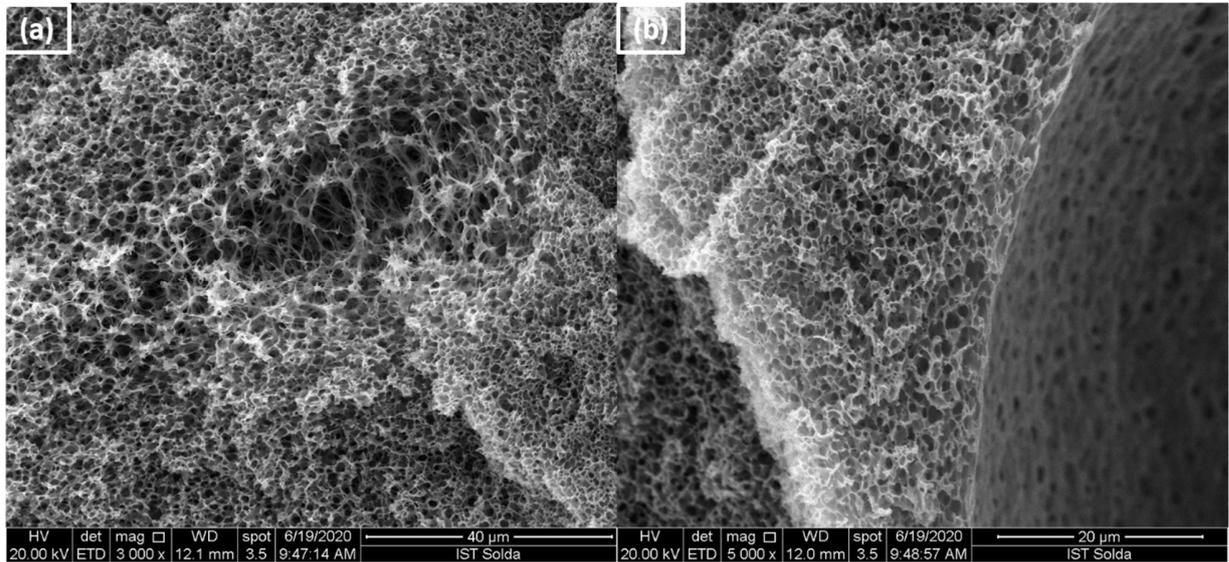


Fonte: O Autor, 2021.

A Figura 13 também apresenta na seção transversal da fibra a presença de macrovazios ou “*fingers*” (dedos) de maior proporção distribuídos de maneira regular pela membrana. A presença de tais características permite bons índices de permeabilidade hidráulica, porém, também representam pontos de fragilidade para a membrana caso sejam encontrados em grande quantidade. No entanto, a elevada espessura da membrana sugere uma boa resistência mecânica e integridade física, compensando a possível fragilidade gerada pelos macrovazios existentes.

As Figuras 14, 15 e 16 demonstram em maior detalhe que existe uma variação das características da morfologia ao longo da seção transversal das fibras, apresentando uma clara distinção nas regiões centrais, próximos da superfície exterior e próximos a superfície interior. Algumas regiões aparentam ser mais rugosas e densas, enquanto outras demonstram ser bastante porosas. A Figura 14 apresenta as micrografias de SEM nas regiões centrais da seção transversal da membrana. Essas regiões demonstram elevada densidade de poros interconectados, principalmente quando próximos a macrovazios, característica que pode aumentar os fluxos no interior da membrana e resultar em maior permeabilidade.

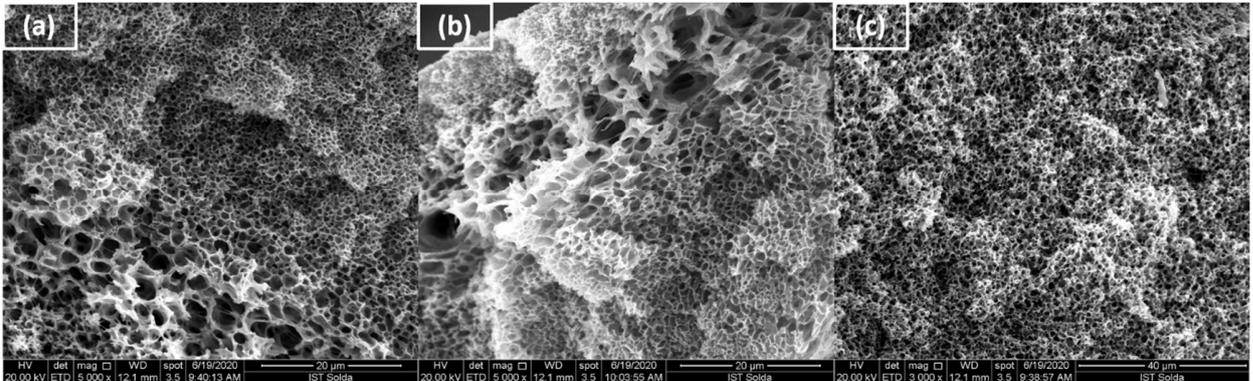
Figura 14 - Micrografias de SEM da membrana de PVDF em regiões centrais da seção transversal: (a) aumento de 3000X; (b) aumento de 5000X para região próxima a macrovazio.



Fonte: O Autor, 2021.

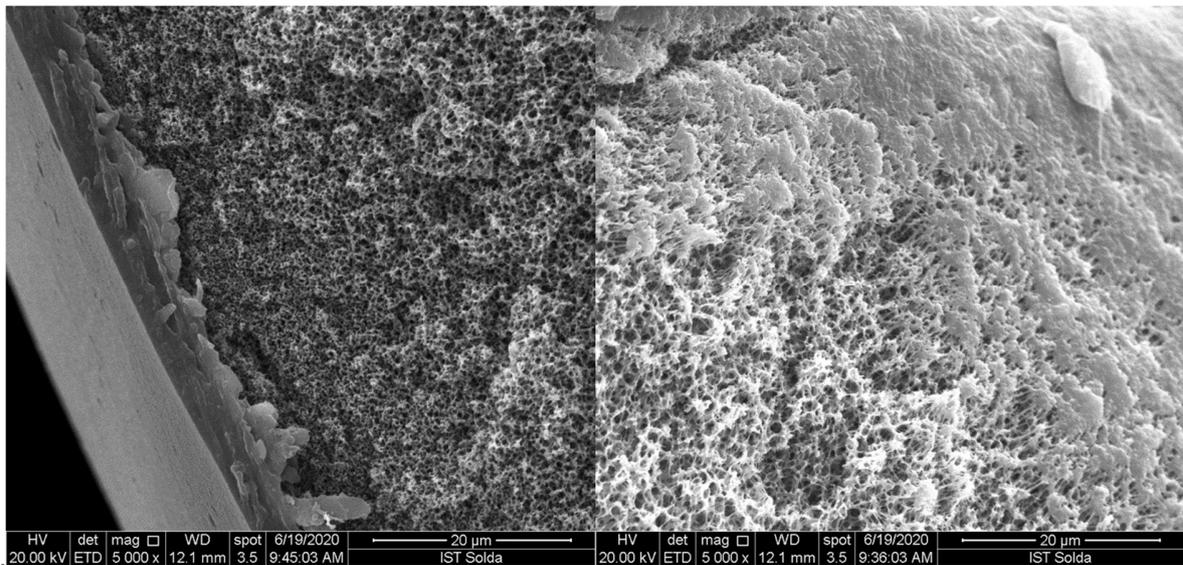
A Figura 15 ilustra a morfologia da membrana nas camadas mais internas e próximas ao lúmen, enquanto a Figura 16 apresenta a morfologia nas regiões próximas à superfície externa. É possível notar morfologias distintas para as camadas internas e externas, sendo isso um resultado das duas diferentes frentes de precipitação e seus solventes: uma do contato com o líquido interno (camada interna) e outra com o banho de precipitação (camada externa). As camadas próximas ao lúmen apresentam alguns macrovazios e poros de maiores tamanhos. Já as camadas externas e próximas da superfície da fibra apresentam características mais homogêneas, com poros de tamanhos reduzidos e regiões fechadas que parecem provenientes do processo de fratura das fibras e representando a morfologia da superfície externa.

Figura 15 - Micrografias de SEM da membrana de PVDF (aumento de 5000X): (a) camadas internas da seção transversal, (b) próximas ao lúmen e (c) região no centro da fibra.



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 16 - Micrografias de SEM da membrana de PVDF (aumento de 5000X) das camadas externas da seção transversal da fibra com ampliação de 5000 vezes



Fonte: O Autor, 2021.

No entanto, a morfologia da membrana estudada apresenta pouca ocorrência de estruturas de “dedos” nas regiões próximas a superfície exterior e ao lúmen, diferente do que é apresentado em algumas publicações. Yuliwati et al. (2011), por exemplo, ao estudar uma membrana de PVDF modificada para aplicação em estação de tratamento de efluentes, apresentou fortes características de “dedo” nas camadas próximas às

margens externas e internas da membrana, como poros isolados e tamanhos irregulares. Estas características estão muito atreladas ao processo termodinâmico de inversão de fases e à formulação utilizada na modificação proposta pelo autor, influenciando no processo de precipitação.

Uma comparação também pode ser feita com a morfologia obtida por Praneeth et al. (2014), em que as membranas de PVDF apresentaram um lúmen mais circular se comparado à fibra do presente trabalho, mas com espessura e centralização irregular. Essas fibras demonstraram predominância de “dedos” em regiões próximas a borda da membrana, mas possuindo camadas densas e assimétricas na maior parte de sua estrutura.

