

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS –
PGCIMAT

THAÍS CARVALHO GALLAS

**Avaliação do processo de incrustação em membranas
poliméricas usadas na remoção de fluoretos por
nanofiltração e osmose reversa**

PORTO ALEGRE

2023

THAÍS CARVALHO GALLAS

**Avaliação do processo de incrustação em membranas
poliméricas usadas na remoção de fluoretos por
nanofiltração e osmose reversa**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Dr. Altair Soria Pereira
Coorientadora: Dr. Andréa Moura Bernardes

PORTO ALEGRE

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Gallas, Thaís Carvalho

Avaliação do processo de incrustação em membranas poliméricas usadas na remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa / Thaís Carvalho Gallas. -- 2023.

94 f.

Orientador: Altair Soria Pereira.

Coorientadora: Andréa Moura Bernardes.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. incrustação. 2. membranas. 3. nanofiltração. 4. osmose reversa. I. Pereira, Altair Soria, orient. II. Bernardes, Andréa Moura, coorient. III. Título.

Dedico esta conquista à minha família, principalmente aos meus pais Júlio e Deolinda por terem me proporcionado estudo e todo o suporte necessário, por sempre fazerem o melhor possível e me motivarem, por todo apoio e compreensão nos momentos difíceis, e ao meu namorado Helton pelo incentivo, compreensão e apoio desde o início.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

À minha família, que sempre me proporcionaram todo suporte necessário para os meus estudos, por todo apoio e incentivo;

Ao meu orientador prof. Dr. Altair Soria Pereira, pela oportunidade e confiança depositada para a realização desta pesquisa, pelo acolhimento e contribuição nas discussões do trabalho;

À minha coorientadora prof. Dr. Andréa Moura Bernardes, pela ideia do tema da dissertação, pela partilha de conhecimento, paciência, compreensão e por todo apoio e contribuição nas discussões prestada durante todo o mestrado;

Ao prof. Dr. Alexandre Giacobbo, pelo auxílio e orientação dada em relação ao equipamento de nanofiltração e osmose reversa e também pelo apoio e discussões iniciais;

À colega Alexia, pela realização das análises de cromatografia iônica e de COT, pelo apoio e pelos momentos de descontração e brincadeiras;

Ao Louidi, pela coleta da água de poço e realização das análises de cromatografia iônica;

Ao Rafael, bolsista de iniciação científica, pela ajuda na realização dos meus experimentos;

Ao Luís, Amanda, Fabrício e Sílvio pelas análises de plasma por acoplamento indutivo (ICP), espectroscopia Raman, difração de raios X e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente;

Aos professores do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais, por todo conhecimento transmitido durante o curso de Mestrado;

Aos professores e colegas do LACOR pelas dicas e contribuições prestadas;

À Capes, pela bolsa concedida, o que tornou possível a concretização desse projeto.

RESUMO

O Brasil sofre escassez de água doce potável, pois apesar de apresentar um grande volume de água superficial, essa água é mal distribuída ao longo do território. A água subterrânea serve como uma opção economicamente viável, porém geralmente apresenta contaminantes inorgânicos, sendo o flúor um dos mais comuns. Para a remoção de fluoretos, processos de separação por membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) são os mais utilizados, mas a incrustação da membrana (*fouling*) é um dos maiores problemas encontrados nesses processos. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as incrustações em membranas poliméricas usadas em processos de remoção de fluoretos por nanofiltração (membranas NF270 e NF90) e osmose reversa (membranas BW30). Foi avaliado o desempenho dessas membranas quanto à rejeição de fluoretos utilizando uma solução aquosa sintética e uma água real de poço (com e sem adição de fluoreto) variando pressão e vazão. As membranas incrustadas, após os ensaios de permeação, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão em energia (MEV-EDS), análise termogravimétrica (TGA), e espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX). Quanto a rejeição ao fluoreto, para a solução aquosa sintética, as membranas NF270, NF90 e BW30 obtiveram 82%, 100% e 98%, respectivamente. Já para a água de poço sem adição de fluoreto as rejeições foram de 67%, 87% e 88%, respectivamente, e com adição de fluoreto 94% para a membrana BW30. As pressões e vazões avaliadas não tiveram influência significativa na rejeição de fluoretos. Pelas análises de MEV-EDS foi visualmente perceptível os vestígios de incrustantes presentes nas membranas, os resultados apresentaram incrustações por depósitos inorgânicos como Ca, Fe e Si, o mesmo encontrado nas análises de FRX (Fe e Si). A água de poço apresentou carbono orgânico total de 2,2 mg L⁻¹, podendo haver também depósito de matéria orgânica (*fouling*). Quanto ao TGA não houve diferença entre as membranas com e sem uso, porém a camada depositada sobre as membranas degradou 39%, restando 61% que representa os incrustantes inorgânicos encontrados na análise de MEV-EDS, os quais não degradam na temperatura analisada. As membranas NF90 e BW30 se mostraram eficientes na rejeição de fluoretos, porém a NF90 incrusta mais facilmente. Embora a BW30 apresentou melhores resultados, ela também incrustou, sendo necessário então um pré-tratamento para minimizar a incrustação.

ABSTRACT

Brazil suffers from a shortage of drinking water, despite having a large volume of surface water, it's poorly distributed throughout the territory. Groundwater serves as an economically viable option, though it usually contains inorganic contaminants, fluoride being one of the most common. For the removal of fluorides, separation processes by nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes are the most applied. Membrane fouling is one of the biggest problems found in these processes. Thus, this study aims to evaluate the fouling in polymeric membranes used in fluoride removal processes by nanofiltration (NF270 and NF90) and reverse osmosis (BW30). The performance of these membranes was rated in terms of fluoride rejection using a synthetic aqueous solution and well water (with and without fluoride addition) varying pressure and flow rate. The encrusted membranes, after permeation tests, were evaluated by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), thermogravimetric analyzer (TGA) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). As for fluoride rejection, for the synthetic aqueous solution, the NF270, NF90 and BW30 membranes obtained 82%, 100% and 98%, respectively. For well water without the addition of fluoride the rejection was 67%, 87% and 88%, respectively, and with the addition of fluoride, 94% for the BW30 membrane. The evaluated pressures and flows had no significant influence on fluoride rejection. For SEM-EDX analyses, traces of fouling present on the membranes were visually perceptible, the results depicted fouling by inorganic deposits such as Ca, Fe and Si, the same found in the XRF analyzes (Fe and Si). The well water showed a total organic carbon of 2.2 mg L^{-1} potentially having deposits of organic matter (fouling). As for the TGA, there was no difference between the used and unused membranes, however the layer deposited on the membranes degraded 39%, leaving 61% representing the inorganic encrustations found in the SEM-EDX analysis which do not degrade at the analyzed temperature. The NF90 and BW30 membranes were efficient in rejecting fluorides, however the NF90 encrusts easier. Although BW30 showed better results, it also fouled, so pre-treatment is needed to minimize fouling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perspectiva do crescimento em faturamento do mercado de PSM	23
Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas	26
Figura 3 - Técnicas de PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz ..	27
Figura 4 - Esquema do funcionamento do módulo de pratos planos	30
Figura 5 - Esquema do funcionamento do módulo tubular	31
Figura 6 - Esquema do funcionamento do módulo de fibras ocas.....	31
Figura 7 - Esquema do funcionamento do módulo em espiral	32
Figura 8 - Principais tipos de fluxo: frontal ou convencional (A) e cruzado ou tangencial (B)	33
Figura 9 - Localização do poço	42
Figura 10 - Poço em que foi realizada a coleta da água	42
Figura 11 - Sistema de nanofiltração e osmose reversa	43
Figura 12 - Representação esquemática do sistema de nanofiltração e osmose reversa de bancada. (1) tanque de alimentação, (2) serpentina, (3) válvula, (4) bomba de diafragma, (5) válvula de by-pass, (6) manômetros, (7) membrana, (8) célula de permeação, (9) amostra de permeado, (10) válvula reguladora de pressão, (11) rotâmetro.....	43
Figura 13 - Células de permeação	44
Figura 14 - Permeabilidade hidráulica das membranas, variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana a 25 °C. (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30	51
Figura 15 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana em função de duas vazões diferentes. (a) Membrana NF270, (b) Membrana NF90 e (c) Membrana BW30	53
Figura 16 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana em função de duas vazões diferentes com água de poço como solução de alimentação. (a) Membrana NF270, (b) Membrana NF90 e (c) Membrana BW30	55
Figura 17 - Membranas usadas nos ensaios de permeação com a água de poço como solução de alimentação (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30	58
Figura 18 - Imagem de MEV da membrana NF270 (a) virgem, sem uso e (b) com uso	63

Figura 19 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF270 virgem	64
Figura 20 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF270 com uso	65
Figura 21 - Imagem de MEV da membrana NF90 (a) virgem, sem uso e (b) com uso	66
Figura 22 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF90 virgem	67
Figura 23 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF90 com uso	68
Figura 24 - Imagem de MEV da membrana BW30 (a) virgem, sem uso e (b) com uso	69
Figura 25 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana BW30 virgem	70
Figura 26 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana BW30 com uso	71
Figura 27 - Imagem de MEV da membrana NF90.....	72
Figura 28 - Espectros referentes aos pontos da membrana NF90 da figura 27	73
Figura 29 - Curvas TGA para as membranas (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30	75
Figura 30 - Curva TGA para a camada depositante sobre a membrana.....	76
Figura 31 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana NF270 (a) virgem e (b)(c) com uso	78
Figura 32 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana NF90 (a) virgem e (b) com uso	79
Figura 33 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana BW30 (a) virgem e (b)(c) com uso	80
Figura 34 - Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução mãe: 2000 mg L ⁻¹	94
Figura 35 - Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução mãe: 2000 mg L ⁻¹	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da solução aquosa sintética preparada.....	49
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da água de poço.....	50
Tabela 3 – Média dos coeficientes de rejeição para as três membranas estudadas	52
Tabela 4 - Coeficientes de rejeição (%) de fluoretos pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30)	54
Tabela 5 - Coeficientes de rejeição (%) de fluoretos utilizando água de poço como solução de alimentação pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30).....	59
Tabela 6 - Coeficientes de rejeição (%) de matéria orgânica pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30)	61
Tabela 7 – Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 18.....	63
Tabela 8 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 21	67
Tabela 9 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 24	69
Tabela 10 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 27	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A_m – Área de membrana
- CA – Acetato de celulose
- CAGR – Taxa composta de crescimento anual
- C_0 – Concentração da substância na alimentação
- COT – Carbono orgânico total
- C_p – Concentração da substância no permeado
- CP – Polarização por Concentração
- DTG – Termogravimetria derivada
- EPS – Substâncias poliméricas extracelulares
- FRX – Espectrometria por fluorescência de raios-X
- ICP – Plasma por acoplamento indutivo
- J_p – Fluxo de permeado
- L_p – Permeabilidade hidráulica
- MEV-EDS – Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão em energia
- MF – Microfiltração
- MON – Matéria orgânica natural
- MWCO – *Molecular weight cut-off* – peso molecular de corte
- NF – Nanofiltração
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- ONU - Organização das nações unidas
- UF – Ultrafiltração
- OR – Osmose reversa
- PE – Polietileno
- PES – Poliéter sulfona
- PP – Polipropileno
- PS – Polissulfona
- PSM – Processo de separação por membranas
- PTFE – Politetrafluoretileno
- PTM – Pressão transmembrana
- PVDF – Polivinilfluoridina

PVP – Polivinilpirrolidona

Q_p – Vazão de permeado

R – Coeficiente de rejeição

RBS – Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford

SABESP – Companhia de saneamento básico do estado de São Paulo

SST – Sólidos suspensos totais

TGA – Análise termogravimétrica

THM – Trihalometano

VMP – Valor máximo permitido

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVO.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Água Subterrânea.....	19
3.2 Ocorrência de Flúor.....	19
3.3 Surgimento dos processos de separação por membranas.....	20
3.4 Mercado de membranas.....	21
3.5 Processos de separação por membranas.....	23
3.5.1 Classificação das Membranas.....	24
3.5.1.1 Quanto à sua natureza.....	24
3.5.1.2 Quanto à sua morfologia.....	25
3.5.2 Processos de Separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz.....	27
3.5.3 Vantagens dos PSM's em relação aos processos convencionais de separação.....	29
3.5.4 Tipos de módulos de membranas.....	29
3.5.4.1 Módulo de pratos planos.....	30
3.5.4.2 Módulo Tubular.....	30
3.5.4.3 Módulo de fibras ocas.....	31
3.5.4.4 Módulo em espiral.....	32
3.5.5 Modos de Operação.....	33
3.5.6 Eficiência da membrana.....	34
3.5.6.1 Fluxo.....	34
3.5.6.2 Capacidade Seletiva.....	35
3.5.7 Compactação das Membranas.....	35
3.5.8 Principais fatores que afetam o desempenho de uma membrana.....	36
3.5.8.1 Polarização por Concentração (CP).....	36
3.5.8.2 <i>Fouling</i>	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Preparo de soluções aquosas.....	41
4.2 Água de poço.....	41
4.3 Sistema de nanofiltração e osmose reversa.....	43

4.4	Caracterização das membranas	44
4.5	Ensaio de permeação	45
4.6	Metodologia analítica	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização da solução aquosa sintética	49
5.2	Caracterização da água de poço	49
5.3	Caracterização das membranas	50
5.4	Resultados obtidos utilizando a solução aquosa sintética	52
5.4.1	Ensaio de permeação	52
5.4.2	Remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa.....	54
5.5	Resultados obtidos utilizando a água de poço	55
5.5.1	Ensaio de permeação	55
5.5.2	Remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa.....	58
5.5.3	Remoção de matéria orgânica por nanofiltração e osmose reversa.....	61
5.5.4	Análise MEV-EDS.....	61
5.5.5	Análise TGA.....	74
5.5.6	Análise FRX	77
6.	CONCLUSÕES.....	82
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8.	REFERÊNCIAS	84
	ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NO TRABALHO	94

1. INTRODUÇÃO

Uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável e seletiva que separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de diversas substâncias químicas presentes na solução de alimentação, apresentando diferentes classificações, morfologias e geometrias. Esses materiais são usados em aplicações como ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração, osmose reversa, pervaporação, separação de gases, entre outros (FERREIRA, 2021).

Processos de separação por membranas, mais especificamente nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), vem sendo estudados e são os mais utilizados para a remoção de contaminantes inorgânicos, como o flúor, que está presente em águas subterrâneas (SHEN e SCHÄFER, 2014). A água subterrânea vem sendo utilizada como abastecimento de água para consumo humano para enfrentar a escassez hídrica (ANA, 2017).

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) (2021), quatro em cada dez pessoas sofrem com escassez de água. Dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) (2021) apontam que 2,1 bilhões de pessoas carecem de água tratada e disponível em casa, o que corresponde a cerca de 3 em cada 10 pessoas. O Brasil, embora detenha uma das maiores disponibilidades de água doce no mundo, sofre com a escassez de água. Apesar do país apresentar um grande volume de água superficial, essa água é mal distribuída ao longo do território. A região Norte, que corresponde a cerca de 5% da população, possui 80% da água doce, já as regiões Sul e Sudeste que correspondem a mais de 45% da população, possuem apenas 3% (SNS, 2021).

A demanda de água é crescente, principalmente pelo aumento populacional, desenvolvimento socioeconômico e também pela evolução dos padrões de consumo, tornando-se cada vez mais escassa em quantidade e qualidade. Desde a década de 1980, o uso da água tem crescido 1% a cada ano no mundo (ONU, 2021). No Brasil, houve um aumento de 80% no total de água retirada nas últimas duas décadas e a projeção para 2030 é que aumente em 23% (ANA, 2020).

Os reservatórios de água subterrânea possuem grande capacidade de armazenamento e resistência a secas devido às variações climáticas, servindo tanto como uma opção economicamente viável para enfrentar a escassez hídrica (ANA, 2017), quanto para abastecer regiões onde os sistemas básicos de distribuição de água não estão disponíveis (SHEN e SCHÄFER, 2014; UNESCO, 2022). É uma água de boa qualidade natural, apresenta baixo custo e versatilidade de instalação do sistema de captação (AGÊNCIA BRASIL, 2021). Em 2010 foi estimado que cerca de 36% do abastecimento de água potável no mundo foi fornecido por águas subterrâneas; hoje, acredita-se que esse número já é de quase 50%. No Brasil, 19% da população é abastecida por águas subterrâneas (UNESCO, 2022).

Porém, as águas subterrâneas geralmente apresentam contaminantes inorgânicos, como flúor, urânio, arsênio, entre outros, sendo o flúor um dos contaminantes inorgânicos mais comuns presentes nessas águas. O flúor em excesso pode causar problemas de saúde como fluorose dentária e em casos extremos, fluorose esquelética, afetando o desenvolvimento ósseo (SHEN e SCHÄFER, 2014).

Segundo o Ministério da Saúde (2021) a concentração de flúor na água potável não deve ultrapassar $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Mais de 220 milhões de pessoas em muitas regiões do mundo dependem da água subterrânea com concentrações de flúor acima do Valor Máximo Permitido (VMP) para consumo humano. Há relatos em partes da China, Norte da África, África Ocidental, Vale do Rift da África Oriental, África do Sul, Iêmen, Índia, Paquistão, Irã, Sri Lanka, EUA, México, Brasil, Argentina e muitos outros (NORDSTROM e SMEDLEY, 2022; KIMAMBO et al., 2019; KARTHIKEYAN E LAKSHMANAN, 2011; FAWELL et al., 2006). No Brasil, estudos apontam ocorrências anômalas de fluoretos no Sistema Aquífero Guarani, Sistema Aquífero Serra Geral na Bacia Sedimentar no Paraná, no cristalino do Estado do RJ, no Sistema Aquífero Bambuí, no Aquífero Sedimentar e Cristalino da Região Metropolitana de São Paulo, que englobam regiões do RS, SC, PR, SP, MG, MT, GO, TO, MS, RJ (SANTIAGO, 2010; CETESB, 2021; GOMES et al., 2011, BAZANELLA, 2010).

Métodos convencionais de tratamento de água (adsorção, coagulação, floculação, clarificação, filtração e desinfecção) apresentam baixa eficiência na remoção desses contaminantes. Tendo em vista essa problemática, novas abordagens para remoção de contaminantes inorgânicos vêm sendo estudadas.

Diferentes processos físico-químicos foram propostos como tratamento terciário em estações de tratamento de água, entre eles estão os processos de separação por membrana. Para a remoção de fluoretos, especificamente, NF e OR são os mais utilizados (SHEN e SCHÄFER, 2014).

GAIKWAD e BALOMAJUMDER (2017) obtiveram uma rejeição máxima de fluoreto e Cr de 94,99% e 99,97, respectivamente, para uma mistura binária sintética de 5 ppm fluoreto-Cr (VI) na pressão de 16 bar e pH 8, tratada com uma membrana comercial de poliamida de OR.