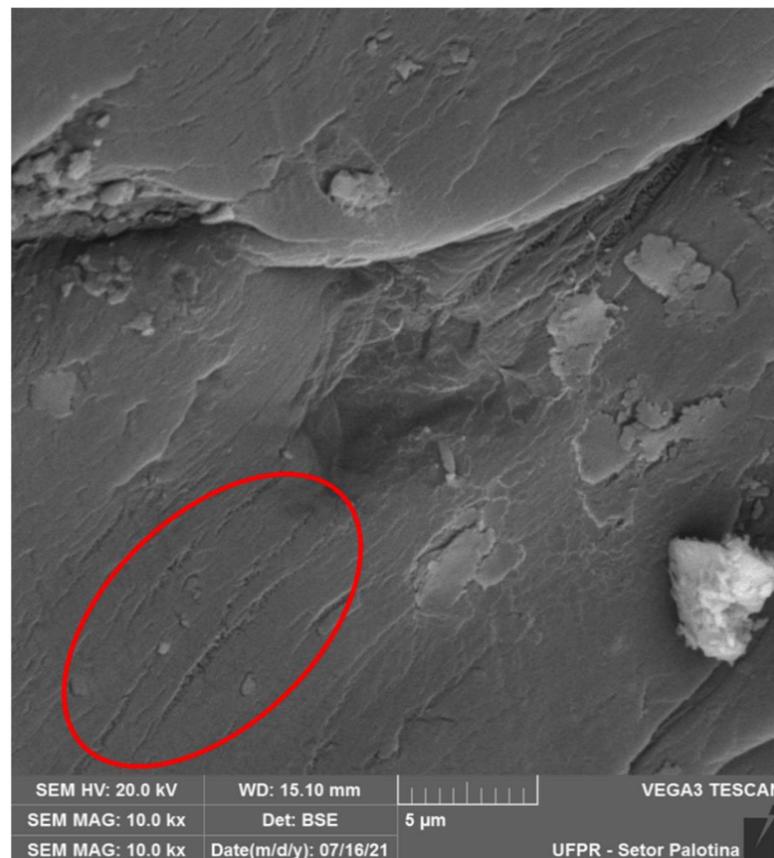
A análise de SEM realizada para as superfícies externa e interna da membrana foram realizadas em ampliações de 10k, 20k e 30k. Ampliações maiores que 30k apresentaram grande queda de resolução e constituem uma restrição do equipamento de microscopia utilizado. Dessa forma, não foi possível avaliar efetivamente a estrutura dos poros, uma vez que, conforme esperado para uma membrana de ultrafiltração, os poros estão na faixa de nanômetros, sendo necessário ampliações entre 50k e 100k. Entretanto, as ampliações feitas foram suficientes para ilustrar as características morfológicas gerais da superfície da membrana.

As imagens da superfície externa da fibra podem ser observadas nas Figuras 17 e 18. A Figura 17 possui ampliação de 10.000 vezes e apresenta uma superfície irregular com algumas rachaduras provavelmente decorrentes da manipulação das fibras. A morfologia da superfície interior à fibra apresenta uma característica rugosa e mais densificada, bem como, com algumas regiões de poros pequenos, como a área destacada em vermelho, provavelmente correspondendo a poros superficiais de tamanhos que puderam ser capturados nessa ampliação.

Cha e Yang (2007) prepararam membranas de fibra oca para microfiltração que apresentaram imagens de microscopia eletrônica onde foi possível observar os poros já em ampliações de 15k e 20k. Sabe-se da literatura que membranas de microfiltração possuem poros visíveis nestas ampliações, o que não foi possível observar nas imagens para o caso da fibra desta Dissertação. Govardhan et al. (2017), que preparou membranas de ultrafiltração, conseguiu obter imagens de SEM onde detectou os poros

superficiais em ampliação de 100k. É importante realizar esse paralelo a fim de enfatizar que tais publicações sugerem que a membrana deste presente trabalho provavelmente possui poros superficiais na ordem esperada para ultrafiltração, porém necessita de ampliações maiores para se observar com precisão seus poros superficiais.

Figura 17 - Micrografia de SEM da superfície externa da fibra de PVDF (aumento de 10.000X).

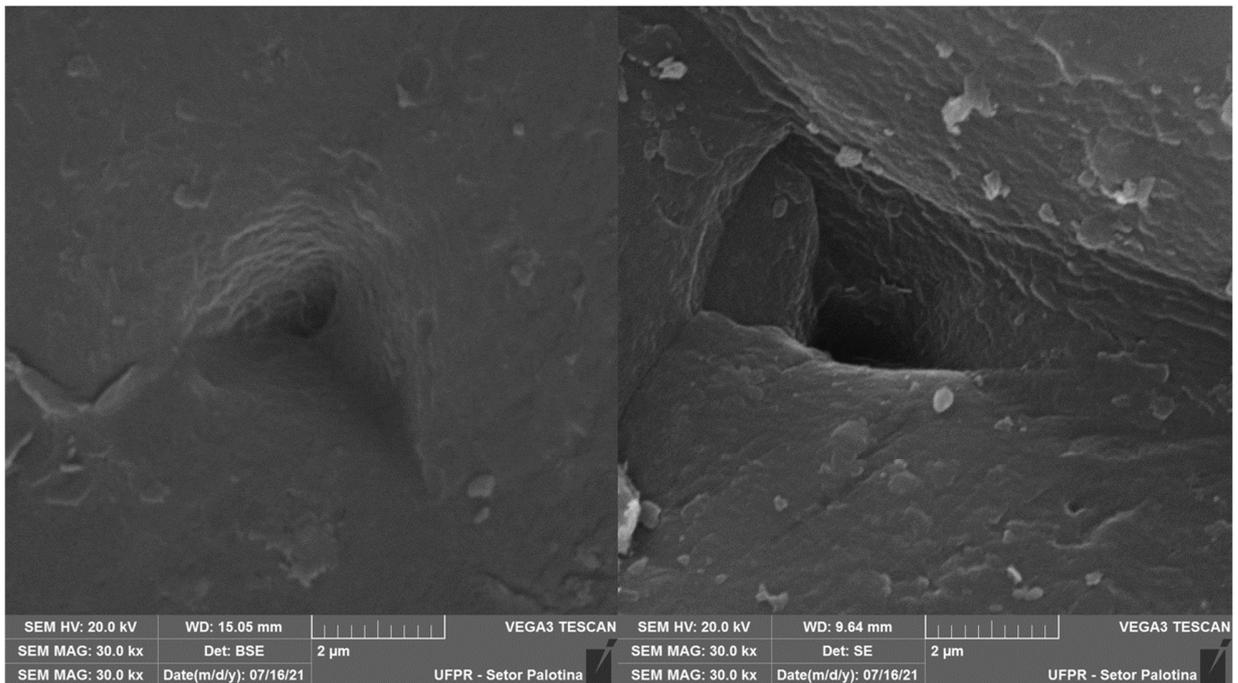


Fonte: O Autor, 2021.

A Figura 18 mostra imagens com ampliação de 30.000 vezes e apresenta um enfoque no que aparenta ser uma formação de poro superficial ou um macroporo. Apesar de tal característica se repetir em outras imagens, ocorre de forma isolada dentro de uma mesma região e pode ser considerada como pequenos defeitos provenientes da precipitação irregular. Essas estruturas não apresentam nenhuma

característica que sugira um risco na morfologia da membrana em termos mecânicos, ocorrendo em pontos isolados. Porém, estes pequenos defeitos podem ter um impacto nos valores de permeabilidade e rejeição.

Figura 18 - Micrografias de SEM da superfície externa da fibra próximo a falhas estruturais (aumento de 30.000X).



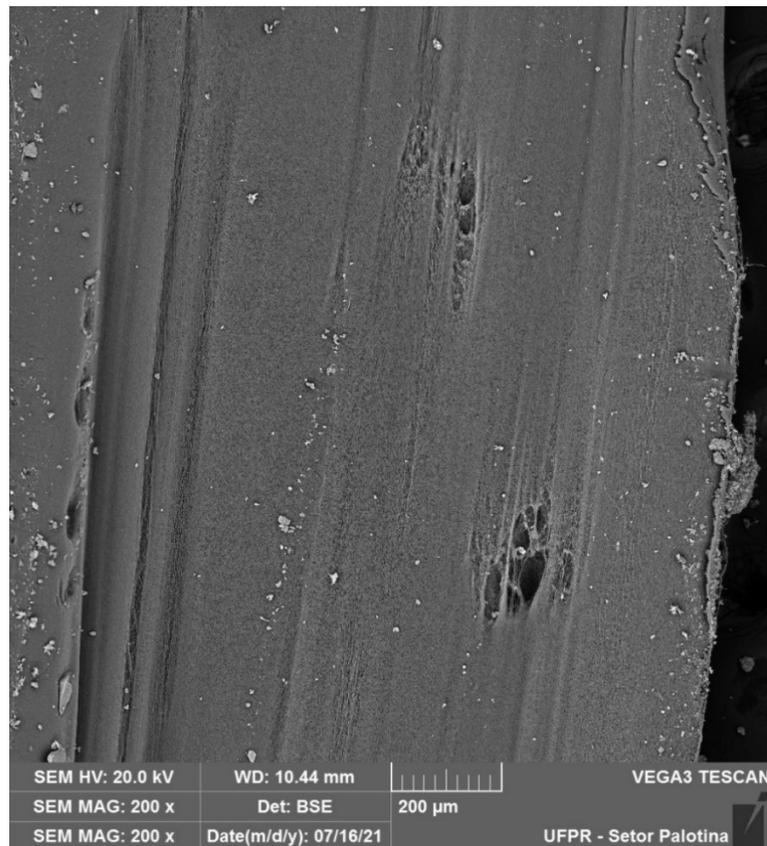
Fonte: O Autor, 2021.

As Figuras 19 e 20 apresentam imagens da superfície interna da fibra e pode-se visualizar uma morfologia mais aberta e porosa, em contraste às características mais rugosas e densificadas da superfície externa. A Figura 19 apresenta uma visão geral com menor ampliação (200 vezes) da superfície interna e ressalta algumas aberturas similares ao início da formação de macroporos, como as visualizadas em maior detalhe na Figura 18.

As imagens de SEM da Figura 20 ressaltam elementos morfológicos típicos de uma membrana anisotrópica. A Figura 20a possui uma ampliação de 20k vezes da superfície interna e mostra regiões com ranhuras alongadas que parecem ser predominantes por maior parte da superfície interna, apontando uma grande quantidade

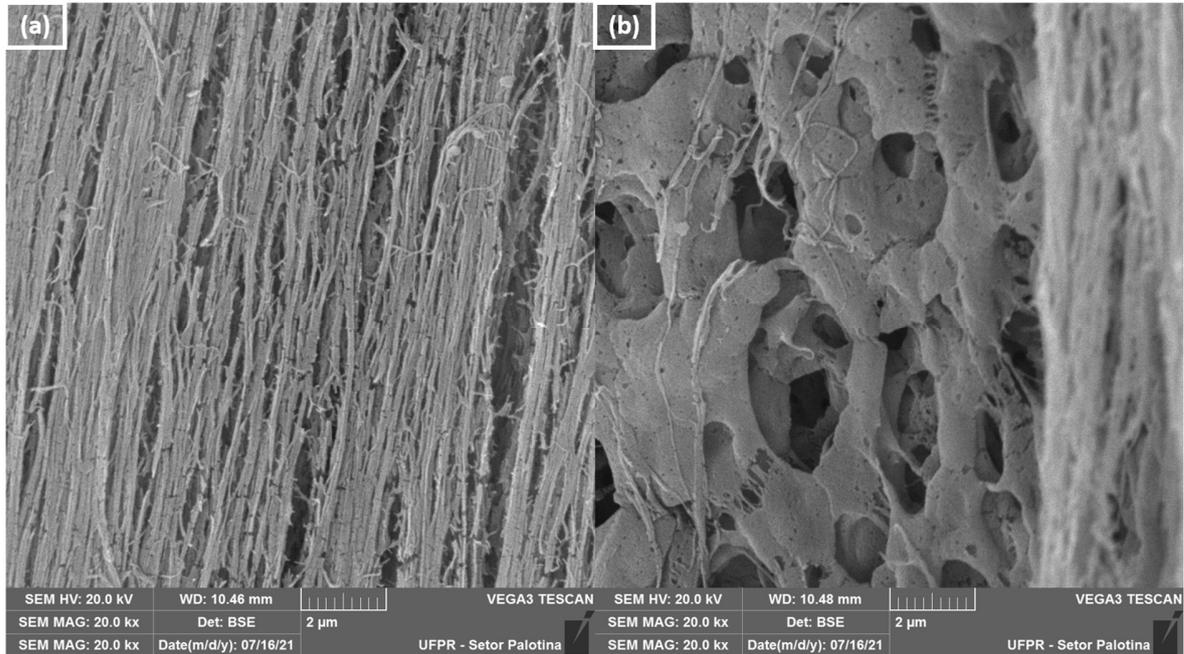
de vazios que podem impactar na porosidade geral da membrana. A Figura 20b possui uma visão ampliada em 20k vezes de uma das aberturas mostradas na Figura 19 e ressalta a porosidade interna da membrana, com uma grande quantidade de poros interconectados.

Figura 19 - Micrografia de SEM da superfície interna da fibra de PVDF (aumento de 200X).



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 20 - Micrografias de SEM da superfície interna da fibra de PVDF (aumento de 20.000X): (a) ampliação na região homogênea e (b) ampliação na abertura.



Fonte: O Autor, 2021.

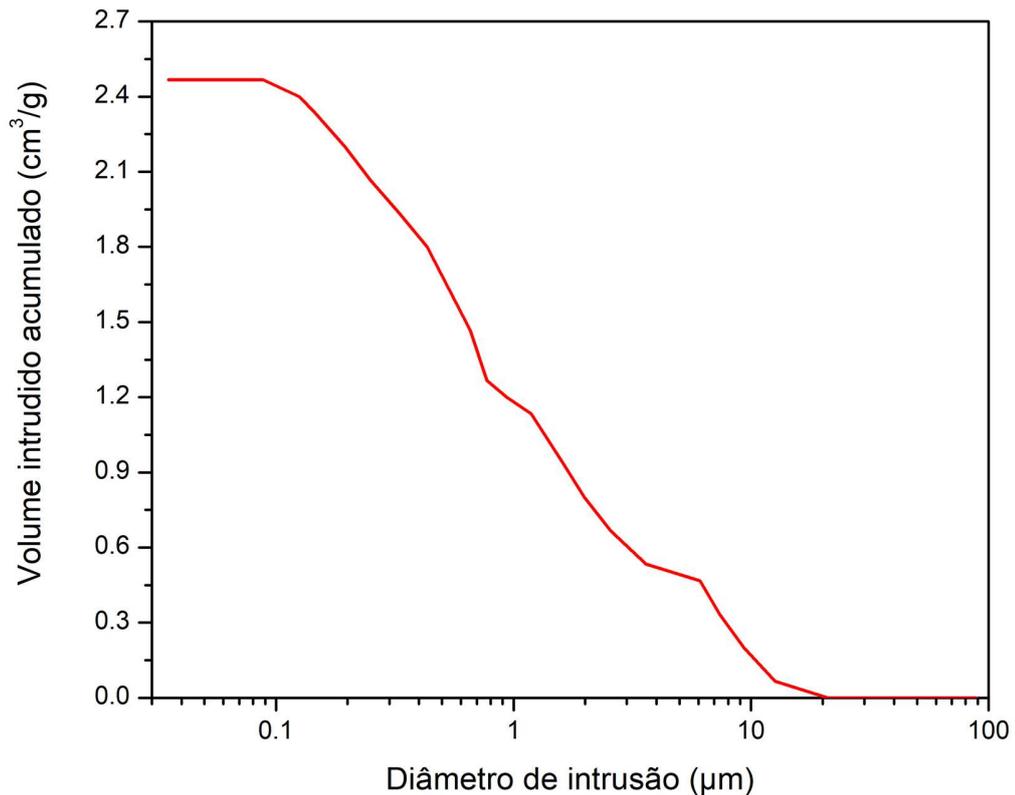
Assim, observa-se que a superfície interna possui uma morfologia bem mais porosa que a superfície externa, em consonância com o que havia sido apresentado também na seção transversal, onde as camadas próximas do lúmen demonstravam maior quantidade e tamanho de poros. Isso ressalta novamente os diferentes resultados das duas frentes de precipitação, mostrando que a separação de fases da solução polimérica em contato com o líquido interno possibilitou gerar características mais heterogêneas ao longo da seção transversal da fibra.

4.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio consiste na penetração de mercúrio por uma amostra e obtém-se o diâmetro dos poros de acordo com a pressão aplicada para determinado volume de mercúrio intrudido. A curva de distribuição do tamanho de poros

de acordo com o volume intrudido acumulado de mercúrio pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Distribuição de tamanho de poros na fibra de PVDF de acordo com o volume intrudido acumulado.



Fonte: O Autor, 2021.

O volume total de mercúrio intrudido foi de 2,47 cm³/g e corresponde ao volume total de “vazios” e poros da fibra. A análise por intrusão de mercúrio permitiu penetrar poros de diâmetros de 88,5 µm a 0,035 µm. O diâmetro médio obtido na intrusão foi de 0,87 µm e, além disso, cerca de 80% do volume de vazios da fibra se encontraram na faixa de diâmetro entre 8,60 e 0,18 µm. O diâmetro de poro mínimo detectado foi de 0,035 µm, ou seja, no limite detectável pela técnica (pressão de 5000 psi). Dessa forma, observa-se que a faixa de poros identificada abrange a faixa de poros de membranas

de ultrafiltração (0,01 e 0,1 μm), podendo a fibra ter poros ainda menores que 0,035 μm , não detectáveis pela técnica.

A análise de densidade real da fibra obteve como resultado 2,33 g/cm^3 . Através desse resultado, foi possível calcular a porosidade total da fibra através da Equação 4 citada anteriormente, obtendo-se um valor bastante elevado, de 85%. Este valor é um reflexo da larga distribuição de tamanho de poros e permanece em consonância com o alto valor de fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica obtidos com a membrana.

Os defeitos e macroporos destacados nas imagens de SEM contribuíram para o alto valor da porosidade e na distribuição do tamanho dos poros, sendo responsáveis pelos maiores valores de diâmetro de poros.

É preciso ressaltar que uma importante restrição da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio é o fato dela medir a maior entrada em direção a um poro, mas não o tamanho interno real de um poro, podendo então esse diâmetro do poro (ou “vazio”) adotar um tamanho e conformação relativamente menor (ou maior) após essa entrada (GIESCHE, 2006). Assim, a porosimetria por intrusão de mercúrio não fornece informações sobre a interconectividade da estrutura porosa, espessura da parede morfológica, ou anisotropia (TANZI; FARE, 2017).