BOUHADJAR et al. (2019) obtiveram, em seus estudos, uma remoção de mais de 98% de fluoreto de água subterrânea em comunidades rurais da Tanzânia. O sistema contava com uma pequena planta piloto de nanofiltração movida a energia solar. Foi utilizado um único módulo de membrana espiral 4040 NF90.

JADHAV et al. (2016) usaram um sistema em escala piloto de fluxo cruzado utilizando as membranas NF90 e NF270 e obtiveram uma rejeição de fluoreto de aproximadamente 87% e de 56-59%, respectivamente, de uma água sintética contendo sulfato de sódio, arseniato de sódio, fluoreto de sódio e nitrato de sódio.

Porém, um dos grandes problemas desses processos de separação por membranas é a incrustação da membrana (*fouling*), que corresponde ao entupimento da membrana e é um dos principais fatores que afetam o desempenho da mesma (KOH, ASHOKKUMAR e KENTISH, 2012).

FANG et al. (2020) utilizaram membranas de ultrafiltração (UF), NF e OR para remover THM (Trihalometanos) e avaliaram o efeito das características da solução de alimentação e incrustação da membrana. Para as membranas incrustadas, observaram uma diminuição na remoção da maioria dos THMs pelas membranas de UF, já para as membranas de NF e de OR, houve uma diminuição somente para os THMs iodados. Entretanto, quanto mais o fluxo de permeado diminuía, maior era o impacto observado da incrustação.

SUTRISNA et al. (2022) fizeram uma revisão para o uso de processos de separação por membranas na separação de óleo-água e concluíram que, devido à incrustação causada por gotículas de óleo e outros contaminantes, problemas no fluxo da membrana e menor eficiência da mesma na rejeição de óleo eram observados,

sendo necessário o desenvolvimento de técnicas para reduzir e minimizar essas incrustações.

KUME e KIMURA (2020) estudaram o uso de membranas de microfiltração (MF) e UF para produzir água potável de águas de superfície, comparando dados de incrustação irreversível com pré-tratamento efetivo. O pré-tratamento foi efetivo para as membranas de UF, mas não para as de MF, e observou-se menor incrustação irreversível nas membranas de UF, causada principalmente por biopolímeros menores (com tamanhos entre 13.000 e 150.000 Da). Nas membranas de MF, os biopolímeros maiores (peso molecular maior que 1 milhão Da) foram os principais causadores das incrustações.

LEE et al. (2004) utilizaram membranas de OR e NF para avaliar a influência da incrustação coloidal e da recuperação da água de alimentação na rejeição de sal. Em relação à incrustação, houve uma diminuição acentuada no fluxo de permeado e declínio considerável na rejeição de sais para as duas membranas estudadas, porém nas membranas de NF o declínio foi maior.

Fica evidente a problemática encontrada em relação à formação de incrustações e o subsequente declínio no desempenho. Uma melhor compreensão dos fenômenos de incrustação pode levar ao refinamento de estratégias para controlar e minimizar a incrustação em sistemas de membranas.

Desta forma, nesta dissertação foram estudadas as incrustações em membranas poliméricas usadas em processos de remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Estudar as incrustações em membranas poliméricas usadas em processos de remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa.

2.2 Objetivos Específicos

- Comparar a eficiência das membranas de NF e OR usadas nesse estudo em relação a rejeição de fluoretos utilizando uma água sintética e uma água de poço real.
- Avaliar as melhores condições de processo como pressão transmembrana e vazão de alimentação em relação a rejeição de fluoretos.
- Realizar a caracterização das membranas estudadas para melhor compreender os fenômenos que ocorrem com relação ao *fouling*.
- Identificar possíveis depósitos que possam estar relacionado com a incrustação da membrana.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água Subterrânea

A água subterrânea corresponde a aproximadamente 99% de toda água doce líquida do planeta (UNESCO, 2022) e é uma opção economicamente viável para enfrentar a escassez hídrica. Os seus reservatórios apresentam uma enorme capacidade de armazenamento e resistência às secas causadas pelas mudanças climáticas (ANA, 2017), não sofre processos de assoreamento e não sofre grandes perdas por evaporação (MIRANDA e MONTEGGIA, 2007). Cerca de 50% da população mundial é abastecida por água subterrânea para consumo humano bem como para suprir áreas onde os sistemas básicos de distribuição de água não estão disponíveis (UNESCO, 2022). No Brasil, segundo UNESCO (2022), 19% da população brasileira é abastecida por águas subterrânea e dados da ANA (2021) apontam que 40% das sedes urbanas são abastecidas unicamente por águas subterrâneas, o que corresponde a aproximadamente 15% da população urbana, além de complementar o abastecimento com predominância de água superficial de 36% da população.

3.2 Ocorrência de Flúor

O flúor representa o 13° elemento mais abundante na terra e o 15° no mar, é considerado um dos mais reativos, não sendo encontrado puro na natureza, mas sim como fluoreto, de forma combinada com outros elementos químicos (FUNASA, 2014). Quantidades significativas de fluoretos são encontradas em diversos minerais como a fluorita ou espatoflúor, criolita, mica, hornblenda, fosfato de rocha, fluorapatita, topázio, fluormica, biotita, epídoto, argilas, entre outros. Também tem sido relacionado à atividade vulcânica e a gases fumarólicos (KARTHIKEYAN E LAKSHMANAN, 2011; FAWELL et al., 2006).

Os níveis de flúor na superfície da Terra variam de 20 a 500 ppm, porém podem alcançar até 8300 ppm nas camadas mais profundas, acarretando maiores

concentrações de flúor nas águas subterrâneas (FUNASA, 2014). A concentração de flúor nas águas subterrâneas pode variar, pois depende muito do tipo de rocha e da presença de minerais contendo flúor (FAWELL et al., 2006). Por exemplo, a fluorita e a fluorapatita, que são os minerais mais ricos em flúor, estão presentes em rochas ígneas e sedimentares, e fosforitos sedimentares, respectivamente (NORDSTROM e SMEDLEY, 2022). As rochas graníticas, que são típicas rochas ígneas que possuem flúor em grande quantidade, variam sua concentração de 500 a 1400 mg Kg⁻¹. O intemperismo das rochas e tempo de residência dessas rochas ricas em flúor em aquíferos são fatores que aumentam a quantidade de flúor nas águas subterrâneas (KARTHIKEYAN E LAKSHMANAN, 2011).

A ingestão de doses recomendadas de flúor é benéfica para a saúde, pois previnem a cárie dentária, porém excessivamente pode levar a problemas de saúde indo de fluorose dentária leve a fluorose esquelética incapacitante conforme aumentam o grau e o período de exposição (FAWELL et al., 2006).

Estudos apontam muitas regiões do mundo com problemas de excesso de flúor em águas subterrâneas e conseqüentemente problemas de saúde relacionados a isso. Há relatos na Argentina, Brasil, Canadá, China, Índia, Japão, México, Noruega, Arábia Saudita, Norte da África, África do Sul, Turquia, Estados Unidos da América, Irã, Coréia, Peru, entre outros. A Índia e a China são as mais afetadas, estima-se que mais de 66 milhões de pessoas sofrem de fluorose na Índia, na China 20 milhões sofrem de fluorose dentária e 10 milhões de fluorose esquelética (KARTHIKEYAN E LAKSHMANAN, 2011; NORDSTROM e SMEDLEY, 2022; FAWELL et al., 2006, KIMAMBO et al., 2019).

3.3 Surgimento dos processos de separação por membranas

Em adição aos processos tradicionais de separação, surge a partir do início da década de 1970, o processo de separação por membranas (PSM). Porém, estudos envolvendo membranas vêm sendo feitos há mais de um século. O primeiro registro que se têm de estudos é de 1748, em que o francês Nollet observou, pela primeira vez, as características de permeabilidade e seletividade de uma membrana.

Desde 1930, diálise e microfiltração já eram operadas em pequena escala. No entanto, em consequência dos baixos fluxos de permeado, decorrentes das elevadas espessuras das membranas disponíveis, não progrediram para uma escala industrial mais sólida. Porém, com o investimento dos Estados Unidos no final da década de 50 em projetos de pesquisa que visavam a dessalinização de água, foram obtidas descobertas importantes por Reid e Breton (1953) e Loeb e Sourirajan (1960-1962), que resultaram em melhorias na seletividade e na redução da resistência ao transporte das espécies que permeiam o meio filtrante. Com isso gerou-se um grande aumento de interesse no assunto, pois essas melhorias caracterizavam mudanças que poderiam resultar em PSM's, em geral, mais competitivos do que os processos tradicionais de separação (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

O início da comercialização da tecnologia de membranas é marcado com a osmose reversa, com o propósito de dessalinização da água do mar. Na década de 1980, surge a nanofiltração na Noruega, para remover a cor em águas que continham elementos vegetais em parte decompostos, e na Flórida, para remover a dureza das águas subterrâneas. Na década de 1990, surge a microfiltração e ultrafiltração usadas na hemodiálise, como também no tratamento de água em nível comercial. O aperfeiçoamento das tecnologias de membranas permitiu a viabilidade de novos projetos como alternativas mais econômicas, considerando a parte energética, quando comparadas aos sistemas convencionais de tratamento de água em grande escala (FARIAS, 2017).

3.4 Mercado de membranas

Atualmente, a maioria das membranas usadas no Brasil são importadas e apesar do conceito de que o custo das membranas é elevado e de que as mesmas são de difícil operação estar sendo rompido, o mercado brasileiro ainda passa por obstáculos, ainda faltam investimentos em novos projetos (MANCHADO, 2020).

Os processos de separação por membranas ainda são recentes no mercado industrial brasileiro e as áreas que se destacam são: tratamento de efluentes, dessalinização das águas e tecnologias alimentícias. Membranas de UF e OR são as

mais usadas no Brasil. Muitas vezes, ambas são usadas combinadas para uma melhor eficácia no tratamento. A UF geralmente é usada para reduzir turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e para desinfecção, sendo um pré-tratamento para a OR que visa, principalmente, a remoção de sais na água (REVISTA DAE, 2014).

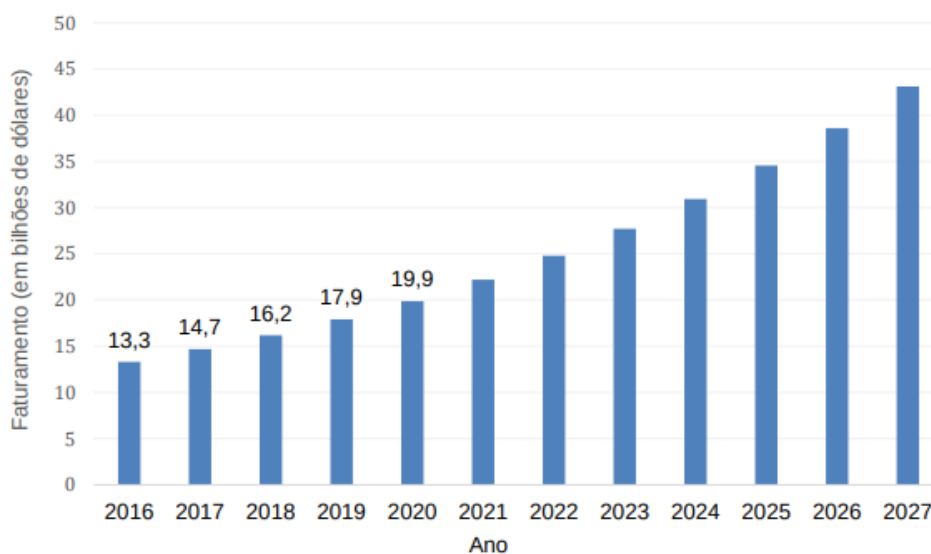
O primeiro acontecimento no Brasil de tratamento de esgoto doméstico para água de reuso para fins industriais com grandes capacidades foi em 2012 com o projeto Aquapolo, no estado de São Paulo. O projeto foi realizado em conjunto pelas empresas BRASKEM, BRK Ambiental e a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) (RAMOS, 2021). A planta possui capacidade de fornecer até 1000 L s^{-1} de água de reuso de efluentes da ETE ABC (AQUAPOLO, 2020).

Em setembro de 2021, foi inaugurada a primeira planta industrial de dessalinização da água do mar do Brasil, em Vitória - ES. O estado do Espírito Santo já vinha passando por momentos de grave escassez de água doce, devido aos níveis bem baixos da água de rios. A planta tem capacidade de tratar aproximadamente 139 L s^{-1} de água para uso industrial (G1 - GLOBO NEWS, 2021).

Especialistas indicam um grande crescimento no mercado de membranas não só no Brasil, mas no mundo todo. O mercado brasileiro de membranas é mais centralizado para uso na indústria, há uma demanda reprimida a respeito da aplicação das membranas para o tratamento de água para água potável para consumo humano (REVISTA DAE, 2014).

Segundo a empresa de pesquisas de mercado Grand View Research (2020), em 2020, o mercado global de tecnologia de separação por membranas foi estimado em 19,6 bilhões de dólares americanos e a taxa composta de crescimento anual (CAGR) deve ser de 12,2% de 2020 a 2028. A figura 1 demonstra a perspectiva de crescimento do mercado das membranas previsto para os próximos anos.

Figura 1 - Perspectiva do crescimento em faturamento do mercado de PSM



Fonte: BERNARDINI, 2021

O crescimento populacional leva ao esgotamento dos recursos hídricos e também ao aumento da contaminação das águas subterrâneas e superficiais e com isso há um aumento da procura por tecnologias de tratamento de águas residuais, impulsionando também a demanda por tecnologia de separação por membranas. As crescentes regulamentações ambientais referentes ao descarte de águas residuais também influenciam positivamente no crescimento do mercado de membranas.

As principais áreas de aplicação das membranas, no momento atual, a nível mundial, são tratamento de água e de esgoto, indústria de alimentos e bebidas, farmacêutica, médica e química. O setor de tratamento de água e de esgoto teve a maior participação de mercado em 2019 e deve crescer em um CAGR de 11,4% ao longo do intervalo de previsão (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

3.5 Processos de separação por membranas

Segundo GONÇALVES (2003) e GIACOBBO (2015), processos de separação por membranas utilizam membranas semipermeáveis e seletivas para separar uma solução em duas partes: uma parte denominada de permeado, que corresponde ao

que passou pela membrana, e outra, chamada de retido ou concentrado, que contém os elementos que ficaram retidos pela mesma.

Para que ocorra o processo de separação é necessário a aplicação de uma força motriz sobre a membrana, sendo a mesma classificada de acordo com o tipo de força motriz aplicada que pode ser (FANE et al, 2011):

- Por gradiente de pressão: MF, UF, NF, OR, separação de gases e pervaporação, sendo esse último por pressão parcial;
- Por gradiente de concentração: diálise;
- Por gradiente de potencial elétrico: eletrodialise;
- Processos controlados por temperatura: destilação por membrana.

As membranas também podem ser classificadas quanto à sua natureza e morfologia ou estrutura.

3.5.1 Classificação das Membranas

3.5.1.1 Quanto à sua natureza

Podem ser biológicas ou sintéticas. As membranas sintéticas comerciais podem ser produzidas a partir de material inorgânico, como metais e cerâmicos, ou orgânico, principalmente material polimérico (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006), os quais devem combinar alta permeabilidade e alta seletividade com estabilidade mecânica suficiente. Para separações líquidas, a membrana deve apresentar características hidrofílicas e hidrofóbicas (SINGH, 2015).

A escolha do polímero para as membranas orgânicas é baseada nos requisitos de processamento, tendências de incrustação, bem como estabilidade térmica e química da membrana. Polímeros cristalinos possuem alta estabilidade térmica e química, porém quanto mais estável é um polímero, torna-se mais difícil processá-lo em uma membrana, pois não é mais solúvel em solventes adequados. Apesar dos polímeros hidrofóbicos (como por exemplo, membranas de politetrafluoretileno (PTFE) e polivinilfluoridina (PVDF), polissulfona (PS) poliéter sulfona (PES) e polipropileno

(PP)) apresentarem uma excelente estabilidade química e térmica, os polímeros hidrofílicos (como por exemplo, membranas de acetato de celulose (CA), polietileno (PE), polivinilpirrolidona (PVP)) são mais eficazes como materiais de membrana devido apresentarem menor tendência de adsorção, ou seja, são menos suscetíveis a incrustação (SINGH, 2015).

As membranas cerâmicas são limitadas em sua capacidade de exclusão de tamanho, possuem maior rigidez e devido a isso os microfiltros cerâmicos acomodam fluxos 5 a 10 vezes maiores do que as membranas poliméricas assimétricas e podem ser retrolavadas frequentemente sem danificar a camada da membrana, além de também possuírem aplicações em alta temperatura, maior resistência a produtos químicos de limpeza, podem ser esterilizados a vapor e autoclaves, repetidamente, o que os torna adequados para processamento biofarmacêutico. Outra vantagem, é apresentarem uma vida útil longa de 10 anos, enquanto que para a maioria das membranas poliméricas a vida útil varia de um a dois anos para as hidrofílicas e três a cinco anos para as hidrofóbicas. No entanto, as membranas cerâmicas são muito mais caras que as poliméricas e são quebradiças (SINGH, 2015).

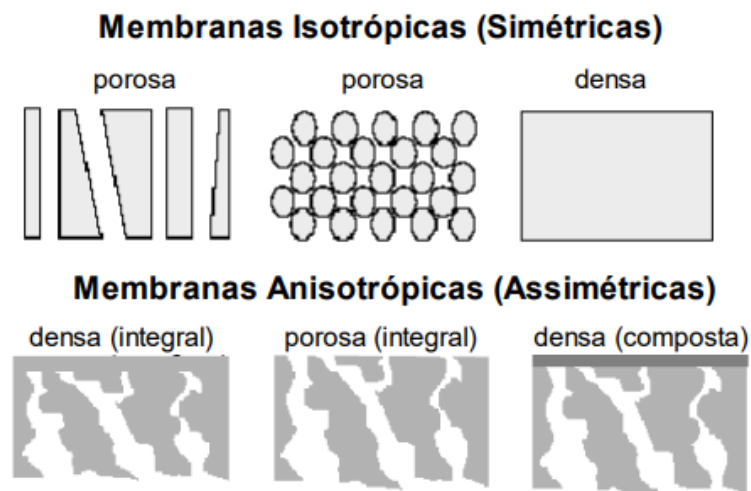
Em virtude de apresentarem menor custo e maior versatilidade em se obter diferentes morfologias, as membranas poliméricas são as mais utilizadas. No entanto, outros tipos de membranas que envolvem a combinação adequada de diferentes matérias-primas vêm sendo estudadas, o que leva a formação de materiais que apresentam propriedades inovadoras (MEDEIROS, 2010).