Dessa forma, as aberturas mostradas nas Figuras 18 e 19 possivelmente foram consideradas como principais “entradas”, ressaltando como a técnica considera os espaços vazios e não necessariamente os poros superficiais da fibra, podendo a estrutura interna desses poros ganharem conformações bastante distintas de sua abertura. Esse fato pode ter como impacto um aumento na contabilização de diâmetro de poros maiores.

4.4 Caracterização da membrana quanto às propriedades de filtração

Após o processo de fiação, as fibras são submetidas a um procedimento de lavagem e condicionamento pela Vitaltec Engenharia. Esse condicionamento consiste em deixar as membranas imersas em banho de glicerol a fim de preservar sua

permeabilidade hidráulica após procedimento de secagem, impedindo mudanças estruturais e colapso dos poros (BILDYUKEVICH; USOSKY, 2014). Dessa forma, após serem recebidas, as fibras eram lavadas e armazenadas em água para remoção do glicerol antes dos testes de transporte. Para a avaliação das propriedades de filtração da membrana em ultrafiltração, o teste de permeabilidade hidráulica foi realizado com o intuito de avaliar o fluxo de permeado, enquanto o teste de rejeição buscou indicar a eficiência da fibra na separação de solutos de determinadas massas molares.

4.4.1 Teste de permeabilidade hidráulica

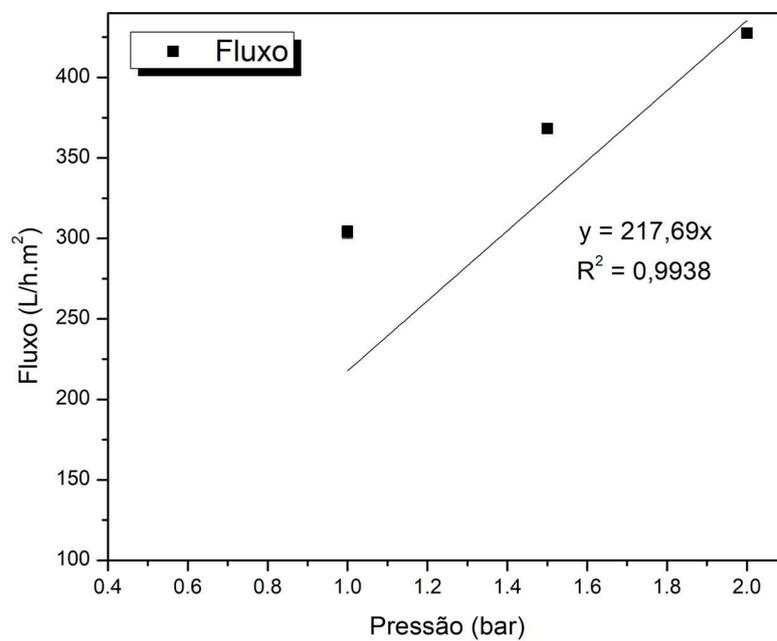
Foram realizados dois testes de permeabilidade hidráulica. Primeiramente, foi utilizado o mini protótipo de módulo para avaliação intrínseca das propriedades da fibra utilizada (Figura 8). O mesmo teste também foi realizado para o módulo MF1, o protótipo de maior área que foi empregado na operação do sistema piloto da Vitaltec Engenharia (Figura 9). O objetivo do estudo da permeabilidade hidráulica para ambos foi comparar os resultados e avaliar possíveis disparidades entre esses valores, visto que são produzidos com a mesma batelada.

As Figuras 22 e 23 apresentam a relação do fluxo ($L/h.m^2$) com o aumento da pressão (bar) para o mini módulo e o módulo MF1, respectivamente. É importante ressaltar que a diferença de pressão através do módulo atua como força motriz que permite a filtração e na qual a taxa de fluxo é dependente. As medidas foram avaliadas para três pontos de pressão: 2, 1,5 e 1 bar; sendo acrescentado um ponto adicional de 0,5 bar para o módulo MF1.

O coeficiente angular da reta obtida da relação Fluxo *versus* Pressão corresponde à permeabilidade hidráulica teórica desse módulo, conforme pode ser observada da derivação da Lei de Darcy (descrita anteriormente na Equação 5) quando em função do fluxo de permeado (Q_w/A). A equação da relação Fluxo *versus* Pressão é do tipo $y = ax$, uma vez que obrigatoriamente deve passar pelo ponto (0,0). Dessa forma, o valor médio de permeabilidade hidráulica obtido para o mini protótipo foi de

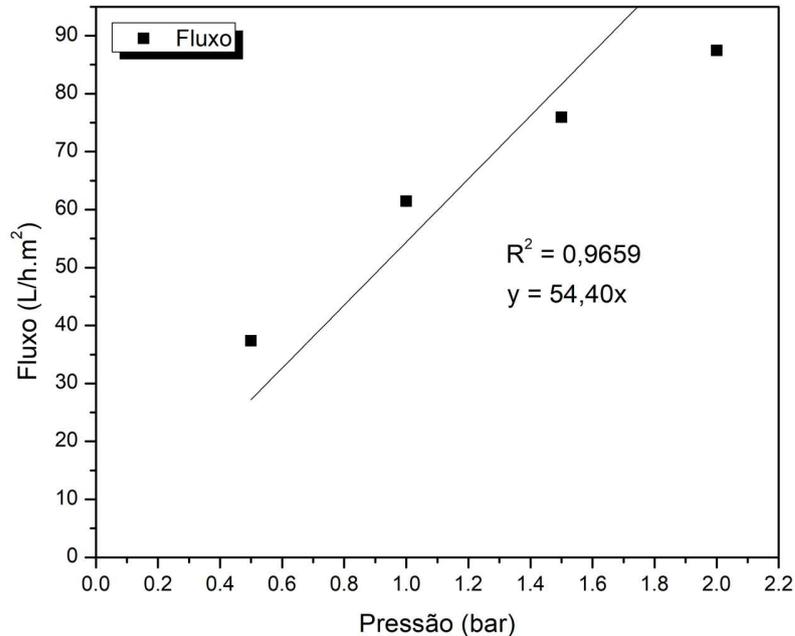
217,69 L/h.m².bar com desvio médio de, aproximadamente, 1,93 L/h.m².bar; enquanto para o módulo MF1 foi de 54,41 L/h.m².bar, com desvio médio de, aproximadamente, 0,56 L/h.m².bar. Em resumo, esse valor de permeabilidade hidráulica corresponde a uma constante de proporcionalidade de acordo com as características do meio poroso (estrutura da membrana e do módulo).

Figura 22 - Dados de fluxo e permeabilidade hidráulica obtidos através do teste realizado com o mini módulo para avaliação das fibras.



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 23 - Dados de permeabilidade hidráulica obtidos através do teste realizado com o módulo MF1 utilizado para a operação no sistema piloto.



Fonte: O Autor, 2021.

Como pode ser observado, o mini protótipo obteve uma permeabilidade hidráulica aproximadamente 73% maior à do módulo protótipo MF1. Essa elevada diferença pode ser explicada por alguns fatores, o primeiro sendo relativo a uma maior perda de carga do sistema de bancada quando realizado para o módulo MF1, possuindo joelhos adicionais e maior comprimento das mangueiras do sistema.

Considerou-se a possibilidade deste fluxo baixo ser devido à hidrodinâmica do módulo, no que diz respeito a distribuição interna das fibras de acordo com o preenchimento das mesmas dentro do módulo. Dessa forma, foi calculada uma estimativa de número de Reynolds a fim de melhor compreender o escoamento do fluxo de alimentação. Para o cálculo foram considerado os parâmetros físico-químicos da água pura (densidade e viscosidade dinâmica) como aproximação. Considerando o diâmetro hidráulico igual ao diâmetro da seção transversal do módulo foi obtido um Reynolds igual a 7420. No entanto, uma vez que se considere esse diâmetro como o somatório de diâmetros das fibras no módulo (um valor menor que o da seção

transversal) o número de Reynolds diminui para 5820. Em qualquer um dos casos, a corrente de alimentação se encontra em regime turbulento, conforme esperado.

Assim, uma vez que o número de Reynolds se manteve em escoamento turbulento, não se acredita haver caminho preferencial do fluxo da alimentação e nem que a distribuição interna das membranas tenha ocasionado o problema no baixo fluxo de permeado. Além disso, durante o processo de confecção do módulo também foram realizados cálculos de volume que garantissem que houvesse espaço suficiente entre as fibras para que a corrente de alimentação tivesse liberdade ao percorrer o módulo. Conforme relatado anteriormente, a densidade de empacotamento também se manteve em faixa adequada, reforçando que esta provavelmente não foi a razão para o baixo fluxo de permeado.

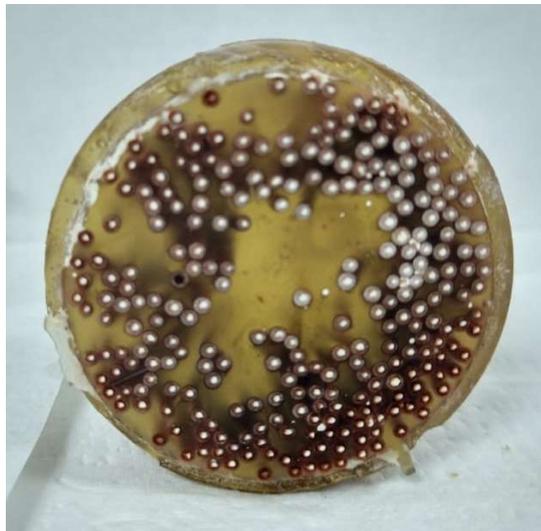
Outro fator, e provavelmente a principal justificativa pela grande margem de diferença da permeabilidade, reside em uma etapa do processo de confecção do módulo, especificamente no procedimento de corte de suas extremidades. Após a colagem das fibras nas extremidades do módulo, essas regiões foram submetidas a um corte em uma serra fita do Instituto SENAI de Tecnologia Solda para seu fechamento com um invólucro. A Figura 24 mostra a estrutura das fibras no corte realizado na extremidade do módulo, sendo possível observar que as membranas parecem estar parcialmente bloqueadas (parte branca).

Como pode ser observado na Figura 24, parece ter ocorrido o cisalhamento e degradação das fibras nesse processo de corte utilizado, o que pode resultar no parcial fechamento do lúmen e, assim, ser responsável pela grande diminuição do fluxo de permeado. Para futuros desenvolvimentos e estudos é essencial que ocorra o refinamento desta etapa de corte do módulo com alguma técnica ou equipamento que permita manter a total integridade do lúmen das membranas.

A relação Fluxo *versus* Pressão para o mini protótipo demonstrou forte comportamento linear, com coeficiente de correlação de 0,9938; enquanto o módulo MF1 apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9659, ressaltando uma linearidade inferior. O valor do coeficiente de correlação obtido para o módulo MF1 é provavelmente oriundo do problema no corte das extremidades durante a confecção do módulo citado, o que impacta diretamente na uniformidade do fluxo.

O baixo coeficiente de correlação para o módulo MF1 também pode ser atribuído ao efeito de polarização de concentração produzido por algum soluto residual do sistema de bancada ou das membranas em proporções muito baixas, como resíduos de aditivos remanescentes da fibra, contaminação orgânica nas mangueiras ou óleo residual da bomba.

Figura 24 - Imagem perpendicular da região na extremidade do módulo onde as fibras foram seladas com cola e depois cortadas com serra fita



Fonte: O Autor, 2021.

Devido ao problema mencionado no processo de confecção do módulo, é pertinente concluir que o valor de fluxo e permeabilidade obtidos com a avaliação realizada para o mini protótipo reflete melhor as propriedades hidráulicas próprias dessa membrana; enquanto o valor obtido para o módulo MF1 deve ser considerado apenas para o estudo de caso realizado neste trabalho.

É importante ressaltar que, após a avaliação de permeabilidade do módulo MF1, um teste de turbidez foi realizado em sistema de bancada a fim de avaliar sua integridade. Uma solução com *Saccharomyces cerevisiae* de 112 NTU de turbidez foi preparada no reservatório de alimentação e filtrada pelo módulo. Constatou-se que o módulo estava filtrando com sucesso, pois foi obtido um permeado entre 0 e 0,5 NTU a

partir da alimentação. Assim, assumiu-se que nenhuma fibra foi corrompida no processo de confecção, assegurando que os dados de permeabilidade estão corretos.

4.4.2 Teste de rejeição

Os testes de rejeição foram realizados visando avaliar a faixa de tamanho de partícula que as membranas de fibra oca conseguem separar. Deste modo, foram utilizados testes com três solutos de faixas de tamanhos diferentes: PVP K30, PVP K90 e BSA. Essa análise permitiu o reconhecimento da faixa de tamanho de partículas a serem rejeitadas com maior eficiência. A Tabela 3 apresenta os dados de rejeição da membrana de fibra oca para os solutos citados.

Os valores de rejeição variaram bastante de acordo com o tipo de soluto utilizado. A fibra apresentou elevada rejeição ao PVP K90 (>90%), demonstrando uma eficiência muito grande de separação de moléculas de alto peso molecular, preferencialmente superior à dessa espécie (360.000 g/mol).

A rejeição a BSA apresentou valor de moderado a alto (entre 70% e 80%), enquanto a rejeição a PVP K30 foi bastante baixa (<30%). À medida que a faixa de tamanho dos solutos diminui, a rejeição também decresce uma vez que as partículas desses solutos passam a tomar dimensões menores que os tamanhos dos poros das membranas. Dessa forma, o particulado de massa molar bastante baixa, como o caso do PVP K30 (40.000 g/mol), acaba passando pelos poros da membrana.

Tabela 3 - Valores de rejeição a PVP (K30 e K90) e BSA para a membrana de fibra oca de PVDF.

Teste de rejeição			
(%)	PVP K90 (360.000 g/mol)	BSA (66.000 g/mol)	PVP K30 (27.000-34.000 g/mol)
BWL-13	93,1	79,3	19,8

Fonte: O Autor, 2021.

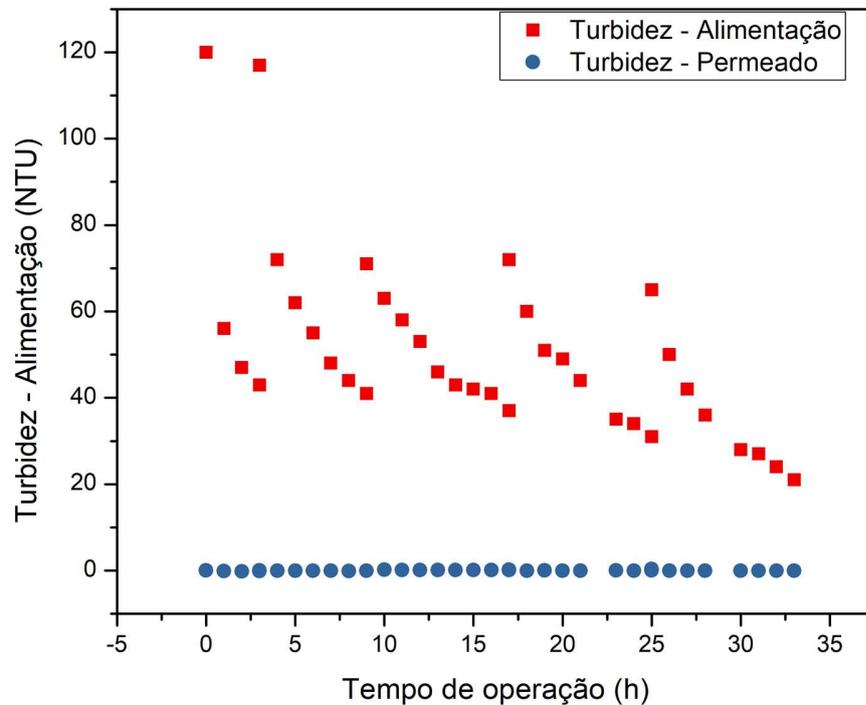
Dessa forma, observa-se que partículas de tamanho próximo ao PVP K90 são quase totalmente rejeitadas pela membrana, indicando que a membrana é ideal para separação de efluentes e soluções com solutos acima dessa faixa de tamanho e massa molecular, enquanto partículas menores possuem uma eficiência de rejeição cada vez menor conforme diminuem de tamanho, uma vez que se torna mais provável sua passagem pelos poros das fibras.

4.5 Teste de operação de longa duração

Após confeccionado, o módulo MF1 foi integrado ao sistema piloto para assim ser realizado um teste de operação em escala piloto. O objetivo desse teste foi avaliar o uso do módulo ao longo de uma semana de operação para o tratamento de uma água que simule algumas das características de água de rio de classes 2 e 3, que são voltadas para consumo após processo de tratamento e possuem, por exemplo, características como turbidez até 100 NTU e moderada quantidade de matéria orgânica. Importante ressaltar que não se trata de uma reprodução fiel deste tipo de água, mas de algumas de suas características. O teste buscou avaliar o fluxo ao longo do tempo de operação e as diferenças nas características das correntes de alimentação, concentrado e permeado através de análises químicas e biológicas.

A Figura 25 ilustra os dados de turbidez avaliados a cada hora de operação para amostras da alimentação e do permeado. A turbidez inicial do efluente de alimentação na operação foi de aproximadamente 120 NTU. O valor da turbidez na alimentação decaiu com o tempo devido à decantação de parte do soluto. Mesmo com essa diminuição da turbidez da alimentação, os valores ainda se mantiveram altos o suficiente para simular a turbidez de um rio, com a menor turbidez registrada sendo de 21 NTU.

Figura 25 - Dados de turbidez da alimentação e do permeado ao longo do teste de longa duração



Fonte: O Autor, 2021.

Todos os valores de turbidez das amostras coletadas do permeado foram extremamente baixos, variando entre 0 e 0,05 NTU, verificando a eficiência do processo de tratamento e obtendo uma redução na turbidez na faixa de 99,9% a 100% durante todo o teste. Estes valores de turbidez também estão em consonância com os requisitos de turbidez para água pós-filtração da Portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que dispõem sobre qualidade da água para consumo humano e padrão de potabilidade.

Conforme pode ser observado na Figura 26, a análise visual das amostras da alimentação e do permeado já demonstra uma clara diminuição da turbidez após o processo de ultrafiltração.

Figura 26 - Comparação visual do efluente de alimentação (esquerdo) junto do efluente do permeado (direito).



Fonte: O Autor, 2021.