3.5.1.2 Quanto à sua morfologia

São classificadas em densas ou porosas e, por sua vez, essas podem apresentar ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, sendo chamadas de isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas), respectivamente. As membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior bem fina ($\approx 1 \mu\text{m}$), denominada pele, que pode apresentar poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$) ou não apresentar poros e uma camada de baixo, que é denominada suporte ou substrato e possui poros maiores. Quando ambas as

camadas da membrana são constituídas por um único material, a membrana é dita anisotrópica integral e, quando são constituídas de materiais distintos, é dita anisotrópica composta (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). A figura 2 ilustra uma representação esquemática da seção transversal dos tipos de morfologia de membranas.

Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas



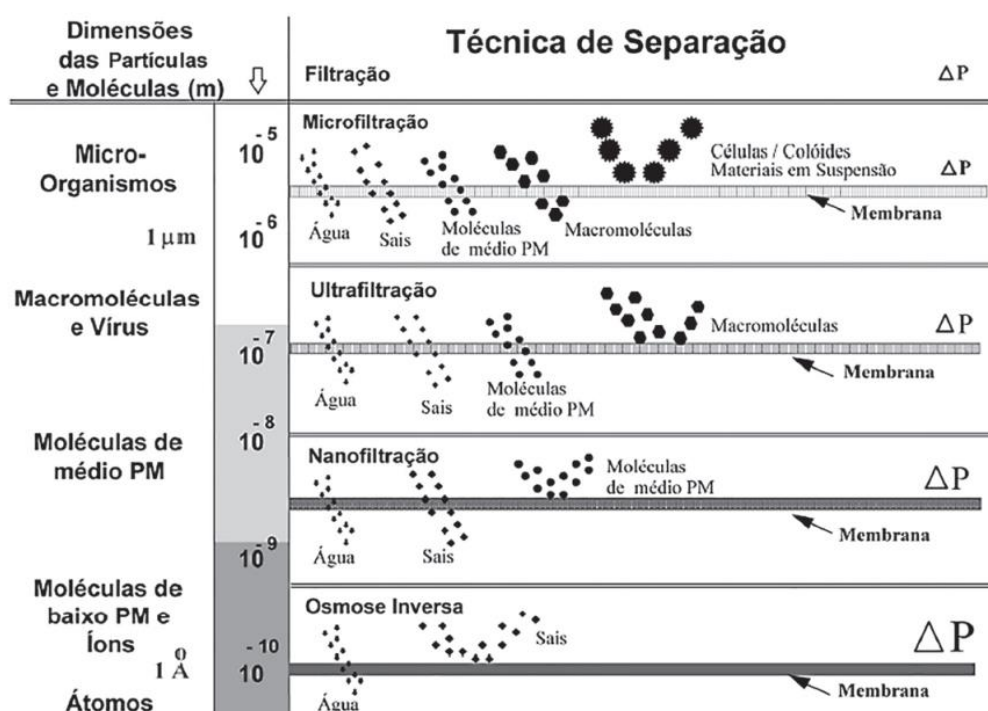
Fonte: HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006

A porosidade superficial, a espessura e a distribuição de tamanho de poros são critérios morfológicos importantes quando se fala em membranas porosas. Já para as densas, os critérios relevantes envolvem os elementos a serem separados, as características físico-químicas referentes ao polímero usado e a espessura do filme polimérico. Para as membranas compostas, as propriedades do suporte poroso também são relevantes (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

3.5.2 Processos de Separação por membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz

A figura 3 apresenta a classificação dos processos de separação por membranas que utilizam gradiente de pressão como força motriz em função de suas principais características e capacidade de rejeição.

Figura 3 - Técnicas de PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz



Fonte: HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006

Conforme passa de micro para ultra, nanofiltração e osmose reversa, o tamanho dos poros das membranas diminui e consequentemente o tamanho das substâncias que ficam retidas na mesma diminui, assim como também aumenta a resistência à transferência de massa, acarretando em um aumento da pressão de operação para se obter um mesmo fluxo (SINGH, 2015; BARROS FILHO, 2015).

A microfiltração utiliza membranas com poros entre 0,1 e 10 μm e sua pressão de operação dificilmente ultrapassa 3 bar. Suas membranas são relativamente abertas sendo, portanto, usadas para reter materiais em suspensão e emulsão (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

A ultrafiltração possui poros um pouco menores, entre 1 e 100 nm e, portanto, a pressão de trabalho aumenta um pouco, variando de 2 a 10 bar. É utilizada para purificar e fracionar soluções que apresentam macromoléculas, tratando soluções com solutos com massa molar na faixa de 10^3 a 10^6 Dalton (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

As membranas de micro e ultrafiltração são classificadas como membranas porosas e possuem o mesmo princípio de separação, em que o tamanho dos poros das membranas é que determinam a rejeição (SINGH, 2015).

A nanofiltração e a osmose reversa já possuem mecanismos de separação diferentes dos apresentados pela micro e ultrafiltração, sendo utilizadas para tratar soluções com solutos de baixa massa molar, como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como a glicose e sacarose (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). São consideradas membranas intermediárias entre a micro/ultrafiltração, que utilizam membranas porosas abertas, e separação de gases/pervaporação, que utilizam membranas não porosas densas.

As membranas de nanofiltração possuem uma estrutura de rede mais aberta que as membranas de osmose reversa. As pressões de trabalho variam de cerca de 5 a 15 bar (SINGH, 2015) e, normalmente, são usadas para separar solutos de baixa massa molar, variando de 200 a 1000 Dalton, e também para desmineralização parcial, principalmente sais multivalentes (GIACOBBO, 2015). Rejeitam de 20 a 98% dos sais dissolvidos, sendo 20-80% de rejeição para sais que possuem ânions monovalentes e 90-98% para sais com ânions bivalentes. Para as membranas de osmose reversa, a rejeição a sais dissolvidos é de 95% a mais de 99% (DUPONT, 2022). Os princípios de separação da NF são por difusão como acontece na OR, e exclusão molecular como na UF (GIACOBBO, 2015). Na osmose reversa, a pressão de trabalho pode ir de 15 a 100 bar e o princípio de separação ocorre por solução/difusão (SINGH, 2015).

O princípio de separação por difusão ocorre pela diferença na solubilidade das substâncias presentes na solução na membrana e na taxa com que essas substâncias se moverão através da membrana, fluindo de alta para baixa pressão. As membranas de OR, por não possuírem poros visíveis, se encaixam no modelo de solução-difusão

e as membranas de NF são uma combinação dos dois modelos, estando na faixa de transição (SMITH, 2012).

3.5.3 Vantagens dos PSM's em relação aos processos convencionais de separação

- Os PSM's que utilizam gradiente de pressão como força motriz apresentam uma economia de energia devido ao processo de separação ocorrer sem a necessidade de mudança de fase.
- Alta seletividade, sendo em alguns casos, a única alternativa de separação.
- Por serem processos que operam à temperatura ambiente, podem ser aplicados na separação de compostos termolábeis.
- São processos simples de operação e escalonamento. Os sistemas são modulares, não necessitam de uma mão de obra intensiva na operação dos equipamentos e o dimensionamento dos mesmos pode ser feito a partir de equipamentos em escala piloto com módulos de membranas de dimensões iguais aos usados industrialmente.

Tem-se aplicado os PSM's nas mais variadas áreas: na química, biotecnologia e farmacêutica, alimentícia e bebidas, na medicina e tratamento de águas industriais e municipais (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

3.5.4 Tipos de módulos de membranas

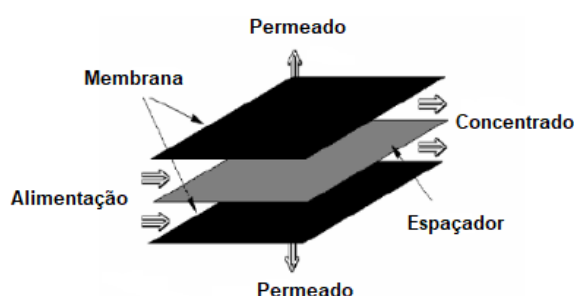
São necessárias grandes áreas de membranas para que ocorra uma separação em escala útil. A menor unidade de membrana compactada é denominada de módulo. Os principais projetos de módulos são: módulos de pratos planos, módulos tubulares, módulos espirais e módulos com fibras ocas.

Os principais parâmetros na escolha de um módulo são: baixo custo, área de superfície maximizada com um volume minimizado, facilidade de limpeza, possibilidade de substituição da membrana, controle de polarização e resistência à incrustação (SMITH, 2012, NAGY, 2019).

3.5.4.1 Módulo de pratos planos

Sua estrutura é composta por membranas e espaçadores que são postos em camadas entre duas placas de extremidade e o fluxo de alimentação passa através da superfície da membrana, seguindo para um coletor de permeado, como é mostrado na figura 4 (SMITH, 2012).

Figura 4 - Esquema do funcionamento do módulo de pratos planos



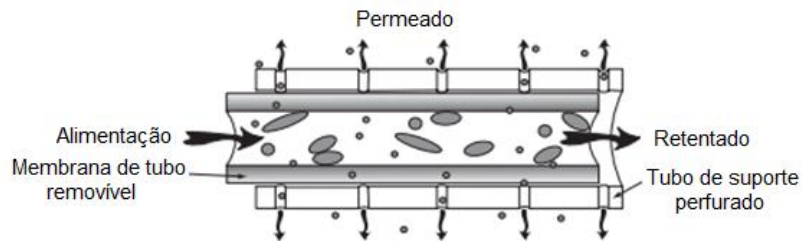
Fonte: MUSTERET e TEODOSIU, 2007; adaptado: autor

É um sistema bem simples e fácil de operar, são fáceis de substituir ou remover membranas individuais, o que também seria uma desvantagem por ser trabalhoso, visto que um grande número de vedações e conexões estão envolvidos; apresentam facilidade de limpeza das membranas, podendo ser usadas para tratar soluções de altos níveis de sólidos suspensos totais; possuem baixa densidade de empacotamento, semelhante os módulos tubulares, porém possuem volume de retenção menor em comparação e o consumo de energia está entre os módulos em espiral e tubular (SMITH, 2012; ZEYNALI et al, 2020) . Esse tipo de módulo foi usado no presente trabalho.

3.5.4.2 Módulo Tubular

Apresentam configurações relativamente simples. Basicamente, é composto por pelo menos dois tubos, um interno (tubo de membrana) e outro externo (casco). O fluxo de alimentação acontece de dentro para fora, em que a corrente atravessa o tubo de membrana e é filtrado (figura 5). Vários tubos podem ser conectados em série para aumentar a capacidade de produção (ZEYNALI et al, 2020; SMITH, 2012).

Figura 5 - Esquema do funcionamento do módulo tubular



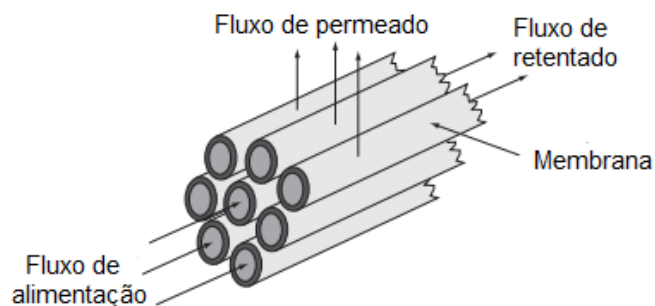
Fonte: SMITH, 2012; adaptado: autor

São projetados para operar com alto teor de sólidos suspensos (NAGY, 2019). É o módulo que apresenta a menor densidade de empacotamento entre os quatro tipos de módulos, sendo necessário maior espaço para operar. A baixa densidade de empacotamento também resulta em um alto volume de retenção, tornando inviável a produção de pequenos volumes de produto (SMITH, 2012; CUI et al, 2010). Podem ser facilmente limpos e são menos propensos a incrustações, porém são antieconômicos pelo seu alto custo de fabricação (ZEYNALI et al, 2020)

3.5.4.3 Módulo de fibras ocas

É composto por numerosas fibras capilares inseridas dentro de um tubo de diâmetro adequado, as quais são fixadas nas duas extremidades do tubo. A alimentação pode circular pelo interior da fibra e o permeado ser coletado pelo casco do tubo (figura 6); como também, circular pela parte externa da fibra e o permeado coletado pelo interior das mesmas (ZEYNALI, 2020).

Figura 6 - Esquema do funcionamento do módulo de fibras ocas



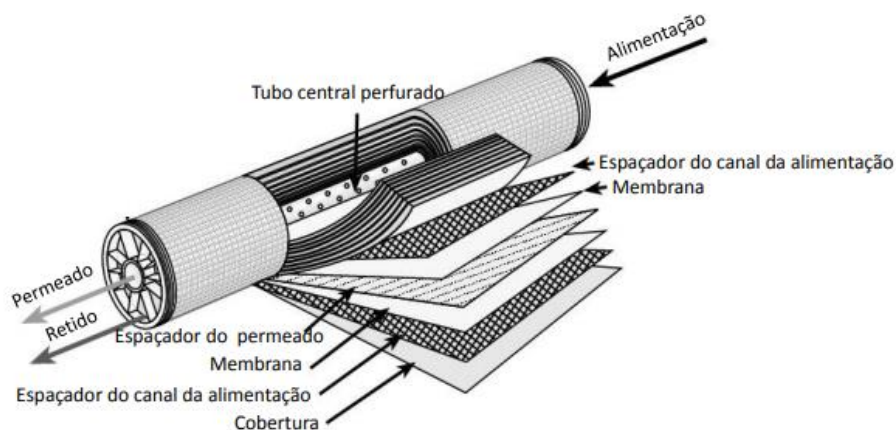
Fonte: SMITH, 2012; adaptado: autor

Apresentam a maior densidade de empacotamento entre os outros tipos de módulos (NAGY, 2019) São autossustentáveis, os custos são reduzidos e o sistema pode ser retrolavado. Apresentam limitações de aplicações devido a resistência de suas fibras, não podendo tolerar grandes alterações de pressão dentro do sistema, podendo acarretar na ruptura das mesmas. São suscetíveis à incrustação da membrana, sendo necessário um pré-tratamento do fluxo de alimentação (SMITH, 2012; CUI et al, 2010).

3.5.4.4 Módulo em espiral

A estrutura é composta por membranas e espaçadores que são enrolados ao redor de um tubo coletor central de permeado todo perfurado (figura 7). A alimentação é realizada através de canais de fluxo tangencialmente ao longo de todo o comprimento do elemento filtrante (SMITH, 2012).

Figura 7 - Esquema do funcionamento do módulo em espiral



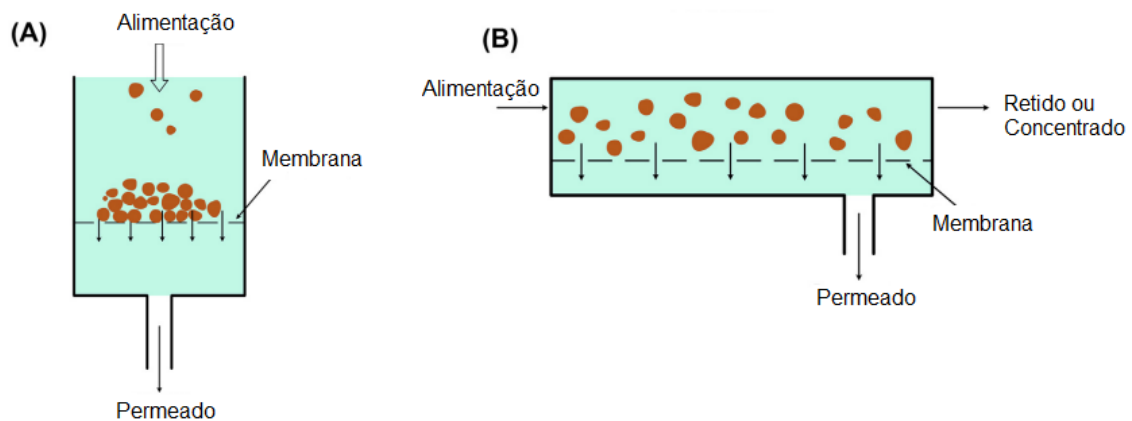
Fonte: GIACOBBO, 2015

Esse tipo de módulo pode tolerar processos que operam com pressões altas (SMITH, 2012). Em comparação aos outros módulos, são os que possuem melhor valor por área de membrana por apresentarem custos operacionais significativamente baixos, ocuparem um espaço menor e apresentarem alta densidade de empacotamento. Porém, necessitam de um pré-tratamento da corrente de alimentação, por serem suscetíveis à incrustação (CUI et al, 2010; ZEYNALI, 2020).

3.5.5 Modos de Operação

Existem dois principais modos de operação de fluxo para processos de separação por membranas, filtração frontal ou convencional e filtração de fluxo cruzado ou tangencial. Na filtração frontal, a alimentação escoia perpendicularmente à superfície da membrana enquanto que na de fluxo cruzado, a alimentação escoia de forma tangencial. Esses modos são apresentados na figura 8.

Figura 8 - Principais tipos de fluxo: frontal ou convencional (A) e cruzado ou tangencial (B)



Fonte: NAGY, 2019; adaptado por: autor

Na frontal, as substâncias retidas acabam se acumulando na superfície da membrana que de certa forma melhoram a eficiência de separação, porém a camada de torta pode aumentar a queda de pressão, prejudicando o processo de filtração. Sua principal desvantagem, então, é a incrustação da membrana e polarização da concentração. Na filtração de fluxo cruzado, a alimentação flui tangencialmente à superfície da membrana, mesmo sentido também do retido, enquanto que o fluxo do permeado é transferido para o outro lado da membrana, sendo muito menos suscetível à incrustação (NAGY, 2019).

3.5.6 Eficiência da membrana

A eficiência ou desempenho de uma certa membrana é definida por dois parâmetros: a capacidade seletiva e o fluxo (DE SOUZA, 2019).

3.5.6.1 Fluxo

O fluxo de permeado (J_p) é estabelecido como o volume que flui através da membrana por unidade de área e de tempo, o que pode ser resumido por vazão de permeado (Q_p) por área de membrana (A_m). Sua unidade de medida geralmente é representada por $L h^{-1} m^{-2}$. Para fluxo mássico é representado por $Kg h^{-1} m^{-2}$ (GIACOBBO, 2015).

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m} \quad (\text{Eq. 01})$$

Considerando que a membrana seja inerte ao solvente e que não sofra alteração pela ação da pressão, o fluxo de permeado de um solvente puro é diretamente proporcional à pressão transmembrana (PTM) para os PSM's que utilizam o gradiente de pressão como força motriz. A PTM é definida como a média entre a pressão na alimentação e no retido menos a pressão na corrente de permeado. Quando a água pura é usada como solvente, é chamado de permeabilidade hidráulica (L_p) (GIACOBBO, 2015).

$$L_p = \frac{J_p}{PTM} \quad (\text{Eq. 02})$$

À pressão constante, o fluxo de permeado de um solvente puro não se altera com o tempo. No entanto, a membrana pode sofrer alterações como deformação mecânica, interações físico-químicas com o solvente ou presença de impurezas no solvente, acarretando na diminuição do fluxo com o tempo. Quando essa diminuição do fluxo ocorrer apenas por deformação mecânica, é associado ao fenômeno de compactação, a qual é relacionada ao valor da pressão aplicada e às características estruturais da membrana.