A eficácia na remoção da turbidez obtida nessa avaliação é compatível com os resultados de ultrafiltração das membranas de fibra oca realizados desde os primeiros trabalhos nesta área até os mais recentes. Nakatsuka et al. (1996), ao estudar um sistema de ultrafiltração visando potabilidade da água de rio, apresentou valores muito similares de turbidez na alimentação (chegando até 67 NTU) obtendo também um permeado com turbidez mínima (0,1 NTU).

Guo et al. (2009) apresentaram resultados coerentes com o gráfico da Figura 25, ressaltando a completa independência do filtrado em comparação a alimentação ao longo do período de tempo de operação. Ramli e Bolong (2016) apresentaram em seu sistema móvel de ultrafiltração com membranas de PVDF uma remoção de turbidez de cerca de 96%, corroborando com o resultado obtido nesta Dissertação.

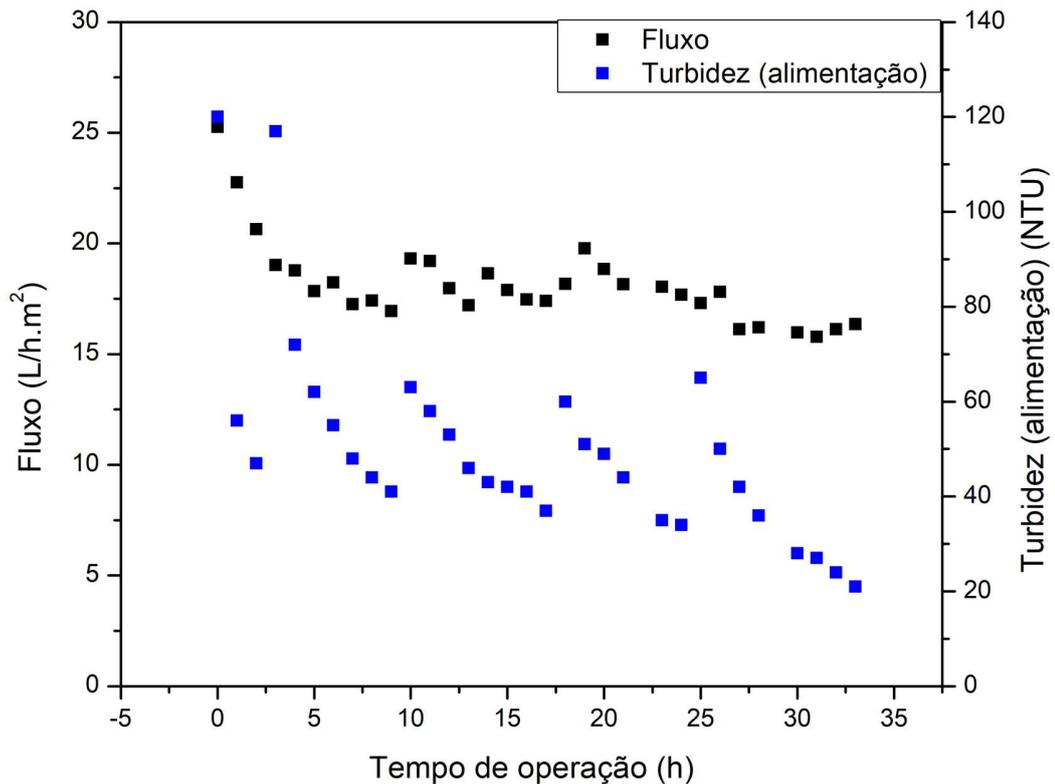
Chew, Ng e Ooi (2017) também apresentaram em seu estudo dados muito similares com os resultados apresentados na Figura 25. Neste trabalho, os autores avaliaram a variação da turbidez na alimentação e permeado ao longo de um mês de operação e compararam com os resultados obtidos em processos convencionais de

tratamento. Os resultados de turbidez do permeado permaneceram próximos a zero, valores que não foram obtidos nos processos convencionais, o que mostra uma maior eficiência na diminuição de turbidez das membranas de ultrafiltração quando comparado aos processos convencionais de tratamento. Considerando a similaridade de alguns desses resultados com o desta Dissertação, é razoável supor que o módulo de membranas aqui estudado também pode apresentar uma melhor performance de remoção de turbidez comparado aos processos convencionais.

A Figura 27 apresenta os dados de fluxo e turbidez coletados a cada hora de operação realizada ao longo da semana. É possível notar que ambas as séries demonstram diminuição dos valores com o aumento do tempo de operação. No caso da turbidez da alimentação esse fato pode ser explicado pelo gradiente de concentração da água de alimentação e pela decantação de parte do particulado no fundo do tanque de alimentação com o avançar do tempo, como já mencionado.

Na Figura 27 observa-se uma diminuição no fluxo de permeado durante o teste, conforme era esperado. Foi verificada uma queda no fluxo nas primeiras 10 horas, ocorrendo posteriormente uma estabilização após um tempo de, aproximadamente, 30 a 35 horas de operação. O fluxo inicial foi de 25,3 L/h.m², chegando ao fim da semana com um fluxo final de 16,3 L/h.m². Em uma análise percentual, essa diferença equivale a uma redução do fluxo de 35,6%. Essa diminuição se deve a um acúmulo de torta no módulo, que oferece uma maior resistência a filtração e ressalta o efeito de polarização de concentração. No entanto, essas características não são suficientes para assumir que haja algum substancial efeito de *fouling* (entupimento na membrana). Os resultados demonstram que as membranas possuem resistência e estabilidade para operações com esta duração.

Figura 27 - Dados de turbidez da alimentação e permeado ao longo do teste de operação.



Fonte: O Autor, 2021.

Grande parte dos artigos de caracterização de fibras destinados a tratamento de águas e efluentes apresentam testes de avaliação de fluxo de operação com duração bem menor que a realizada neste trabalho. Govardhan; Chandrasekhar e Sridhar (2017) realizaram um teste de 500 min (cerca de 8h) de operação para avaliar a variação do fluxo no tratamento de água da superfície utilizando uma membrana de polieterimida e polietersulfona. A queda de fluxo desse experimento foi menor que os valores apresentados aqui, porém deve-se levar em conta que a operação equivale a 26h de operação a menos que a realizada nesta Dissertação.

4.5.1 Caracterização do permeado e alimentação

Os resultados das análises físico-químicas e microbiológicas das amostras diárias da operação podem ser observados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. As incertezas das técnicas utilizadas para todas as análises estão inclusas na Tabela 6. Apesar de possuir turbidez elevada, nota-se pelos resultados que a alimentação preparada não apresentou índices tão elevados de contaminação por matéria orgânica e sólidos suspensos, como pode ser esperado de alguns tipos de efluentes.

Os resultados de sólidos suspensos demonstraram completa eficiência para filtrar sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, uma vez que os valores obtidos para o permeado foram abaixo do limite de detecção da técnica para todas as amostras (<5 mg/L).

Os dados de DBO demonstraram uma diminuição de 60% e 54% nos dois primeiros dias. Entretanto, nos últimos dois dias de operação a redução do valor de DBO foi menor, correspondendo a uma diminuição de cerca de 20%. Considerando todo o período de operação do teste, foi obtido uma média de redução de 34%.

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas das amostras das correntes de permeado, concentrado e alimentação ao longo da semana para o teste de longa duração com o módulo MF1.

Data	Amostras – Operação Módulo MF1	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SSF (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)
26/10	Alimentação	< 10	50	26	50	24
	Concentrado	< 10	46	33	49	16
	Permeado	< 4	30	< 5	< 5	< 5
27/10	Alimentação	< 11	35	22	46	24
	Concentrado	< 10	46	26	36	10
	Permeado	5	42	< 5	< 5	< 5
28/10	Alimentação	1	44	11	27	16
	Concentrado	10	42	< 5	22	22
	Permeado	4	44	5	5	< 5
29/10	Alimentação	5	54	13	30	17
	Concentrado	5	61	13	28	15
	Permeado	4	49	< 5	< 5	< 5
30/10	Alimentação	< 14	< 20	14	23	9
	Concentrado	< 14	80	11	22	12
	Permeado	< 10	86	< 5	< 5	< 5

Fonte: O Autor, 2021.

As análises de DQO apresentaram resultados inconsistentes, pois alguns resultados do permeado foram maiores que os dados de alimentação. Só foi observada diminuição nos valores de DQO da alimentação para o permeado nos dias 26/10 e 29/10 de coleta, ainda assim com diferenças muito baixas. Assim, pode-se assumir que houve falha no processo de conservação das amostras ou na realização das análises.

As inconsistências de alguns dos resultados demonstram a necessidade de reiterar que as análises de DBO e DQO são facilmente sujeitas a variação dependendo de sua execução e amostragem. Apesar realizar os procedimentos de amostragem de acordo com as indicações recomendadas, pequenos erros nesse processo podem ter afetado os resultados.

Considerando que a alimentação não se encontrava totalmente diluída e a coleta da amostra é sujeita a influência do gradiente de concentração, esse efeito também pode ter impactado a amostragem e repercutido em variação do resultado.

A variação discrepante da DQO no último dia de operação (30/10 – sexta-feira) pode talvez ser atribuída a um maior tempo levado entre a amostragem e a execução da análise (7 dias). Esse tempo ainda se encontra na validade para realização da análise de acordo com os procedimentos do laboratório de análise e com as normas seguidas, mas trata-se de um período um pouco maior do que o padronizado para as outras amostras, além de se encontrar no limite estabelecido. Esse longo intervalo entre a coleta da amostra até a execução da análise foi devido a circunstâncias do calendário de trabalho do laboratório após a entrega da amostra.

Uma vez que o sistema era paralisado ao fim de cada dia de operação até ser iniciado no dia seguinte, também há de se considerar que resíduos da alimentação pelo circuito do sistema podem ter levado à formação de incrustação (matéria orgânica acumulada) durante esses períodos, o que pode ter configurado como outro fator possível de ter afetado os valores da DQO do permeado.

A interpretação conjunta dos dados de DBO e DQO leva a crer que a remoção de matéria orgânica pelo módulo de membranas não é completa e recomenda-se a integração conjunta de outro processo no sistema para assegurar uma completa purificação. Outra hipótese é que a demanda química pode ser proveniente de fontes inorgânicas, como a oxidação de metais, que não é esperado ser retido por membranas de ultrafiltração.

As análises de bactérias heterotróficas e coliformes totais apresentaram ótimos resultados para as amostras relativas ao módulo MF1, uma vez que em todos os dias de operação houve completa remoção das bactérias heterotróficas, detectando sempre um teor abaixo do limite de detecção no permeado (< 1 UFC/mL).

Tabela 5 - Resultados das análises microbiológicas das amostras das correntes de permeado, concentrado e alimentação ao longo da semana para o teste de longa duração com o módulo MF1.

Data	Amostras – Operação Módulo MF1	Bactérias heterotróficas (UFC/mL)	Coliformes totais
26/10	Alimentação	> 5700	Ausência
	Permeado	< 1	Ausência
27/10	Alimentação	33	Ausência
	Permeado	< 1	Ausência
28/10	Alimentação	129	Ausência
	Permeado	< 1	Ausência
29/10	Alimentação	56	Ausência
	Permeado	< 1	Ausência
30/10	Alimentação	20	Presença (NMP/100mL)
	Permeado	< 1	Ausência

Fonte: O Autor, 2021.

Tabela 6 - Incertezas das técnicas utilizadas nas análises físico-químicas e microbiológicas.

Análise	Incerteza da técnica de análise
Bactérias heterotróficas	23,5 % de UFC/mL
DBO	0,9 mg/L
DQO	4 mg/L
Sólidos suspensos	0,6 mg/L

Fonte: O Autor, 2021.

Na Tabela 5 pode-se observar um teor bastante elevado de bactérias heterotróficas no primeiro dia de operação (> 5700), decaindo consideravelmente ao longo dos dias. Logo no segundo dia de operação a quantidade de bactérias decresceu drasticamente para 33 UFC/mL. Essa queda segue o mesmo comportamento dos valores de turbidez e são provavelmente devido a decantação de matéria orgânica com o avançar do tempo, se depositando no fundo do reservatório. Independentemente do valor de bactérias heterotróficas presentes na alimentação, os valores para o permeado

mantiveram-se sempre abaixo do limite de detecção. Este fato demonstra a robustez e estabilidade do tratamento de água por membranas de ultrafiltração, ou seja, mesmo com variações significativas na corrente de entrada (alimentação), a qualidade da água tratada se mantém.

Entre as análises microbiológicas também foram realizadas análises de coliformes totais, uma vez que corresponde a um dos indicadores clássicos de qualidade da água, como um requisito mínimo de monitoramento hídrico. Só foi detectada presença de coliformes totais na alimentação no último dia (30/10) e sendo observada ausência no permeado inclusive nesse mesmo dia. Essa ausência no permeado leva a assumir que, assim como ocorrido para as bactérias heterotróficas, os coliformes totais detectados na alimentação do dia 30/10 foram removidos pelas membranas.

Os resultados de remoção de bactérias e coliformes demonstraram similaridades com a literatura e com as características esperadas. Hagen (1999) avaliou a capacidade de remoção de bactérias e parasitas de um sistema de ultrafiltração para tratamento de água superficial visando consumo de água potável, observando índices elevados de parasitas como *Cryptosporidia* e *Giardia* na alimentação e a completa remoção desses no permeado.

Dados obtidos por Guo et al. (2009) para membranas de ultrafiltração poli(cloreto de vinila) no tratamento de águas superficiais também demonstraram a eficiência de remoção de bactérias pelos módulos de ultrafiltração. Os índices de contaminações de bactérias presentes na alimentação variaram entre 2500 e 450 UFC/mL, obtendo valores no permeado que variaram entre 0 e 5 UFC/mL. Assim como observado neste presente trabalho, a publicação de Guo et al. (2009) apresentou uma rejeição a bactérias próxima a 100%.

CONCLUSÃO

A membrana foi devidamente avaliada por critérios de filtração, como permeabilidade hidráulica e rejeição a solutos, também sendo caracterizada quanto a sua morfologia, porosidade e comportamento térmico. A análise de porosimetria da fibra revelou ampla diversidade de tamanhos de poros e uma porosidade de aproximadamente 85%. A morfologia observada por SEM demonstrou que a membrana possui uma estrutura bem formada e uma distribuição de poros em consonância com os resultados obtidos na porosimetria.

A permeabilidade hidráulica (121,93 L/h.m².bar) da fibra foi relativamente alta, porém, quando avaliado para o módulo piloto obteve um valor bastante baixo. Esse valor pode ser, provavelmente, devido a ineficiência do procedimento de corte das extremidades, levando a um fechamento parcial do lúmen e conseqüente queda de fluxo. A etapa de confecção do módulo deve ser revista e aprimorada para maiores conclusões, como também para otimização desse. Os testes de rejeição demonstraram ótima eficiência na separação de solutos de maior massa molar, como PVP K90 e BSA.

Durante as 35 horas de operação monitoradas, houve cerca de 99% de remoção de turbidez e bactérias heterotróficas. As análises também apresentaram elevada remoção de sólidos suspensos, nas quais o permeado permaneceu em níveis mínimos em todas as amostras. Os valores de DBO apresentados indicam que microrganismos aeróbios não estão presentes em quantidade significativa na alimentação e no permeado. Já os valores de DQO que não foram rejeitados pela membrana (presentes no permeado) podem indicar a presença de espécies químicas reduzidas, como Fe²⁺ e Mg²⁺, sulfetos, entre outros, que não são removidos pelo processo de ultrafiltração. Assim, é recomendado que esse processo seja utilizado em conjunto com outro, como por exemplo, carvão ativo, a fim de prover uma completa eliminação da matéria orgânica e inorgânica e tornar a água próxima da potabilidade.

As análises de DBO foram consideradas inconclusivas devido ao baixo teor apresentado na alimentação, enquanto os resultados de DQO sugerem que não foi possível sua total remoção. Para futuros estudos, outras técnicas de monitoramento

devem ser realizadas em conjunto, como, por exemplo, análise do carbono total, de metais pesados e dureza da água para um melhor direcionamento da combinação de processos a ser utilizada.

Diante do exposto, as análises realizadas para o teste de operação em escala piloto mostraram eficiência da membrana em módulos de ultrafiltração para remoção completa de turbidez, bactérias e sólidos suspensos na água, indicando possível utilização junto de outras etapas em processos de tratamento de águas superficiais de classes 2 e 3.

REFERÊNCIAS

A. VOMOCIL, J. Porosity. In: BLACK, C. A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*, 9.1. Davis, California: American Society of Agronomy, 1965. p. 300–314.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water: Manual of Water Supply Practices*. 1. ed. Denver: AWWA Manual, 2005.

AYALA, G.; AGUDELO, A.; VARGAS, R. Effect of Glycerol on the Electrical Properties and Phase Behavior of Cassava Starch Biopolymers Efecto Del Glicerol Sobre Las Propiedades Eléctricas Y Comportamiento De Fase En Biopolímeros De Almidón De Yuca. *Dyna*, v. 171, p. 138–147, 2012.

BAKER, R. W. *Membrane technologies and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

BERTOLOSSI, V. M. *Avaliação Do Processo De Ultrafiltração Como Alternativa À Flotação Por Ar Dissolvido Para Tratamento Do Efluente De Lodos Ativados – Estudo Em Escala Piloto*. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

BILDYUKEVICH, A. V.; USOSKY, V. V. Prevention of the capillary contraction of polysulfone based hollow fiber membranes. *Petroleum Chemistry*, v. 54, n. 8, p. 652–658, 2014.

BRUGGEN, B. Van der. Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis. In: *Fundamental Modeling of Membrane Systems*. [S.l.] Elsevier, 2018. p. 25–70.

CALABRÒ, V.; BASILE, A. Fundamental membrane processes, science and engineering. In: *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 3–21.

CHA, B. J.; YANG, J. M. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process. *Journal of Membrane Science*, v. 291, n. 1–2, p. 191–198, 2007.

CHEW, C. M.; NG, K. M. D.; OOI, H. H. R. Polyethersulfone-based ultrafiltration hollow fibre membrane for drinking water treatment systems. *AIP Conference Proceedings*, v. 1901, 2017.

CHON, K.; CHO, J.; SHON, H. K. A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse

osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. *Bioresource Technology*, v. 141, p. 109–116, 2013.

CHU, C. C. Materials for absorbable and nonabsorbable surgical sutures. In: *Biotextiles As Medical Implants*. [S.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2013. p. 275–334.

CIRILO, J. A. Crise hídrica : desafios e superação. *Revista USP*, n. 106, p. 45–58, 2015.

CLEVER, M. et al. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v. 131, n. 1–3, p. 325–336, 2000.

CUI, Z. F.; JIANG, Y.; FIELD, R. W. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. *Membrane Technology*. Oxford: Elsevier, p. 1–18, 2010.