3.5.6.2 Capacidade Seletiva

A capacidade seletiva da membrana é definida por dois fatores: a retenção ou o fator de separação. No caso de misturas contendo um solvente (principalmente água) e um soluto, ela é expressa em termos do coeficiente de rejeição (retenção) desse soluto, e para misturas de líquidos orgânicos e misturas de gases, a seletividade é expressa em termos de separação (BERTOTTO et al., 2018; HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006). O coeficiente de rejeição (R) é estabelecido por uma relação entre a concentração da substância na alimentação (C_0) e sua concentração no permeado (C_p) (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (\text{Eq. 03})$$

Quando $R=0$ significa que o soluto e solvente permeiam livremente a membrana e quando $R=1$, que o soluto é completamente retido, o que equivale a 100% de rejeição.

A rejeição é uma maneira de classificação e geralmente, as membranas de NF e OR são classificadas em termos de rejeição à cloreto de sódio ou outros sais. Como as membranas de OR são muito usadas para dessalinização de água, a rejeição ao cloreto de sódio se torna importante na produção de água para consumo humano (SMITH, 2012).

3.5.7 Compactação das Membranas

Quando as membranas são submetidas à pressão, os polímeros são rearranjados, alterando sua estrutura de modo que aumenta a resistência da membrana e reduz a porosidade e o fluxo. Quando o motivo da redução do fluxo do solvente puro é unicamente atribuído à deformação mecânica, o fenômeno é denominado de compactação. Nos PSM's que utilizam o gradiente de pressão como força motriz é inevitável o fenômeno da compactação. Diante disso, a fim de se evitar os efeitos da pressão sobre a membrana em experimentos posteriores, são feitos ensaios de compactação aplicando-se uma PTM de cerca de 20 a 30% superior à

pressão de trabalho, em que se circula água até atingir um fluxo constante de permeado, o que demora em torno de 2 a 3 horas (GIACOBBO, 2015).

3.5.8 Principais fatores que afetam o desempenho de uma membrana

Durante um processo real de separação por membranas, o desempenho da mesma pode alterar muito e, frequentemente, o fluxo diminui com o tempo, o que é atribuído ao fenômeno da polarização da concentração e ao *fouling* (incrustação da membrana) (KOH, ASHOKKUMAR e KENTISH, 2012).

3.5.8.1 Polarização por Concentração (CP)

É um fenômeno que ocorre pelo acúmulo de soluto que foi rejeitado pela membrana próximo à sua superfície (SILVA e SCHEER, 2011). Como a membrana é seletiva ou parcialmente seletiva, sempre haverá uma maior concentração de soluto retido, o que gera uma camada polarizada devido a essa região ser mais concentrada que o seio da solução de alimentação. Isso faz com que haja um movimento difusivo dos componentes no sentido de retornar ao seio da solução, resultando em um perfil de concentração que é inerente a qualquer processo de transporte seletivo (BARROS FILHO, 2015). Esse fenômeno causa um aumento na resistência à transferência de massa do solvente através da membrana e conseqüentemente uma redução no fluxo de permeado (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006), mas é um processo reversível. A permeabilidade é restaurada ao cessar a operação e realizar o processo de limpeza (BARROS FILHO, 2015).

3.5.8.2 *Fouling*

É um fenômeno que corresponde ao entupimento das membranas por deposição e acúmulo de sólidos sobre a superfície ou dentro da estrutura da membrana. O *fouling* está muito relacionado com as propriedades da solução de alimentação (pH, concentração, interações dos elementos e força iônica), às propriedades da membrana (carga, hidrofobicidade, tamanho e distribuição de tamanho de poro, porosidade, rugosidade) e às condições operacionais (pressão transmembrana, temperatura e fluxo). Geralmente, um pré-tratamento da solução a ser tratada é necessário para diminuir a tendência de incrustação da membrana (FANE et al, 2011).

Como o fluxo de permeado é impulsionado essencialmente pela pressão, um aumento da mesma acarreta em um aumento de incrustação na superfície da membrana, a pressão também influencia na porosidade da camada de incrustação, que quando mais compacta diminui a quantidade de água que chega na superfície da membrana, aumentando a taxa de incrustação. Em relação à hidrofobicidade, membranas hidrofóbicas atraem mais incrustações orgânicas, quando comparadas com as hidrofílicas. Uma concentração mais alta na corrente de alimentação também afeta a incrustação pois aumenta a disponibilidade de incrustantes para deposição. A força iônica e o pH da água influenciam nas propriedades da membrana e dos incrustantes afetando as interações entre os mesmos, normalmente um pH baixo e uma força iônica alta provocam aumento do acúmulo de incrustações (SONG e TAY, 2011).

Ao contrário da concentração por polarização, o *fouling* é um processo total ou parcialmente irreversível (CHEN et al., 2011). De uma maneira geral, uma redução de fluxo reversível é devida à CP, enquanto que se essa redução for irreversível é devida à incrustação (SINGH, 2015). A principal consequência é o aumento dos custos de operação devido ao aumento do consumo de energia (para se obter o mesmo fluxo, um aumento da pressão transmembrana é necessária), mão de obra adicional para manutenção, limpeza química e diminuição da vida útil da membrana (PEÑA et al., 2012).

A limpeza, feita com o objetivo de recuperar a permeabilidade, geralmente é realizada quando se atinge alguma das condições abaixo (SONG e TAY, 2011):

- Decréscimo de 10% na produção de água em condições de operação constante;
- Aumento de 10% na pressão de acionamento para que continue a mesma produção em temperatura constante;
- Aumento de 15 a 20% no diferencial de pressão entre as correntes de alimentação e rejeição.

Segundo SONG e TAY (2011), estudos realizados em uma planta de OR no Oriente Médio indicam que os custos associados à inibição de incrustação e produtos químicos de limpeza correspondem em torno de 5 a 20% do custo total e um pré-tratamento varia de 10 a 25%. Em casos da incrustação não ser controlada e a limpeza não for efetiva, a membrana é, então, substituída.

O *fouling* pode ser provocado por sólidos orgânicos (incrustação orgânica), sólidos inorgânicos (*scaling*), deposição de partículas ou por micro-organismos (*biofouling*), podendo ocorrer mais de um tipo, simultaneamente (CHEN et al., 2011).

- **Incrustação Orgânica**

É representada pela fixação de materiais como óleos emulsificados, proteínas e matéria orgânica natural (MON) na superfície da membrana e ocorre mais em sistemas utilizados para tratar efluente industrial (METCALF e EDDY, 2016). A matéria orgânica natural (MON), a qual é uma mistura heterogênea de diversas macromoléculas orgânicas da degradação e decomposição de organismos vivos, é o incrustante orgânico mais comum. Esse tipo de incrustação é influenciado pela afinidade com a membrana, peso molecular e funcionalidade. Grupos funcionais com carga negativa em polietrólitos orgânicos tendem ser repelidos pelas superfícies de membranas carregadas negativamente. Como a maioria das membranas são fabricadas com polímeros hidrofóbicos, MON na alimentação tende a ser adsorvidas nas superfícies da membrana (SONG e TAY, 2011).

- **Scaling**

É causado por precipitação dos sais de metal que estão dissolvidos na solução de alimentação. Como a água livre de sais é removida no permeado, a concentração de íons da solução de alimentação aumenta até que em algum momento o ponto de solubilidade é excedido e, então, o sal precipita na superfície da membrana como

incrustações. É formado pela deposição de ferro, sílica, alumínio, cálcio, fósforo e sulfato (CHEN et al, 2011). Os sais mais comuns encontrados nesse tipo de incrustação são: carbonato de cálcio, sulfato de bário, complexos de sílica, sulfato de cálcio, sulfato de estrôncio, fluoreto de cálcio (METCALF e EDDY, 2016; ANTONY et al., 2011).

A precipitação de sais na superfície da membrana é mais comum em PSM's de NF e OR por apresentarem altas rejeições de sais (até 99%), ocasionando no aumento da concentração de sais no concentrado e conseqüentemente na superfície da membrana (BARROS FILHO, 2015).

- Deposição de partículas

A incrustação por deposição de partículas é composta por partículas suspensas de todos os tipos. Coloides orgânicos e inorgânicos, silte, argilas, óleos emulsificados, sílica e óxidos metálicos são considerados na categoria de material particulado, sendo a sílica a mais problemática, podendo ser encontrada na sua forma reativa, coloidal e particulada (METCALF e EDDY, 2016). Segundo SONG e TAY (2011) as partículas coloidais são as principais incrustações que ocorrem com todos os tipos de PSM, elas são onipresentes em águas naturais.

Três mecanismos podem ser observados nesse tipo de incrustação: o estreitamento do poro, a obstrução do poro e a compactação da camada de polarização por concentração com formação de gel ou torta. A obstrução e estreitamento do poro acontecem, quando as substâncias na alimentação possuem um tamanho próximo ou menor ao tamanho do poro da membrana, ocasionando a prisão das partículas no seu interior (obstrução) ou a adesão das partículas nas paredes internas dos mesmos (estreitamento), resultando na diminuição do seu tamanho (METCALF e EDDY, 2016). A tendência de bloqueio dos poros é maior nos processos de MF e UF por possuírem tamanho de poros maiores e conseqüentemente permitirem que mais substâncias penetrem e se depositem nos mesmos (CHEN et al, 2011). A formação do gel ou torta é resultante da compactação da camada de polarização por concentração, que está associada ao acúmulo de solutos retidos próximo à superfície da membrana. Caso não haja a remoção desses solutos da superfície da membrana, eles continuam a se acumular e formam a torta, que conseqüentemente diminui o fluxo de permeado. Se a pressão hidráulica é aumentada, a torta é compactada e então, gera uma queda de fluxo mais severa,

podendo ocasionar na perda da membrana, principalmente nos processos de NF e OR (METCALF e EDDY, 2016).

- *Biofouling*

É provocado pela adesão de microrganismo e crescimento de biofilme na superfície da membrana e pode diminuir consideravelmente a vida útil da membrana. Além das consequências da incrustação como a redução do fluxo de permeado e aumento da pressão transmembrana, também pode gerar a degradação química do material da membrana (CHEN et al, 2011).

Segundo Fane et al (2009), há muito tempo é considerado o tipo de incrustação das mais problemáticas em processos de OR. Mesmo utilizando microfiltração como um pré-tratamento para remover 99,9 a 99,99% das bactérias, a bioincrustação não é eliminada em OR, pois são necessárias algumas poucas colônias iniciais na superfície da membrana para gerar um biofilme maduro.

A adsorção de macromoléculas na superfície da membrana é a primeira etapa para a formação do biofilme, na qual é auxiliada pelo processo de polarização por concentração. Essas macromoléculas são capazes de mascarar as propriedades da superfície da membrana e assim favorecer a fixação de microorganismos na mesma. Assim que aderidas, as bactérias se multiplicam e se proliferam formando microcolônias, as quais excretam substâncias poliméricas extracelulares (EPS), colonizando áreas de superfície livre e gerando um biofilme maduro. O EPS disponibiliza locais de sorção para água, partículas, solutos orgânicos e inorgânicos, podendo incitar outros tipos de incrustação (FANE et al, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram usadas, neste estudo, duas membranas comerciais de nanofiltração NF90 (com *molecular weight cut-off* – MWCO – limite de retenção de 200-400 Da) e NF270 (com MWCO 300 Da); e uma membrana comercial de osmose reversa BW30 (com MWCO ~ 100 Da), todas de material polimérico adquiridas da Dow Filmtec.

A pesquisa foi realizada em 2 etapas. Na primeira etapa, foram realizados processos de separação com as membranas a fim de se avaliar a rejeição a fluoreto e na segunda etapa foram feitas análises das membranas com o objetivo de avaliar mudanças superficiais, alterações químicas da membrana, bem como composição de possíveis depósitos.

4.1 Preparo de soluções aquosas

- Solução de NaOH com aproximadamente pH 9,0 utilizada para a lavagem das membranas virgens.
- Solução de NaCl e Na₂SO₄ com solução de alimentação de 2 g L⁻¹ utilizadas separadamente para testes de rejeição a sais.
- Solução aquosa sintética de 5 L preparada com concentração baseada na água do aquífero guarani (BRIÃO et al, 2014), a qual foi usada para ensaios de permeação.

4.2 Água de poço

Uma parte dos experimentos foram realizados com água de poço, o qual foi usado para ensaios de permeação. O poço de onde foi coletada a água está localizado próximo ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no Campus do Vale na cidade de Porto Alegre, sua localização está mostrada a seguir nas figuras 9 e 10. A água é coletada a uma profundidade de 40 metros.

Figura 9 - Localização do poço



Fonte: ROMERO, 2020; adaptado por: autor

Figura 10 - Poço em que foi realizada a coleta da água



Fonte: o autor

Para cada ensaio de permeação foi usado 5 L. Os ensaios foram feitos com a água de poço pré-filtrada com filtro 0,45 μm sem ou com adição de 10 mg L^{-1} de fluoreto de sódio.

4.3 Sistema de nanofiltração e osmose reversa

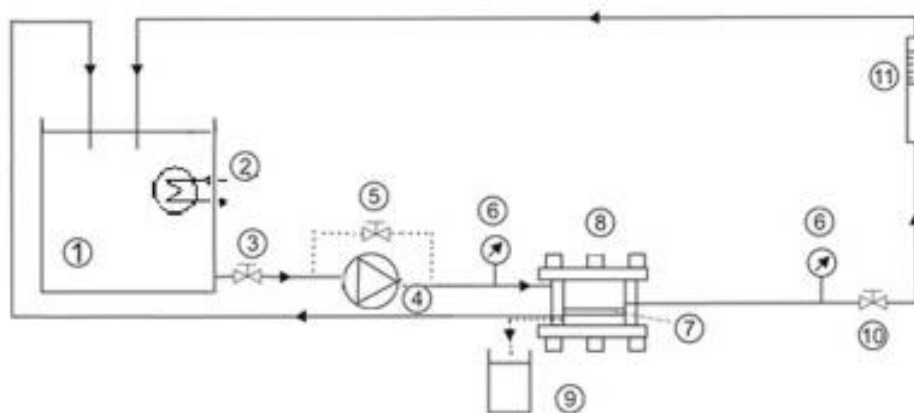
As figuras 11, 12 e 13 apresentam o sistema de nanofiltração e osmose reversa em escala de bancada que foi utilizado para os experimentos e uma imagem representativa das células de permeação utilizadas, respectivamente.

Figura 11 - Sistema de nanofiltração e osmose reversa



Fonte: o autor

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de nanofiltração e osmose reversa de bancada. (1) tanque de alimentação, (2) serpentina, (3) válvula, (4) bomba de diafragma, (5) válvula de *by-pass*, (6) manômetros, (7) membrana, (8) célula de permeação, (9) amostra de permeado, (10) válvula reguladora de pressão, (11) rotâmetro



Fonte: GIACOBBO, 2015

Figura 13 - Células de permeação



Fonte: o autor

Seguindo a metodologia de Giacobbo (2015), o sistema utilizado em escala de bancada é composto por um tanque de alimentação em PVC com capacidade de 6 L; uma bomba de diafragma (Hydra Cell); um amortecedor de pulsação (Blacoh) para minimizar os pulsos de pressão e vazão; 2 manômetros (Ayio) de 0-40 bar colocados na entrada e na saída do conjunto das 4 células de membranas; 4 módulos de membranas de placas planas; um rotâmetro com capacidade de trabalho de 0,5 a 6,5 L.min⁻¹ (Aplitech), instalado no final da linha da corrente de retido; e uma válvula (Hoke) para regular a pressão. A temperatura da alimentação de 25 °C foi mantida constante por um trocador de calor e monitorada por um termômetro imerso na solução de alimentação. A instalação foi operada com apenas uma configuração de módulos de membranas, placas planas.

O sistema foi utilizado com as 4 células de permeação. Na figura 13 pode-se observar que o sistema é composto por 2 células de membranas na frente e duas atrás, em que se colocou nas duas células da frente as membranas NF270 e NF90 e nas duas atrás, duas membranas BW30. O sistema utilizado foi sempre o mesmo, quando havia necessidade de troca das membranas, apenas era trocado.

4.4 Caracterização das membranas

Anteriormente à realização dos ensaios de filtração por membranas, as membranas virgens (sem uso) foram cortadas em pedaços circulares com uma área superficial de membranas de 14,5 cm² e montadas em suas respectivas instalações. As membranas foram lavadas com circulação de solução de NaOH com pH em torno

de 9,0 a 30 °C, durante 30 minutos para remover soluções de armazenamento e, em seguida, foram lavadas através da circulação de água destilada até o pH ficar próximo à neutralidade.

Cada membrana foi, primeiramente, compactada com o objetivo de prevenir possíveis efeitos da pressão de experimentos posteriores sobre a estrutura da membrana. A compactação foi feita através da recirculação de água deionizada com pressão constante, a 25 °C por 3h. Posteriormente, as membranas foram caracterizadas em termos de permeabilidade hidráulica (L_p) e rejeição a sais (R).

Para a determinação da L_p foi utilizada água deionizada, a 25°C, a uma vazão de alimentação de 3,3 L min⁻¹, coletando uma pequena amostra de permeado em um tempo cronometrado em cada PTM (5, 10, 15 e 20 bar). O fluxo de permeado mássico foi calculado pela eq. (1) (p. 34) e um gráfico do fluxo de permeado vs pressão transmembrana foi gerado, em que a permeabilidade hidráulica foi determinada pela inclinação da reta. Foi adotado um tempo de estabilização de 30 minutos, esse tempo é necessário para as condições do sistema (pressão transmembrana, temperatura, vazão de circulação da alimentação e concentrações nas correntes de permeado e retido) estabilizarem.

Em termos de coeficientes de rejeição, utilizou-se soluções aquosas binárias de sais (NaCl e Na₂SO₄) de referência com solução de alimentação de 2g L⁻¹. A determinação da concentração de sais foi realizada através de curvas de calibração – concentração do sal vs condutividade. O coeficiente de rejeição (R) foi definido pela eq. 3 (p. 35). Entre um ensaio e outro, as membranas foram lavadas através da circulação de água deionizada.

4.5 Ensaio de permeação

Os ensaios com a água de poço e com a solução aquosa sintética preparada conforme a água do aquífero guarani foram realizados em duplicata, a 25°C. Foi utilizada primeiramente uma vazão de 3,3 L min⁻¹ e pressão transmembrana de 20, 15, 10 e 5 bar e depois uma vazão de 1,7 L min⁻¹ com as mesmas pressões transmembrana.