DU, J. R. et al. Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment. *Water Research*, v. 43, n. 18, p. 4559–4568, 2009.

EL-GHAFFAR, M. A. A.; TIEAMA, H. A. A Review of Membranes Classifications, Configurations, Surface Modifications, Characteristics and Its Applications in Water Purification. *Science Publishing Group*, v. 2, n. 2, p. 57, 2017.

FANE, A. G.; TANG, C. Y.; WANG, R. Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. *Treatise on Water Science*, v. 4, p. 301–335, 2011.

FERREIRA, W.; SILVA, S. Avaliação de técnicas de pré-tratamentos de águas salobras para fins de dessalinização via osmose inversa. *Águas Subterrâneas*, v. 14, p. 1-20, 2006.

FRANCO PADILHA, L. *Preparo de membranas de PVC pela técnica de inversão de fases por indução de não solvente*. 2016. 243 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2016.

FU, X.; HIDEKI, N.; HIDEKI, N. Structure Control of Asymmetric Poly(vinyl butyral)-TiO₂ Composite Membrane Prepared by Nonsolvent Induced Phase Separation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, p. 713–723, 2008.

GHIGGI, F. F. *Tratamento de Águas para Consumo Doméstico com Membranas de Ultrafiltração*. 2011. 33 f. Trabalho de conclusão de curso (Diplomação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GIESCHE, H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle and Particle Systems Characterization*, v. 23, n. 1, p. 9–19, 2006.

GOVARDHAN, B.; CHANDRASEKHAR, S. S.; SRIDHAR, S. Purification of surface water using novel hollow fiber membranes prepared from polyetherimide/polyethersulfone blends. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 1, p. 1068–1078, 2017.

GOOSEN, F.A.M.; SABLANI, S. S.; ROQUE-MALHERBE, R. Membrane Fouling: Recent Strategies and Methodologies for Its Minimization. *Handbook of Membrane Separations*. Taylor & Francis Group, p. 325-344, 2009.

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

HAGEN, K. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. *Water Supply*, v. 17, n. 1, p. 363–369, 1999.

HERSCHELL GREEN, J.; TYLLA, M. A comparison of ultrafiltration on various river waters. *Desalination*, v. 119, n. 1–3, p. 79–83, 1998.

ISHIGAMI, T. et al. Solidification characteristics of polymer solution during polyvinylidene fluoride membrane preparation by nonsolvent-induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, v. 438, p. 77–82, 2013.

KANG, G.; YI-MING, C. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A review. *Journal of Membrane Science*, v. 463, p. 145–165, 2014.

KHAYET, M. et al. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Polymer*, v. 43, n. 14, p. 3879–3890, 2002.

LI-YUN, YU; SHEN, H.-M.; ZHEN-LIANG, X. PVDF–TiO₂ Composite Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by TiO₂ Sol–Gel Method and Blending Method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 1763–1772, 2009.

LI, H. et al. Recovery and purification of potato proteins from potato starch wastewater by hollow fiber separation membrane integrated process. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 63, n. April, 2020.

LI, N. N. et al. *Advanced Membrane Technology And Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

LIU, F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 375, n. 1–2, p. 1–27, 2011.

LIU, T. Y. et al. Fabrication of a novel dual-layer (PES/PVDF) hollow fiber ultrafiltration membrane for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 472, p. 119–132, 2014.

LIU, Y. et al. Fabrication of a novel PS4VP / PVDF dual-layer hollow fiber ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 506, p. 1–10, 2016.

LUTZ, H. Ultrafiltration: Fundamentals and Engineering. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, v. 2, p. 115–139, 2010.

M. NETTO, JOSÉ PAULO G. *Você sabe quem é a maior defensora das águas subterrâneas? – ABAS*. Disponível em: <<https://www.abas.org/associacao/voce-sabe-quem-e-a-maior-defensora-das-aguas-subterraneas/>>. Acesso em: 15 fev. 2021.

MCKEEN, L. W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. 4th. ed. [S.l.] Elsevier, 2017.

MENUT, P. et al. A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)-Evidence and mechanism of formation. *Journal of Membrane Science*, v. 310, n. 1–2, p. 278–288, 2008.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Norwell, MA, USA: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, v. 106, n. 1–3, p. 55–61, 1996.

OHYA, H.; SHIKI, S.; KAWAKAMI, H. Fabrication study of polysulfone hollow-fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth. *Journal of Membrane Science*, v. 326, n. 2, p. 293–302, 2009.

PENG, N. et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 10, p. 1401–1424, 2012.

PETERS, T. Membrane technology for water treatment. *Chemical Engineering and Technology*, v. 33, n. 8, p. 1233–1240, 2010.

PRANEETH, K. et al. Design of novel ultrafiltration systems based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water. *Chemical Engineering Journal*, v. 248, p. 297–306, 2014.

PURKAIT, MIHIR K; SINGH, R. *Membrane Technology in Separation Science*. [S.l.: s.n.]: Taylor & Francis Group, 2018.

RAMLI, R.; BOLONG, N. Effects of pressure and temperature on ultrafiltration hollow fiber membrane in mobile water treatment system. *Journal of Engineering Science and Technology*, v. 11, n. 7, p. 1031–1040, 2016.

REMIZE, P. J.; GUIGUI, C.; CABASSUD, C. Evaluation of backwash efficiency, definition of remaining fouling and characterisation of its contribution in irreversible fouling: Case of drinking water production by air-assisted ultra-filtration. *Journal of*

Membrane Science, v. 355, n. 1–2, p. 104–111, 2010.

RIYASUDHEEN, N.; SUJITH, A. Formation behavior and performance studies of poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) blend membranes prepared by non-solvent induced phase inversion method. *Desalination*, v. 294, p. 17–24, 2012.

SELATILE, M. K. et al. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. *RSC Advances*, v. 8, n. 66, p. 37915–37938, 2018.

SHARAAI, A. H.; MAHMOOD, N. Z.; SULAIMAN, A. H. Life cycle impact assessment (LCIA) of potable water treatment process in malaysia: Comparison between dissolved air flotation (DAF) and ultrafiltration (UF) technology. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 3, n. 4, p. 3625–3632, 2009.

SRIDHAR, S.; MOULIK, S. *Membrane Processes - Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations*. [S.l.: s.n.]. John Wiley & Sons, 2019.

STANDARD METHODS. 2540 *Solids*: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington (DC): [S.n.], 2018.

STANDARD METHODS. 5210 *Biochemical oxygen demand (BOD)*: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington (DC): [S.n.], 2018.

STANDARD METHODS. 5220 *Chemical oxygen demand (COD)*: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington (DC): [S.n.], 2018.

STANDARD METHODS. 9215 *Heterothrophic Plate Count*: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington (DC): [S.n.], 2018.

STANDARD METHODS. 9223 *Enzyme substrate coliform test*: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington (DC): [S.n.], 2018.

SUN, Y. et al. Preparation of PVDF/poly(tetrafluoroethylene-co-vinyl alcohol) blend membranes with antifouling propensities via nonsolvent induced phase separation method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 32, p. 1–8, 2016.

TAN, J. S. et al. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber ultrafiltration membranes via wet spinning method. *Integrated Ferroelectrics*, v. 151, n. 1, p. 76–82, 2014.

TANZI, M. C.; FARÈ, S. (ed.). Characterization of Polimeric Biomaterials. In: *Elsevier*. S.I.] Woodhead Publishing Limited, 2017. p. 473.

TASSELLI, F.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Ultrafiltration of kiwifruit juice using modified poly(ether ether ketone) hollow fibre membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 57, n. 1, p. 94–102, 2007.

- TRINDADE, R. S. Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração. *UFRGS*, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/25808/000751631.pdf?sequence=1>>.
- VILLAR, P. C. Groundwater and the right to water in a context of crisis. *Ambiente e Sociedade*, v. 19, n. 1, p. 85–102, 2016.
- VROMAN, T. et al. Critical backwash flux for high backwash efficiency: Case of ultrafiltration of bentonite suspensions. *Journal of Membrane Science*, v. 620, n. September 2020, 2021.
- WAN, C. F. et al. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. *Journal of Membrane Science*, v. 538, p. 96–107, 2017.
- WANG, D.; LI, K.; TEO, W. K. Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membrane. *Chemistry Letters*, v. 44, n. 1, p. 85–87, 1999.
- WEBER, P.; KNAUF, R. Ultrafiltration of surface water with MOLPURE FW50 hollow fibre module. *Desalination*, v. 119, n. 1–3, p. 335–339, 1998.
- WITTE, P. Van De; BERG, J. W. A. Van Den; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation. *Journal of Membrane Science*, 1996. .
- XIA, S. et al. Pilot study of drinking water production with ultrafiltration of water from the Songhuajiang River (China). *Desalination*, v. 179, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 369–374, 2005.
- YU, H. et al. Performance of hollow fiber ultrafiltration membrane in a full-scale drinking water treatment plant in China: A systematic evaluation during 7-year operation. *Journal of Membrane Science*, v. 613, n. June, p. 118469, 2020.
- YU, S. et al. Poly(vinyl pyrrolidone) modified poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membrane via a two-step surface grafting for radioactive wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 194, p. 404–409, 2018.
- YULIWATI, E. et al. Effect of modified pvdf hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment. *Desalination*, v. 283, p. 214–220, 2011.
- ZULFIQAR, S. et al. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. *Polymer Degradation and Stability*, v. 43, n. 3, p. 423–430, 1994.