Os experimentos foram realizados em recirculação total, em que as correntes de permeado e retido foram recirculadas para o tanque de alimentação, a fim de avaliar a variação dos fluxos de permeação e dos coeficientes de rejeição de soluto com pressão transmembrana e vazão de alimentação. O volume inicial da solução de alimentação para todos os ensaios foi de 5 L e o tempo de estabilização de 30 minutos. Duas amostras da alimentação foram coletadas, uma no início e outra no fim do processo da filtração, e a concentração da alimentação foi considerada como sendo a média entre elas.

Foram coletadas amostras de permeado em cada pressão transmembrana analisada em frascos secos e previamente pesados, marcando o tempo com o auxílio de um cronômetro. Os frascos contendo as amostras foram levados para pesagem e logo após, para os testes analíticos. O fluxo mássico foi calculado através da equação (4):

$$J_p = \frac{\rho_f - \rho_i}{t \times A_m} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que J_p é o fluxo de permeado em $\text{Kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$, ρ_f e ρ_i são as massas dos frascos com e sem permeado, respectivamente, em Kg, t é o tempo de coleta do permeado em h e A_m é a área útil da membrana em m^2 . Para a pesagem, foram utilizadas duas balanças analíticas, uma da marca Marte modelo AY220 com capacidade máxima de 220g e precisão de 0,0001g e uma outra de mesma precisão e com capacidade máxima de 210g da marca OHAUS e modelo PA214CPAY220.

Os volumes de permeados coletados foram os mínimos possíveis necessários para realizar as análises e para determinar a massa de permeado, com o objetivo de minimizar a interferência do volume de amostra retirado em relação ao volume total do sistema.

Após os experimentos sempre foram feitas sucessivas limpezas das membranas com vários flushes de água deionizada e recirculando água deionizada também. Foram feitas lavagens com solução de NaOH com pH 9,0 durante 30 min a 25°C , somente quando necessário. A limpeza foi realizada até que se atingisse pelo menos 90% do valor da L_p inicial após a compactação.

4.6 Metodologia analítica

As membranas foram caracterizadas antes e após os ensaios de tratamento da água. A caracterização foi feita por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão em energia para avaliar as mudanças superficiais e alterações químicas da membrana, bem como composição de possíveis depósitos, espectrometria por fluorescência de raios-X também para avaliar a composição dos possíveis depósitos e análise térmica para avaliação de modificações na membrana.

A eficiência do tratamento foi avaliada através de análise química da solução por cromatografia iônica e carbono orgânico total (COT). Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP) foi realizado para identificar elementos presentes na solução de alimentação. Foram também determinados pH, condutividade e turbidez.

Os equipamentos utilizados foram:

- TGA: equipamento Shimadzu TGA-50. As medidas foram feitas sob fluxo de nitrogênio, faixa de temperatura ambiente a 1000°C e taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹.
- MEV-EDS: Imagens de MEV e análises de EDS foram realizadas no LAPOL/PPGE3M/UFRGS em um equipamento Phenom World ProX da marca Thermo Fisher Scientific, utilizando tensões de aceleração 15 kV e uma magnificação de 1000x. A análise realizada no Centro Tecnológico do Exército no Rio de Janeiro foi no equipamento MEV ZEISS EVO10 detector EDS (sistema de micro análise IXRF EDS 2008), utilizando tensões de 15 kV e uma magnificação de 2500x.
- pH: Foi determinado pelo método potenciométrico utilizando pHmetro DM-22 da marca Digimed, periodicamente calibrado. Os resultados são expressos a 25°C.
- Condutividade: Foi determinada diretamente pelo condutímetro modelo mCA-150, periodicamente calibrado. Os resultados são expressos em S cm⁻¹ a 25°C.
- Turbidez: Foi analisada por turbidimetria utilizando um turbidímetro plus microprocessado da marca Alfakit. Também foi periodicamente calibrado. Os resultados são expressos em NTU.

- COT: as análises foram realizadas pelo equipamento TOC-L CPH Shimadzu, utilizando-se método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC), o qual analisa o carbono orgânico não volátil presente em uma amostra.
- Análise elementar: Foi utilizado o equipamento ICP da marca Agilent Technologies modelo 5110 e as análises foram realizadas no modo radial.
- Cromatografia iônica: Foram utilizados dois cromatógrafos. Um, equipamento DIONEX ICS 3000 acoplado a um detector de condutividade e um cromatógrafo da marca Metrohm™. No equipamento DIONEX a separação dos cátions foi realizada com a coluna IonPac® AS23 2 x 250 mm e a dos ânions com a coluna IonPac® Cs12A 2 x 250mm. O eluente utilizado para a detecção dos cátions é uma solução de 11 mmol L⁻¹ de H₂SO₄ e dos ânions consiste em uma mistura de 4,5 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 0,8 mmol L⁻¹ de NaHCO₃. O outro cromatógrafo é da marca Metrohm™ modelo Compact IC plus® com coluna analítica para análise de ânions Metrosep A supp5® e para a análise dos cátions, Metrosep C 4 – 150/4.0. O eluente utilizado para detecção dos ânions foi uma solução de 3,2 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ e 1,0 mmol L⁻¹ de NaHCO₃ e para os cátions, 1,7 mmol L⁻¹ de ácido nítrico e 0,7 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico, com modo de eluição isocrática e com vazão de 1,0 mL min⁻¹. O limite de detecção para o fluoreto é de 0,02 mg L.
- FRX: as análises foram realizadas utilizando o equipamento da Thermo Scientific modelo Niton XI3t, tensão do tubo de 50 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da solução aquosa sintética

A tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas da solução sintética que foi preparada baseada na água do aquífero Guarani (BRIÃO, 2014), a qual foi utilizada para ensaios de permeação.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da solução aquosa sintética preparada

pH	≈ 8,3
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	≈ 1075
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$)	3,1
Na^+ (mg L^{-1})	174,4
NO_3^- (mg L^{-1})	1,3
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	284,3
F^- (mg L^{-1})	1,3
Cl^- (mg L^{-1})	70,7
Ca^{+2} (mg L^{-1})	25,9
K^+ (mg L^{-1})	10
Mg^{+2} (mg L^{-1})	14
HCO_3^- (mg L^{-1})	68,3

Fonte: o autor

5.2 Caracterização da água de poço

As propriedades físico-químicas obtidas através da medição de pH, condutividade, turbidez, análise química elementar, análise por cromatografia iônica e análise de carbono orgânico total da água de poço estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da água de poço

pH	8,3
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	198,9
Turbidez (NTU)	11,5
COT (mg L^{-1})	2,2
F ⁻ (mg L^{-1})	3,5
Cl ⁻ (mg L^{-1})	9,9
Br ⁻ (mg L^{-1})	0,4
NO ₂ ⁻ (mg L^{-1})	0,3
NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	0,2
SO ₄ ⁻² (mg L^{-1})	2,8
Na ⁺ (mg L^{-1})	11,0
NH ₄ ⁺ (mg L^{-1})	0,7
K ⁺ (mg L^{-1})	0,9
Mg ⁺² (mg L^{-1})	4,4
B (mg L^{-1})	0,09
Ba (mg L^{-1})	0,03
Bi (mg L^{-1})	0,42
Ca (mg L^{-1})	15,26
Li (mg L^{-1})	0,17
Mn (mg L^{-1})	1,95

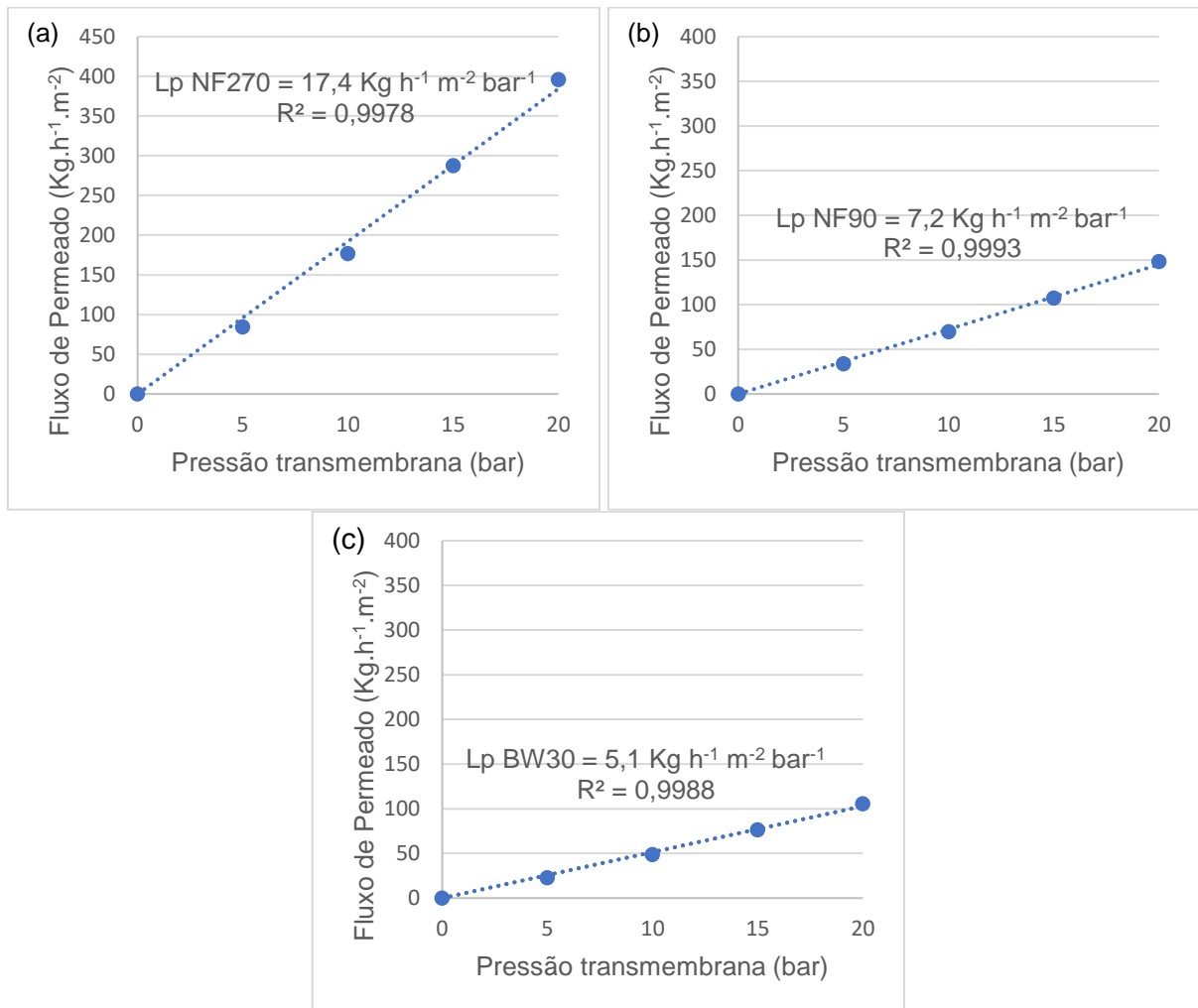
Fonte: o autor

É importante salientar que a água deste poço possui concentração de fluoretos acima do valor máximo estabelecido pelo Ministério da Saúde (2021) para água potável ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$).

5.3 Caracterização das membranas

Após a compactação das membranas foram determinadas as respectivas permeabilidades hidráulicas através da recirculação de água deionizada, medindo o fluxo de permeado em pressões entre 20 bar e 5 bar, a 25°C. Portanto, como mostra a figura 14, as membranas NF270, NF90 e BW30 apresentaram permeabilidade hidráulicas em média de 17,4; 7,2 e 5,1; respectivamente.

Figura 14 - Permeabilidade hidráulica das membranas, variação do fluxo de permeado à água pura em função da pressão transmembrana a 25 °C. (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30



Fonte: o autor

A tabela 3 mostra os coeficientes de rejeição (R) aos sais de referência NaCl e Na₂SO₄ para os três tipos de membranas estudadas. Em geral, as membranas apresentaram características típicas de suas respectivas classes, mostram-se também de acordo aos resultados obtidos em outros estudos (DE SOUZA et al, 2018; AZAÏS, 2014; BACHER, 2019; DE PAULA, 2017).

Tabela 3 – Média dos coeficientes de rejeição para as três membranas estudadas

Membrana	R _{NaCl} (%)	R _{Na₂SO₄} (%)
NF270	52	97
NF90	86	98
BW30	93	98

Fonte: o autor

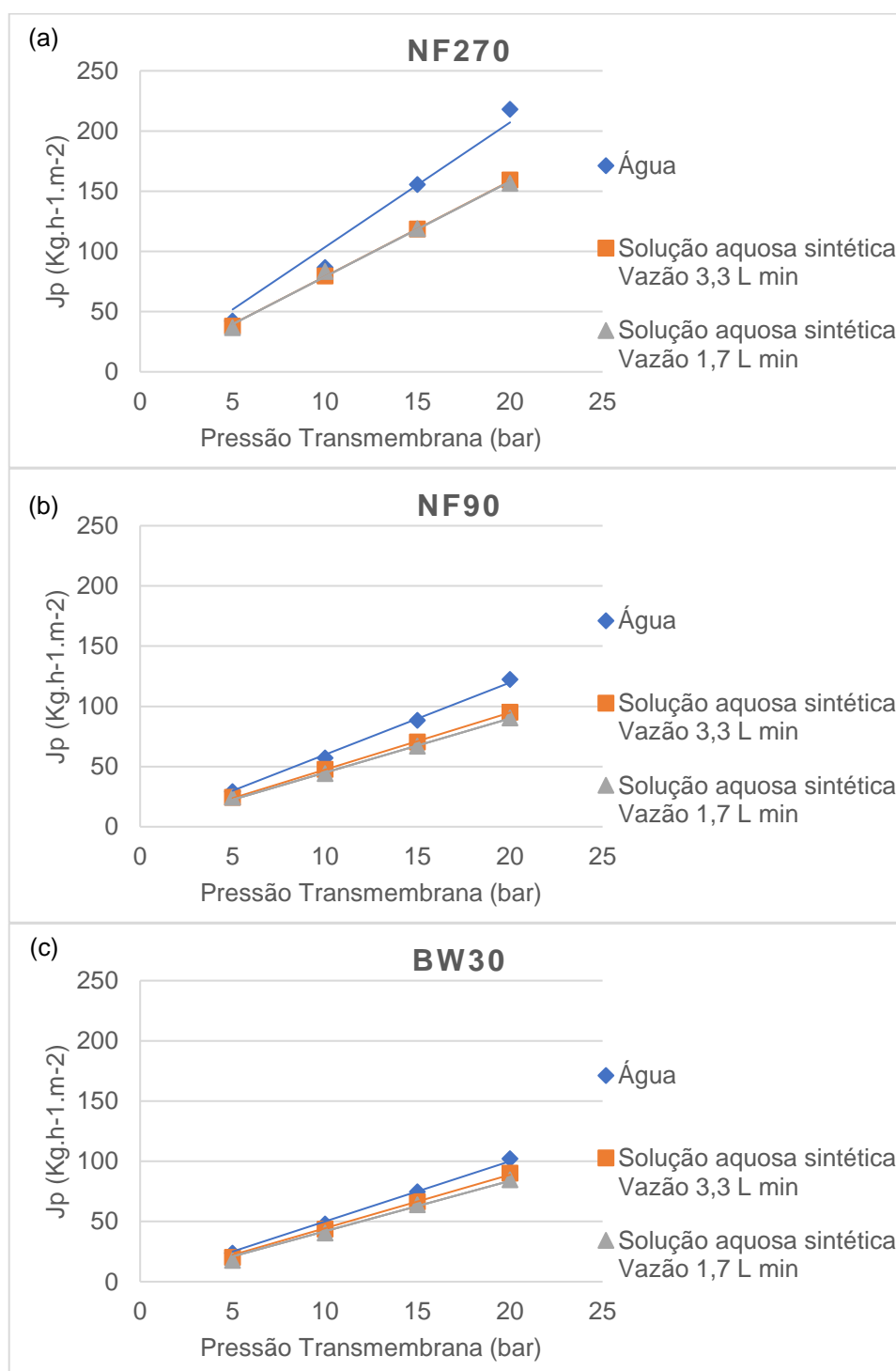
Segundo SHEN e SCHÄFER (2015) o peso molecular de corte e o raio dos poros são importantes pois indicam quais solutos podem ser retidos estericamente pela membrana. A rejeição de NaCl, por exemplo, geralmente diminui com o aumento do MCWO ou do raio do poro, como pode ser observado na tabela 3. Membranas que possuem maior MCWO/raio de poro apresentam menor rejeição a sal e maior permeabilidade à água e vice-versa, como também pode ser observado comparando-se os resultados encontrados na figura 14 com os resultados da tabela 3.

5.4 Resultados obtidos utilizando a solução aquosa sintética

5.4.1 Ensaio de permeação

Os ensaios de permeação foram realizados com a solução aquosa sintética como solução de alimentação que está caracterizada na tabela 1 (p. 49). É observado na figura 15 uma variação nos fluxos de permeado com a pressão transmembrana em relação a duas vazões diferentes.

Figura 15 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana em função de duas vazões diferentes. (a) Membrana NF270, (b) Membrana NF90 e (c) Membrana BW30



Fonte: o autor

A figura 15 mostra um aumento linear dos fluxos de permeação em função da pressão transmembrana para as membranas estudadas. Pode-se observar que o intervalo entre os fluxos de permeação para a água e a solução de alimentação tende

a ser mais pronunciado a pressões transmembrana mais altas, no entanto em relação às duas vazões definidas não se observa uma variância relevante.

5.4.2 Remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa

O desempenho das membranas de nanofiltração e osmose reversa foi avaliado através da medição da rejeição de fluoretos em função da vazão de alimentação e pressão transmembrana (20, 15, 10 e 5 bar). A tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4 - Coeficientes de rejeição (%) de fluoretos pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30)

	Vazão 3,3 L min ⁻¹				Vazão 1,7 L min ⁻¹			
	20 bar	15 bar	10 bar	5 bar	20 bar	15 bar	10 bar	5 bar
NF270*	79±2	82±1	80±1	71±2	78±2	78±2	73±1	69±1
NF90*	99±1	100±0	99±1	97±0	100±0	100±0	99±1	97±1
BW30**	97±0	93±4	95±2	95±1	95±0	95±1	93±2	93±2

* valores correspondentes à média e desvio padrão de duas análises.

** valores correspondentes à média e desvio padrão de quatro análises.

Fonte: o autor

As rejeições das três membranas foram superiores a 80%. Rejeições mais altas foram obtidas para as membranas NF90 e BW30.

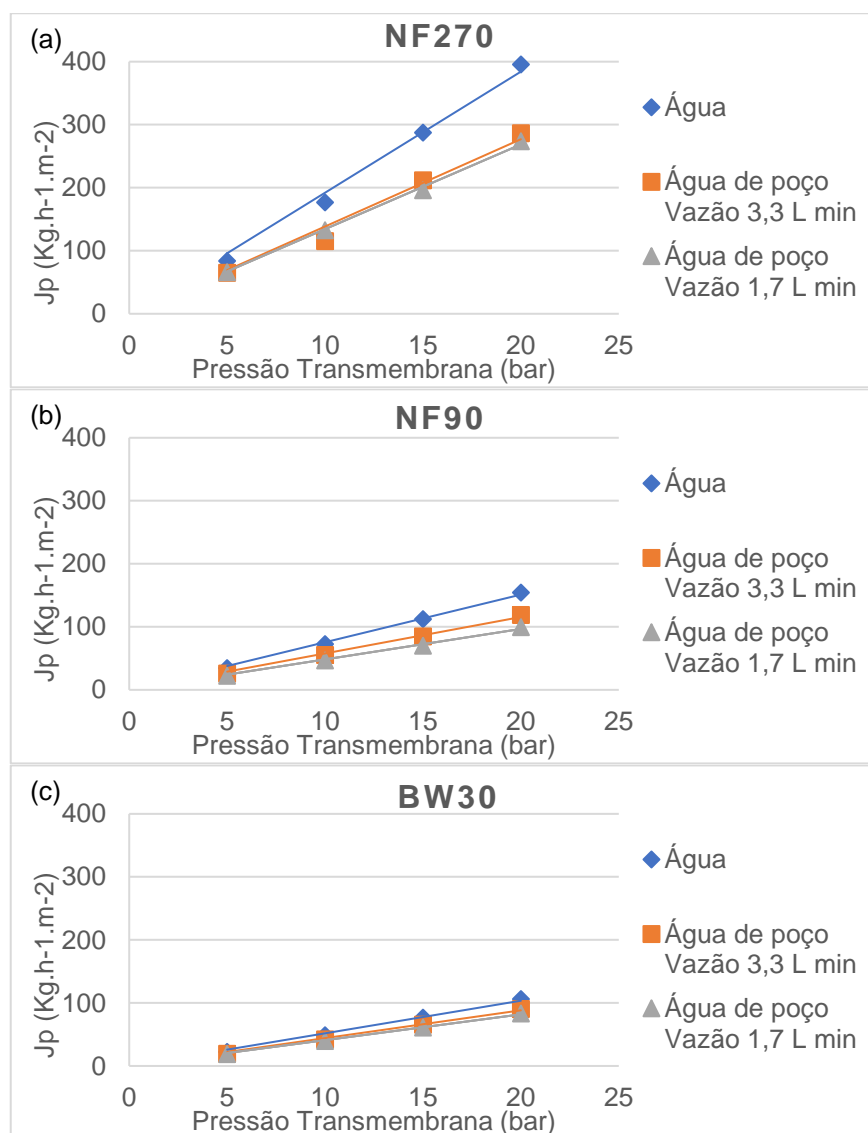
O resultado para a rejeição de fluoretos não foi influenciado de maneira significativa tanto pela faixa da pressão transmembrana estudada quanto pelas duas vazões aplicadas.

5.5 Resultados obtidos utilizando a água de poço

5.5.1 Ensaio de permeação

Os ensaios de permeação foram realizados com a água de poço como solução de alimentação que está caracterizada na tabela 2 (p. 50). É observado na figura 16 uma variação nos fluxos de permeado com a pressão transmembrana em relação a duas vazões diferentes.

Figura 16 - Fluxo de permeado em função da pressão transmembrana em função de duas vazões diferentes com água de poço como solução de alimentação. (a) Membrana NF270, (b) Membrana NF90 e (c) Membrana BW30



Fonte: o autor

Os resultados dos ensaios de permeação com água de poço foram semelhantes aos ensaios de permeação com a água sintética. Ambos os ensaios apresentaram:

- Aumento linear dos fluxos de permeação em função da pressão transmembrana para as membranas estudadas;
- Intervalo entre os fluxos de permeação para a água e a solução de alimentação tende a ser mais pronunciado a pressões transmembrana mais altas;
- Variância irrelevante em relação às duas vazões definidas.

Esses resultados gerados, tanto com os ensaios de permeação com a solução aquosa sintética quanto com a água de poço, estão de acordo com resultados encontrados na literatura (JADHAV et al., 2016; RAMDANI, 2018; HOINKIS et al., 2011; DAVEY et al, 2016). Como a força aplicada na superfície da membrana aumenta com o aumento da pressão, conseqüentemente aumenta a quantidade de volume de líquido que passa através da membrana (permeado), resultando um maior fluxo de permeado. Além disso, podemos observar que o fluxo gerado pela membrana NF270 é muito maior quando comparado com os fluxos das membranas NF90 e BW30, o que também foi observado por (JADHAV et al., 2016). Este comportamento pode ser explicado pelo tamanho de poro da membrana NF270 ser relativamente maior, permitindo que passe mais solução.

Após cada ensaio de permeação, eram feitos processos de limpeza das membranas a fim de se recuperar pelo menos 90% da permeabilidade hidráulica da membrana para poder prosseguir para o próximo ensaio. Primeiramente eram feitas sucessivas lavagens com água deionizada, com durações de 30 min, 1h e 2h, algumas a temperatura de 25°C, outras a 30°C e 35°C até recuperar a membrana. Caso a permeabilidade não fosse recuperada, era realizada lavagem com solução de NaOH com pH em torno de 9,5, temperatura de 25°C com duração de 30 min. Em algumas lavagens se observou que a lavagem com solução de NaOH não era eficiente, em alguns casos inclusive piorava as membranas. Depois disso foram feitas lavagens somente com água deionizada. Realizadas sucessivas lavagens e tentativas de

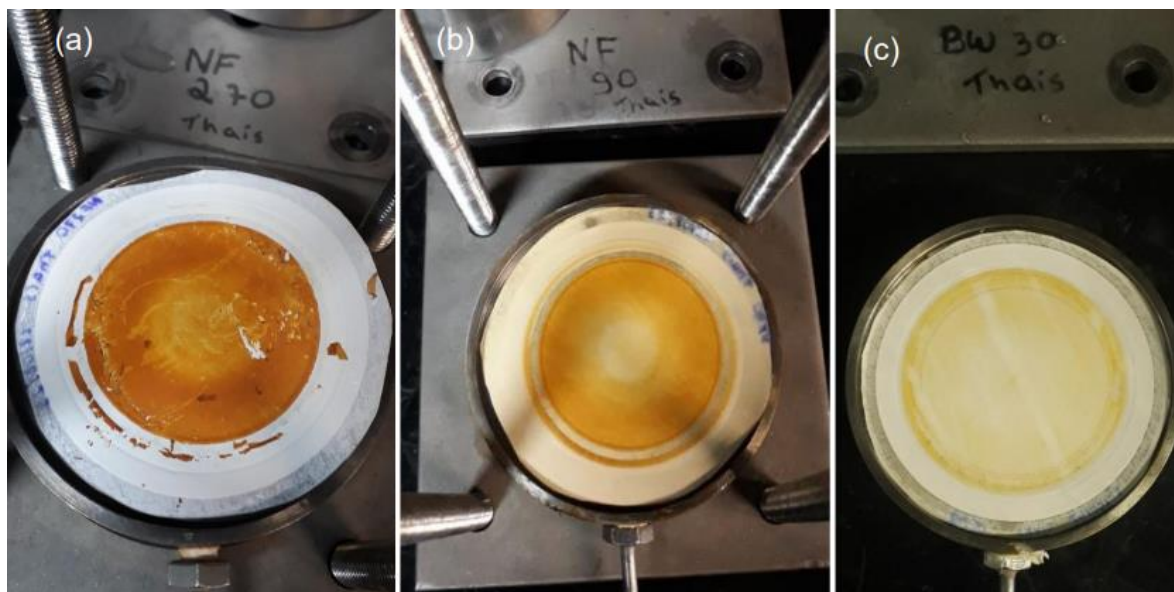
limpeza, caso não fosse possível a recuperação, as membranas eram retiradas para análise.

SOHRABI et al. (2011) e SONG et al. (2021) investigaram o efeito de alguns produtos químicos na recuperação de fluxo e remoção da resistência das membranas incrustadas. A limpeza ácida é adequada para remover sais precipitados, limpeza alcalina, para remover incrustantes orgânicos depositados na superfície da membrana, dodecil sulfato de sódio (SDS) e etileno diamino tetra acético (EDTA) também ajudam na remoção de matéria orgânica natural. Neste presente estudo, a análise da membrana, para descobrir o que poderia estar causando as incrustações, foi realizada após os ensaios de permeação, ficando difícil a escolha da limpeza mais adequada.

As membranas NF270 e NF90 apresentaram maior dificuldade de limpeza quando comparadas com a BW30, já não recuperavam nos seus primeiros ensaios, alguns no primeiro, outros no segundo, em nenhum caso foi possível realizar mais de dois ensaios com a mesma membrana. Devido a esse fato, não foram realizados ensaios de permeação com a água de poço bruta pré-filtrada com adição de 10 mg L⁻¹ com as membranas NF270 e NF90, somente com a membrana BW30. Em estudos de TU, CHIVAS e NGHIEM (2011), a incrustação da BW30 também foi menos severa em comparação com a NF270.

Foram feitas várias trocas de membranas, porém para a caracterização foram selecionadas aquelas que tiveram menor recuperação da permeabilidade hidráulica. As membranas que foram analisadas posteriormente apresentaram recuperação da permeabilidade hidráulica de 75%, 83% e 86% para as membranas NF270, NF90 e BW30, respectivamente. A figura 17 mostra as membranas que foram retiradas para as análises de caracterização posteriormente aos ensaios de permeação.

Figura 17 - Membranas usadas nos ensaios de permeação com a água de poço como solução de alimentação (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30



Fonte: o autor

Como pode-se observar se formou uma camada depositante sobre as membranas em análise, a qual foi removida com o auxílio de uma espátula para fazer análise de TGA, pois esse depósito que se formou está relacionado com os possíveis compostos que causaram o entupimento das membranas.

5.5.2 Remoção de fluoretos por nanofiltração e osmose reversa

O desempenho das membranas estudadas foi avaliado pela medição da rejeição de fluoretos em função da vazão de alimentação e pressão transmembrana (20, 15, 10 e 5 bar), em que se utilizou a água de poço como solução de alimentação. A rejeição foi avaliada com a água bruta pré filtrada sem e com adição de fluoreto (somente para a BW30). A tabela 5 mostra os resultados.

Tabela 5 - Coeficientes de rejeição (%) de fluoretos utilizando água de poço como solução de alimentação pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30)

Adição de 10 mg L ⁻¹ de fluoreto de sódio	Vazão (L m ⁻¹)	Pressão (bar)	NF270*	NF90*	BW30**
Sem adição	3,3	20	64±0	87±2	88±1
		15	64±0	85±1	88±1
		10	67±6	86±2	87±1
		5	64±6	84±2	86±1
	1,7	20	50±1	86±2	88±0
		15	52±0	87±0	88±1
		10	54±0	87±0	88±0
		5	52±1	85±1	86±1
Com adição	3,3	20	NR	NR	94±1
		15	NR	NR	94±0
		10	NR	NR	93±1
		5	NR	NR	89±0
	1,7	20	NR	NR	93±1
		15	NR	NR	93±1
		10	NR	NR	93±1
		5	NR	NR	90±1
NR = Ensaio não realizado					
* valores correspondentes à média e desvio padrão de duas análises.					
** valores correspondentes à média e desvio padrão de quatro análises.					

Fonte: o autor

Avaliando-se os resultados de rejeição de flúor obtidos com a solução aquosa sintética e com a água de poço, a rejeição para a água de poço é menor do que o esperado no estudo com a solução aquosa sintética para as três membranas estudadas. O mesmo foi observado por RAMDANI (2018), que realizou um estudo em que avaliou a rejeição de flúor utilizando uma membrana de nanofiltração NF90 para filtrar uma água sintética e uma água subterrânea e também observou uma rejeição ligeiramente menor no caso da água subterrânea de Robbah (91%) em comparação com o estudo da solução sintética (97%).

Os resultados obtidos para a rejeição de flúor foram coerentes com outros trabalhos (PONTIÉ et al, 2008; VALENTUKEVICIENE et al, 2019; SHEN et al, 2015).

Embora ambas as membranas NF270 e NF90 sejam membranas de nanofiltração, a NF270 é considerada mais “solta” e a NF90 mais “apertada”, permitindo que os pequenos íons de flúor passem com menor restrição pelos poros maiores da NF270 e sejam mais significativamente retidos pela NF90.

Da mesma forma que para os resultados de rejeições utilizando a solução aquosa sintética, os resultados para a rejeição de fluoretos utilizando a água de poço também não sofreram influência significativa com relação à faixa da pressão transmembrana estudada nas duas vazões aplicadas. Os resultados também foram pouco afetados pelo valor da vazão, em particular para as membranas NF90 e BW30, que apresentaram os maiores coeficiente de rejeição. Segundo LHASSANI et al (2001) a retenção de íons por nanofiltração ocorre por convecção ou por solubilização-difusão. Por convecção, os íons são transportados em função do coeficiente de transferência e são influenciados por parâmetros físicos (pressão, taxa de conversão); e, por difusão, é em função das energias de solvatação e do coeficiente de partição, sendo influenciado por parâmetros químicos (concentração, pH). A retenção por osmose reversa é influenciada apenas por parâmetros químicos. Devido a isso, a rejeição de flúor praticamente não sofre alteração pela pressão pois a permeabilidade desse íon se dá principalmente por difusão.

Comparando-se as três membranas utilizadas, as membranas NF90 e BW30 obtiveram praticamente os mesmos resultados, porém a limpeza da NF90 foi mais difícil quando comparada com a BW30.

5.5.3 Remoção de matéria orgânica por nanofiltração e osmose reversa

A tabela 6 mostra os resultados de rejeição de matéria orgânica pelas três membranas estudadas.

Tabela 6 - Coeficientes de rejeição (%) de matéria orgânica pelas membranas de nanofiltração (NF270 e NF90) e osmose reversa (BW30)

Vazão (L min ⁻¹)	Pressão (bar)	NF270	NF90	BW30
3,3	20	29	13	25
	15	19	13	41
	10	29	28	45
	5	19	33	45
1,7	20	51	61	60
	15	48	55	65
	10	49	55	73
	5	43	58	49

Fonte: o autor

Diferentemente da rejeição de fluoretos, a pressão e a vazão tiveram influência significativa na rejeição de matéria orgânica. Uma vazão de 1,7 L min⁻¹ apresentou melhores resultados, assim como a membrana BW30 teve rejeições maiores quando comparada com as membranas de nanofiltração em estudo.

5.5.4 Análise MEV-EDS

Foram feitas análises da membrana virgem e das membranas usadas para a filtração. Nas membranas usadas, analisaram-se pontos sobre aquelas impurezas com morfologia diferente da membrana em si. As imagens foram feitas a uma magnificação de 1000x e tensão de 15kV.

Entende-se por membrana virgem, aquela que não foi usada em ensaios de permeação ou caracterização. As membranas usadas são aquelas que passaram pelos ensaios de caracterização e ensaios de permeação e que, por algum motivo,

entupiram (a permeabilidade não foi restaurada, não atingiu pelo menos 90% do valor da L_p inicial entre um ensaio e outro) e não foi possível continuar com os ensaios.

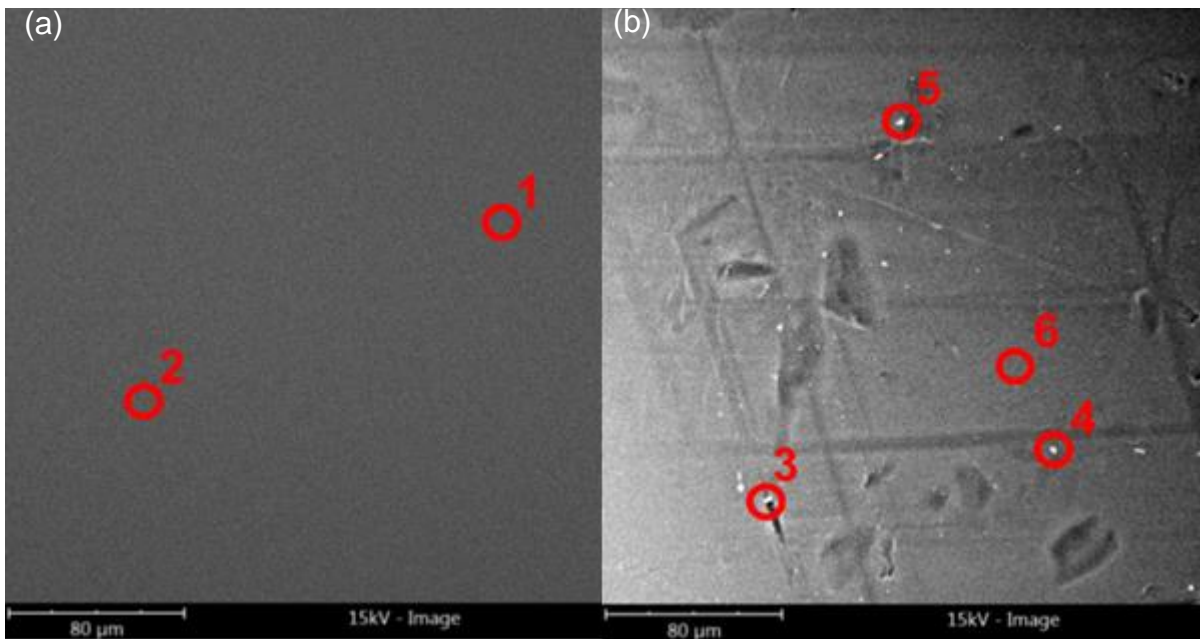
As tabelas 7, 8, 9 e 10 representam os resultados quantitativos que foram gerados, porém são apenas um informativo, incluídos como uma referência, pois os números devem ser avaliados criticamente devido ao fato do resultado ser gerado automaticamente de uma interpretação também automática do equipamento, que pode apresentar falhas, como é possível verificar que tem erros de não identificar alguns elementos, assim como também de uma atribuição equivocada. Essas medidas são fundamentalmente para uma análise qualitativa, de quais elementos são identificados, mais provavelmente associados a compostos que provocam a incrustação das membranas. Uma interpretação mais adequada dos espectros gerados foi realizada e discutida.

Como em nenhuma amostra se obteve valores de picos acima de 8 keV, o espectro foi cortado com o intuito de obter uma melhor visualização. A unidade dos valores dos espectros é em keV.

Segundo o fabricante DUPONT (2022), as membranas estudadas são compostas de um filme fino que se compõe de três camadas: uma tela de suporte de poliéster, uma camada intermediária de polissulfona microporosa e uma camada de barreira ultrafina de poliamida na superfície superior, em que cada camada é adaptada para requisitos específicos. Portanto, a presença de elementos como C, N, O e S, eventualmente identificados na análise, não pode ser considerada, pois esses elementos fazem parte da composição da membrana.

As figuras 18, 21 e 24 são micrografias das membranas virgens (figuras 18 (a), 21 (a) e 24 (a)) e das membranas incrustadas após ter sido realizada a limpeza (figuras 18 (b), 21 (b) e 24 (b)). Nas figuras 19, 20, 22, 23, 25, 26 e 28 são apresentados os espectros gerados para cada um dos pontos analisados em cada membrana virgem e usada.

Figura 18 - Imagem de MEV da membrana NF270 (a) virgem, sem uso e (b) com uso



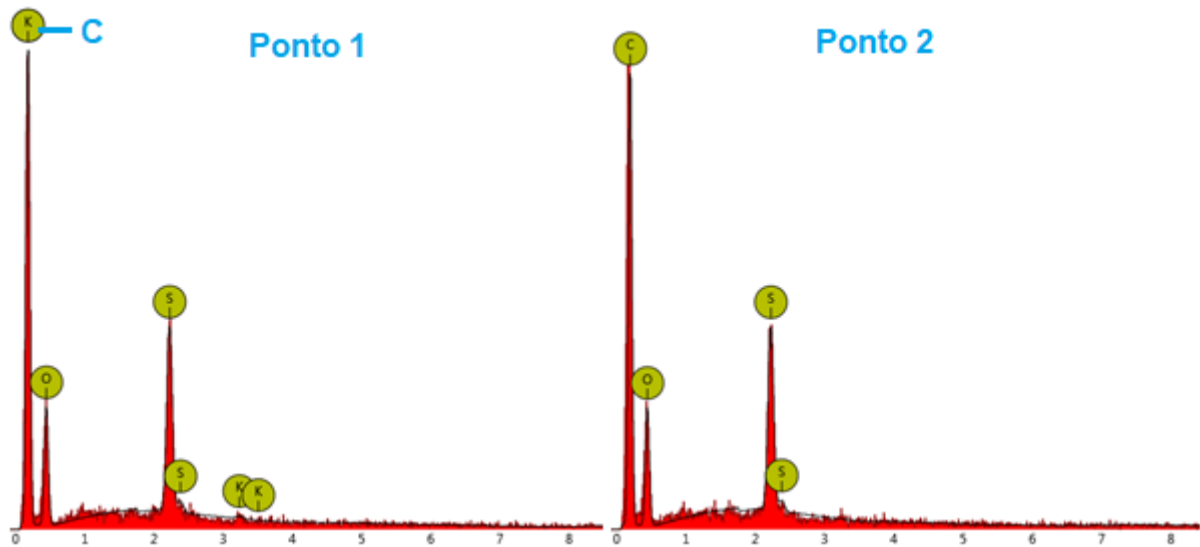
Fonte: o autor

Tabela 7 – Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 18

NF270						
Elemento	Concentração em massa (%)					
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
O	64,9	26,3	44,3	28,9	61,2	20,8
S	34,3	5,9	3,0	5,4	22,4	6,2
K	0,8	-	-	-	1,3	-
C	-	67,8	42,1	63,0	-	73,0
Si	-	-	-	0,7	5,7	-
Br	-	-	-	2,0	9,5	-
Ca	-	-	10,6	-	-	-

Fonte: o autor

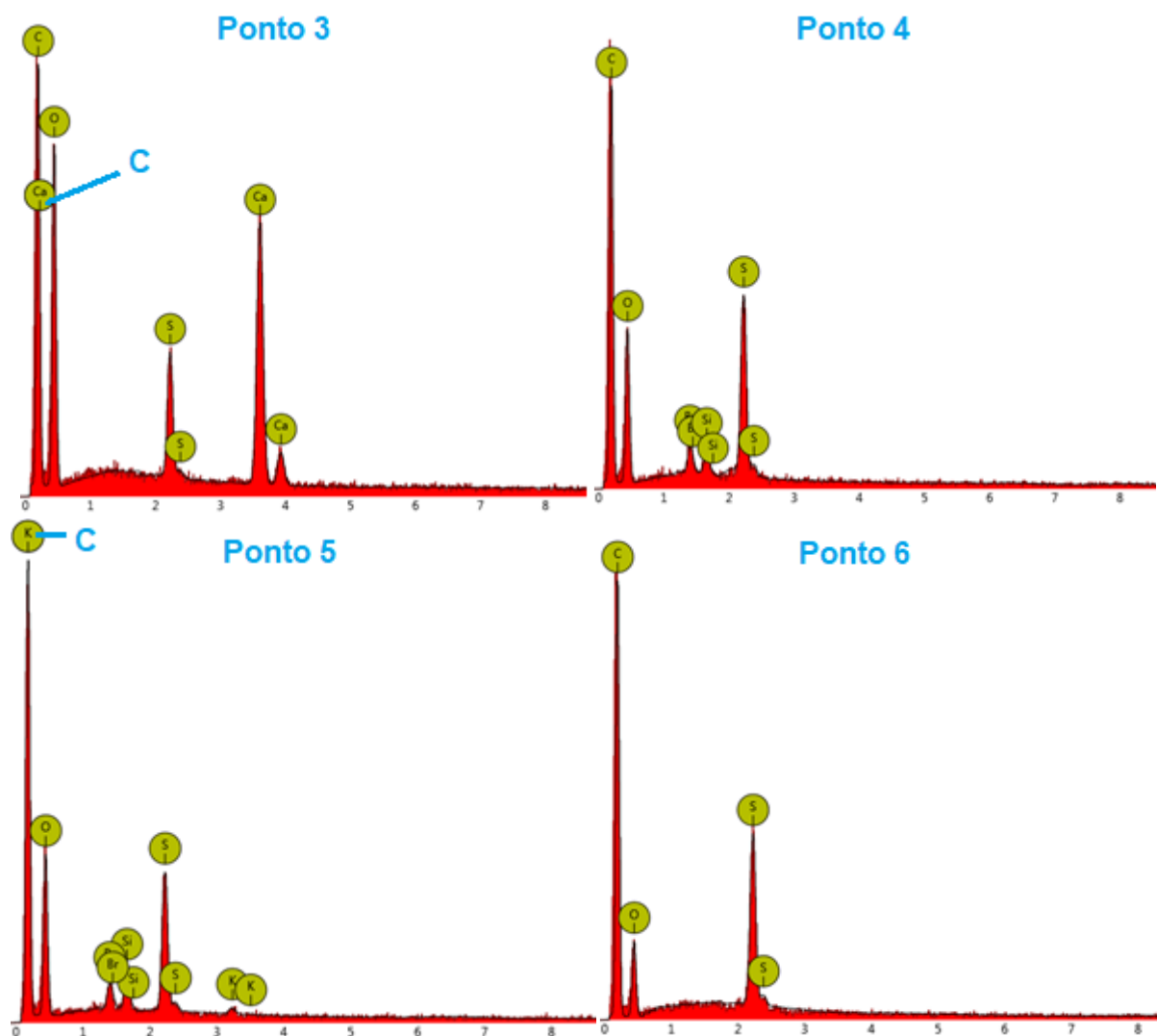
Figura 19 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF270 virgem



Fonte: o autor

No espectro do ponto 1 da membrana NF270 virgem, o primeiro pico, que foi associado ao potássio, certamente é um pico de carbono, como seria esperado, visto que é o principal constituinte da membrana. O pico representativo de carbono seria em 0,277 keV, como identificado pelo software em outras medidas como aquela no ponto 2. A indicação de potássio ocorreu porque esse elemento apresenta picos L em 0,293 e 0,269 keV e o software interpretou que variações no espectro, da ordem do ruído associado à medida, seriam associados às radiações $K\alpha$ e $K\beta$ do potássio, cujas energias são 3,3 e 3,6 keV, respectivamente. Nossa interpretação é que não existe evidência da presença de potássio a partir do espectro do ponto 1.

Figura 20 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF270 com uso

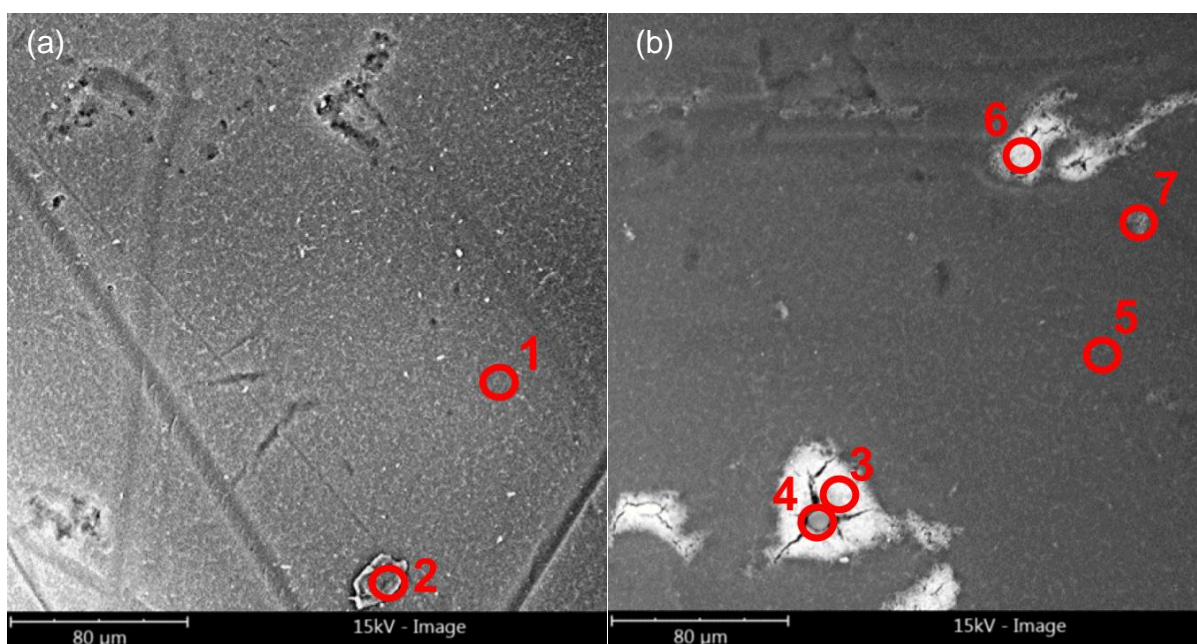


Fonte: o autor

No ponto 3, a indicação de uma radiação característica L do Ca é consequência da identificação dos picos associados às radiações $K\alpha$ e $K\beta$ desse elemento. No entanto, o pico intenso identificado em $\sim 0,28$ keV é claramente associado ao C do material da membrana, isso também ocorre para o espectro associado ao ponto 5, onde a indicação de potássio (K) tem a mesma origem equivocada, já observada para o caso da membrana virgem, de atribuição do pico a uma radiação característica L do potássio por ter sido identificado um pico $K\alpha$ de baixa intensidade nesse espectro. O ponto 6 apresenta um espectro típico do material da membrana, como seria esperado pela escolha do ponto de medida indicado na figura 18 (b).

Por outro lado, em função da resolução limitada do EDS, torna-se bastante difícil distinguir se os picos atribuídos ao Br seriam mesmo devido à presença de Br ou se poderiam ser associados à presença de Al, pois ambos apresentam energias muito próximas. Para o Br os picos seriam em torno de 1,48, 1,52 e 1,6 keV e para o Al, 1,49 e 1,56 keV. Porém, como na análise química elementar da água bruta não foi identificado Al, nossa interpretação é que esse pico deve ser associado ao Br.

Figura 21 -Imagem de MEV da membrana NF90 (a) virgem, sem uso e (b) com uso



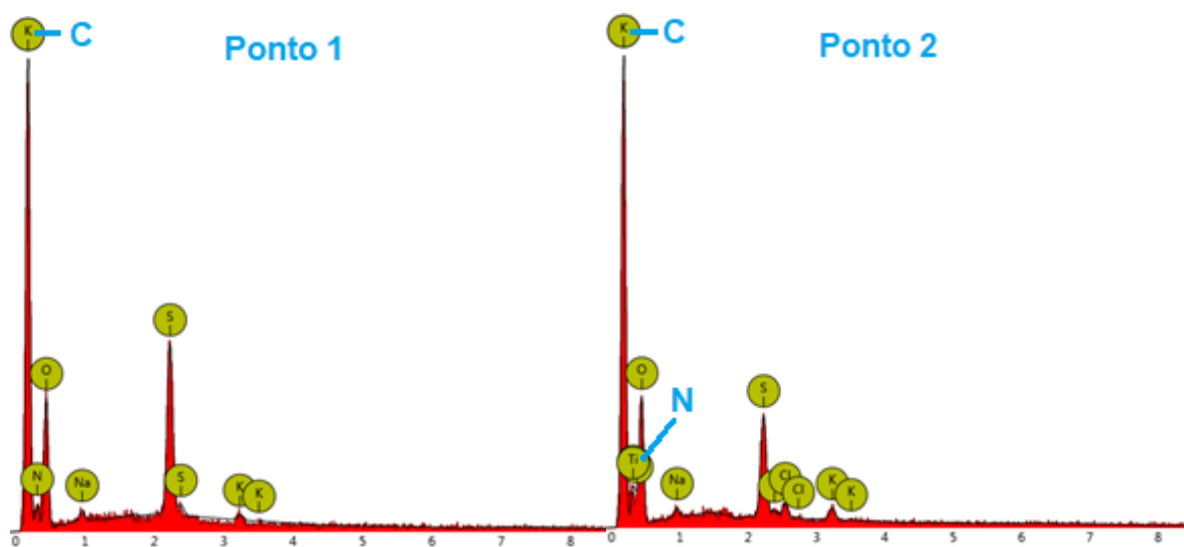
Fonte: o autor

Tabela 8 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 21

NF90							
Elemento	Concentração em massa (%)						
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
O	58,9	68,4	16,2	34,1	21,0	48,1	35,5
N	18,1	-	-	-	-	-	-
S	19,7	20,6	2,9	1,4	6,2	7,6	4,9
Cl	-	4,0	1,1	2,6	-	-	-
Na	2,3	3,4	-	1,6	-	-	-
K	0,9	3,7	2,5	2,8	-	1,1	-
C	-	-	38,9	55,2	72,8	-	52,1
Fe	-	-	32,9	2,1	-	36,4	6,2
Si	-	-	2,8	0,3	-	4,5	0,6
Br	-	-	1,5	-	-	2,4	0,5
P	-	-	1,3	-	-	-	0,2

Fonte: o autor

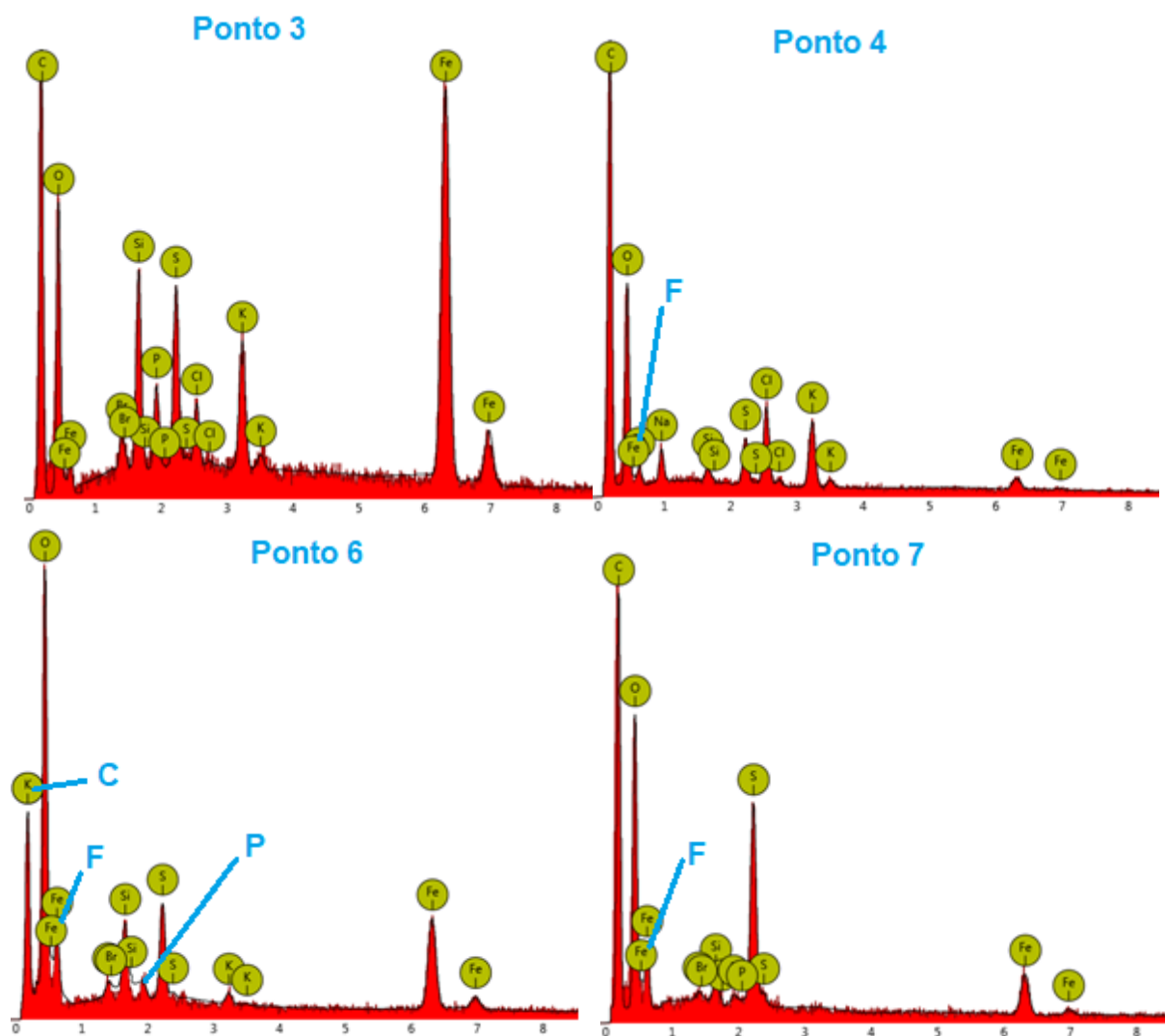
Figura 22 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF90 virgem



Fonte: o autor

Da mesma forma que na membrana NF270, o primeiro pico é claramente associado ao carbono e não ao potássio. No espectro do ponto 2, o pico indicado como Ti também é uma atribuição equivocada. Não há nenhuma indicação do pico $K\alpha$ do Ti em torno de 4,5 keV e uma análise mais cuidadosa da posição do pico indica que ele é mais adequadamente associado ao pico $K\alpha$ do N, cuja energia é de 0,387 keV. A presença de N é consistente com a análise de uma membrana virgem.

Figura 23 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana NF90 com uso



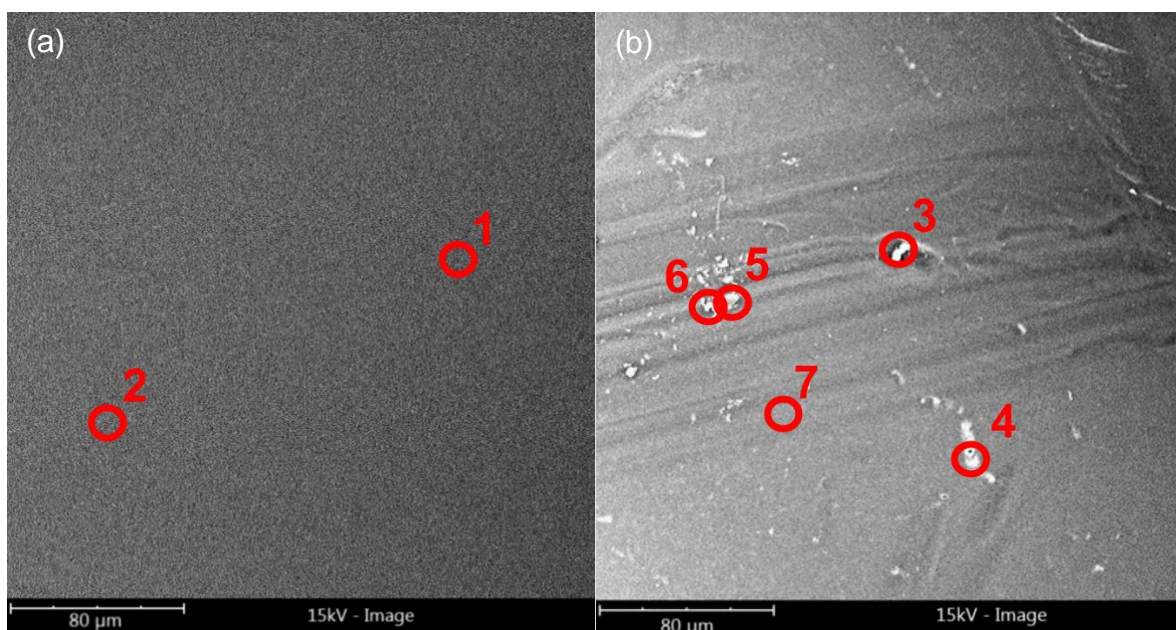
Fonte: o autor

Comparando-se o ponto 3 com o ponto 4, a intensidade dos picos de ferro em 6,4 e 7,0 keV diminui. Um decréscimo proporcional também deveria ser observado nos demais picos atribuídos ao mesmo elemento, o que não acontece. Portanto, isso indica que o pico de baixa energia, associado pelo software a uma radiação L de Fe, é mais adequadamente identificado como sendo associado à radiação $K\alpha$ do F, que apresenta energia em torno de 0,7 keV. Esse mesmo pico é observado nos espectros associados aos pontos 6 e 7, sendo também considerado como sendo associado ao F.

O ponto 5 é um ponto da membrana em si, por isso o espectro não foi considerado para caracterização da natureza da incrustação. O espectro do ponto 6

possui claramente um pico que não foi identificado pelo software, que foi atribuído ao P, coerente com o que foi identificado no espectro do ponto 3.

Figura 24 - Imagem de MEV da membrana BW30 (a) virgem, sem uso e (b) com uso



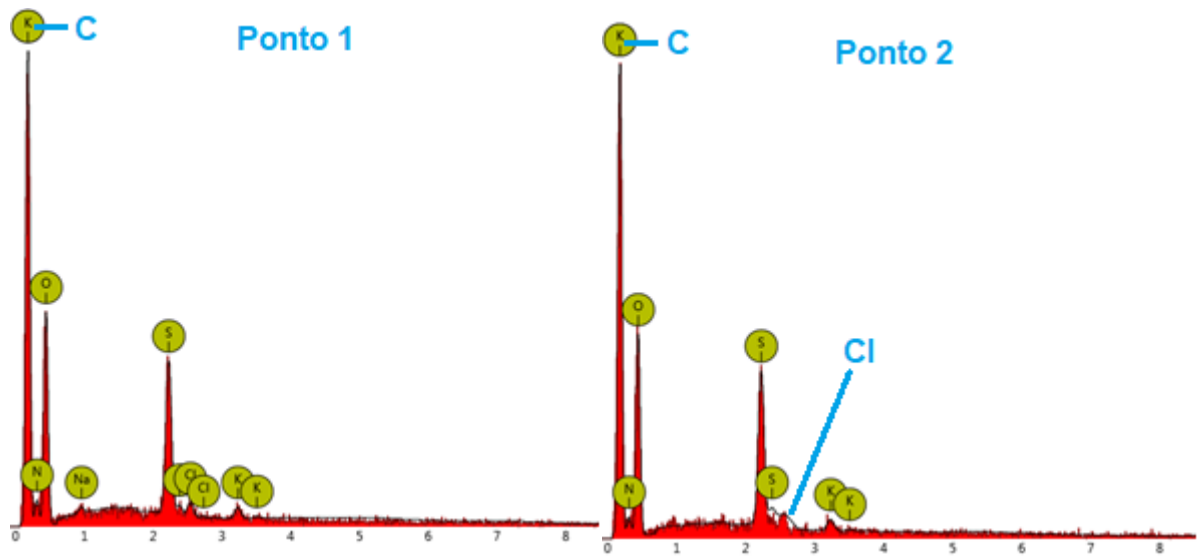
Fonte: o autor

Tabela 9 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 24

BW30							
Elemento	Concentração em massa (%)						
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
O	67,2	69,3	37,4	35,7	24,4	27,5	22,2
N	14,0	12,3	-	-	-	-	-
S	14,7	16,7	3,3	5,3	4,5	4,6	5,8
Cl	1,6	-	-	-	-	-	-
Na	1,0	-	-	-	-	-	-
K	1,6	1,8	-	-	-	-	-
C	-	-	41,4	53,1	71,1	61,9	72,0
Fe	-	-	13,6	5,1	-	5,4	-
Si	-	-	2,2	0,7	-	0,6	-
Br	-	-	1,5	-	-	-	-
P	-	-	0,6	0,1	-	-	-

Fonte: o autor

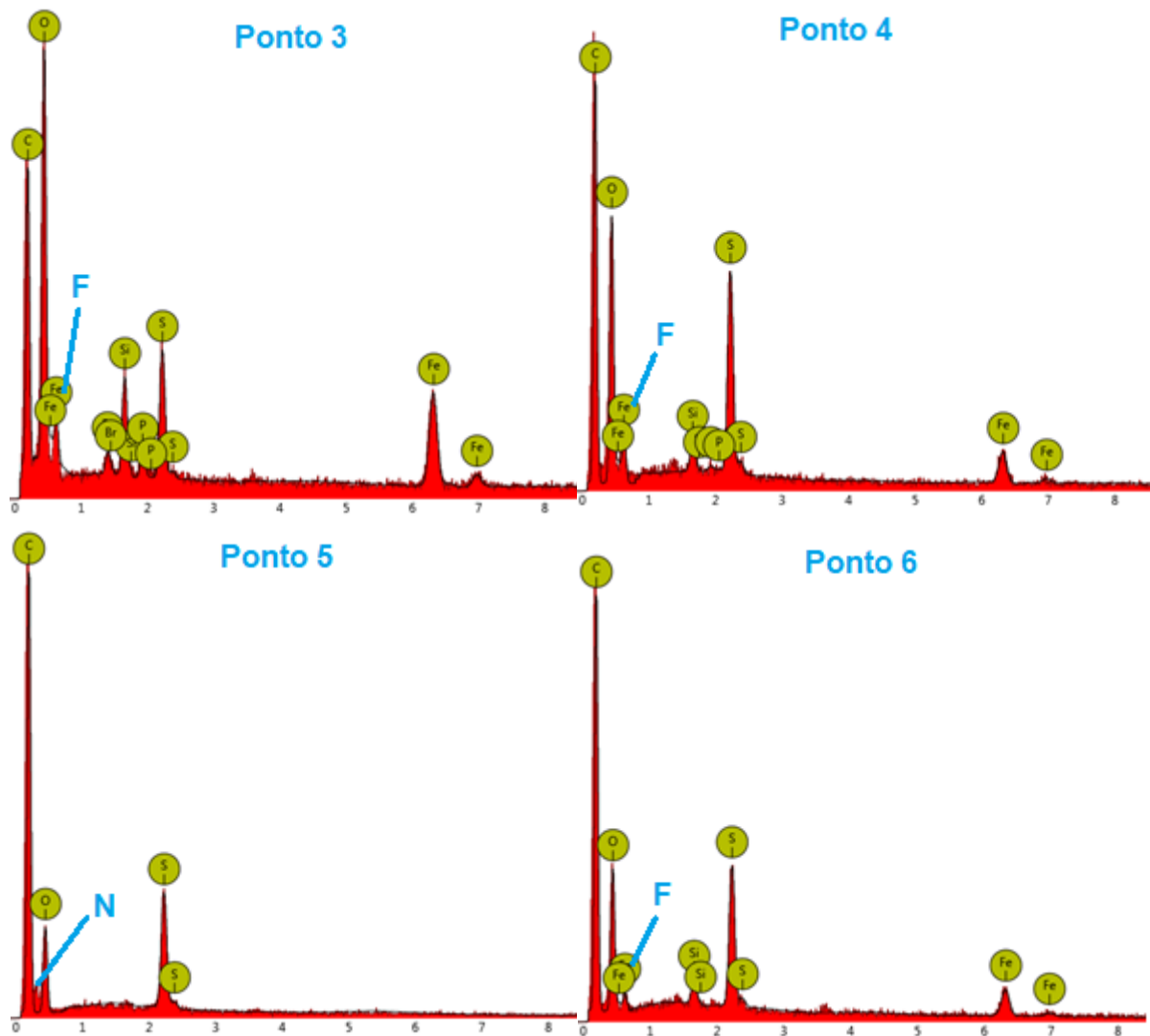
Figura 25 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana BW30 virgem



Fonte: o autor

Pode-se observar que no espectro do ponto 2 aparece um pico de cloro que não foi identificado, porém corresponde à mesma energia do pico atribuído ao cloro no espectro do ponto 1.

Figura 26 - Espectros gerados pela análise MEV-EDS para a membrana BW30 com uso



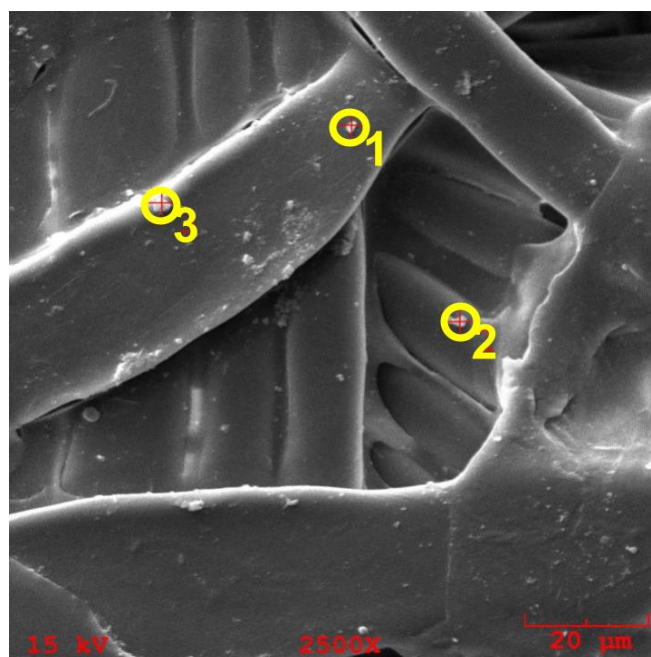
Fonte: o autor

As mesmas observações feitas para as membranas NF270 e NF90 se repetem para a BW30. No ponto 5 há um pico característico de N que não havia sido identificado e o espectro do ponto 7 não foi considerado para caracterização da natureza da incrustação por ser um ponto típico da membrana como pode ser observado na figura 24 (b).

A figura 27 abaixo representa uma análise que foi realizada no Centro Tecnológico do Exército no Rio de Janeiro com o intuito de se obter uma melhor condição de imagem que permitisse ter uma identificação mais precisa da morfologia dos precipitados. Foi feita análise de uma membrana NF90 que, logo após um ensaio de permeação, foi lavada sucessivas vezes com água deionizada sem sucesso de

recuperação. Posteriormente, foi feita uma tentativa de lavagem com solução HCl (pH~3, T=25°C, 30 min) e outra com solução de NaOH (pH~9,5, T=30°C, 30 min), ambas também sem sucesso. A membrana, então, foi retirada para análise. As imagens foram feitas a uma magnificação de 2500x e tensão de 15kV. As amostras foram recobertas com Au, portanto a presença do elemento Au é irrelevante.

Figura 27 - Imagem de MEV da membrana NF90



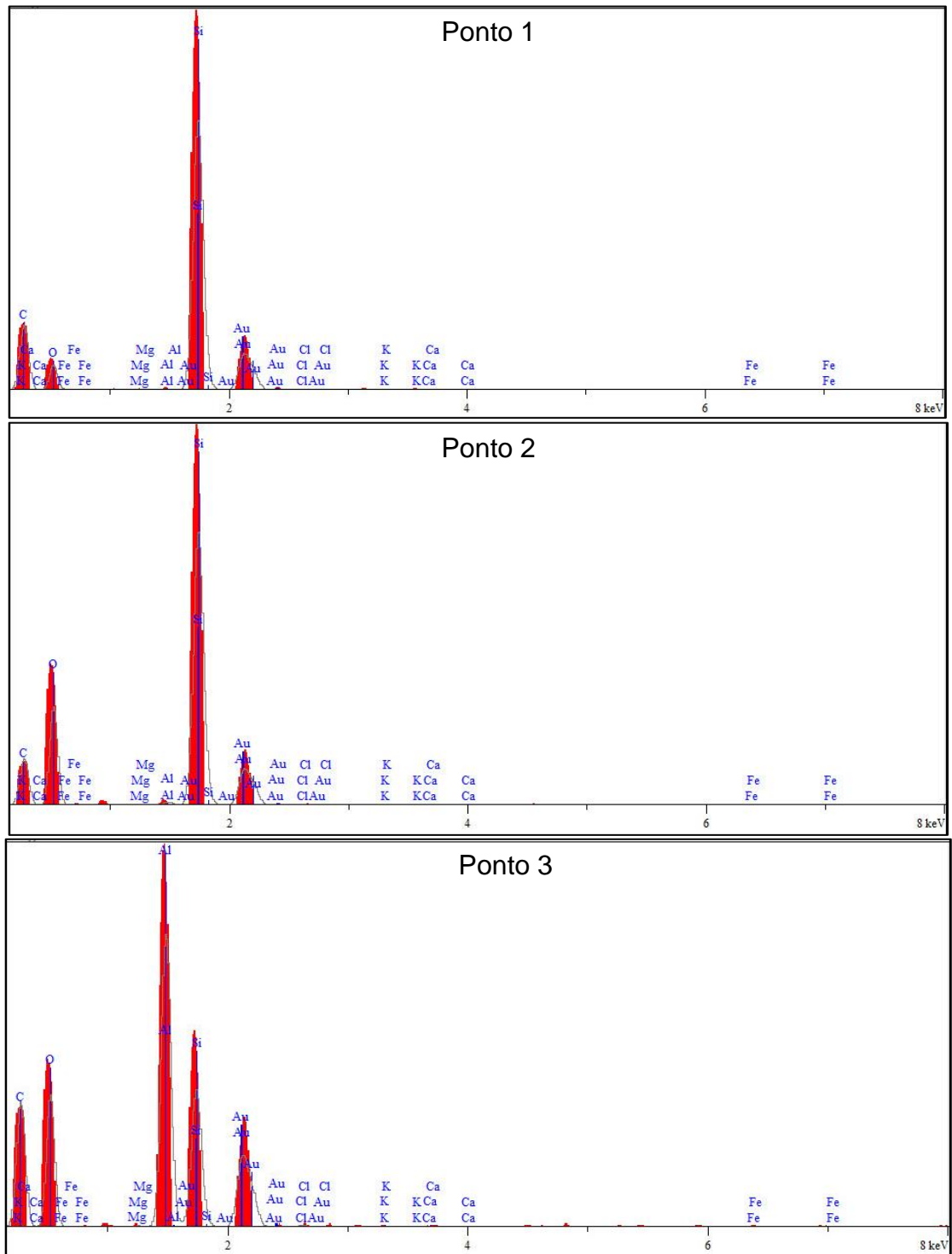
Fonte: o autor

Tabela 10 - Valores de concentração em massa (%) indicados pelo software do equipamento para os espectros referentes aos pontos da figura 27

NF90			
Elemento	Concentração em massa (%)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
O	14,77	37,32	30,9
Cl	0,02	0,08	0,16
K	0,12	-	0,07
C	52,06	32,17	40,02
Fe	-	-	0,21
Si	32,79	30,13	10,33
Ca	0,03	-	0,18
Al	0,13	0,3	18,05
Mg	0,08	-	0,08

Fonte: o autor

Figura 28 - Espectros referentes aos pontos da membrana NF90 da figura 27



Fonte: o autor

Considerando a relação sinal/ruído dos espectros obtidos, não podemos ter segurança da identificação dos elementos como cálcio, magnésio, ferro, cloro e potássio como foi atribuído. Também, novamente vamos considerar como Br o pico atribuído ao Al devido ao fato de não ter sido detectado Al na água de poço bruta.

Como pode-se observar nas imagens de MEV geradas, visualmente se vê manchas nas membranas incrustadas que não são vistas nas membranas virgens. É perceptível os vestígios de incrustantes presentes nas membranas.

Pode-se observar que houve um aparecimento de concentração de cálcio na membrana incrustada NF270 que pode representar um *scaling*, depósito inorgânico de cálcio. Silício é encontrado nas três membranas estudadas e ferro em duas delas, que também podem representar um *scaling*, visto que é formado principalmente pela deposição de ferro, sílica, alumínio, cálcio, fósforo e sulfato. Além disso, a água de poço apresentou um COT de 2,2 mg L⁻¹ podendo haver a possibilidade também de ter um depósito de matéria orgânica (*fouling*).

Podemos observar também que na membrana virgem os picos de oxigênio são praticamente de mesma intensidade para as três membranas. Porém, em alguns pontos, os picos de oxigênio são muito intensos o que podemos atribuir a uma proporção maior desse elemento e uma presença de oxigênio aumentada é consistente com precipitados inorgânicos que comumente contém oxigênio (como por exemplo, hidróxidos, óxidos, carbonatos e sulfatos).

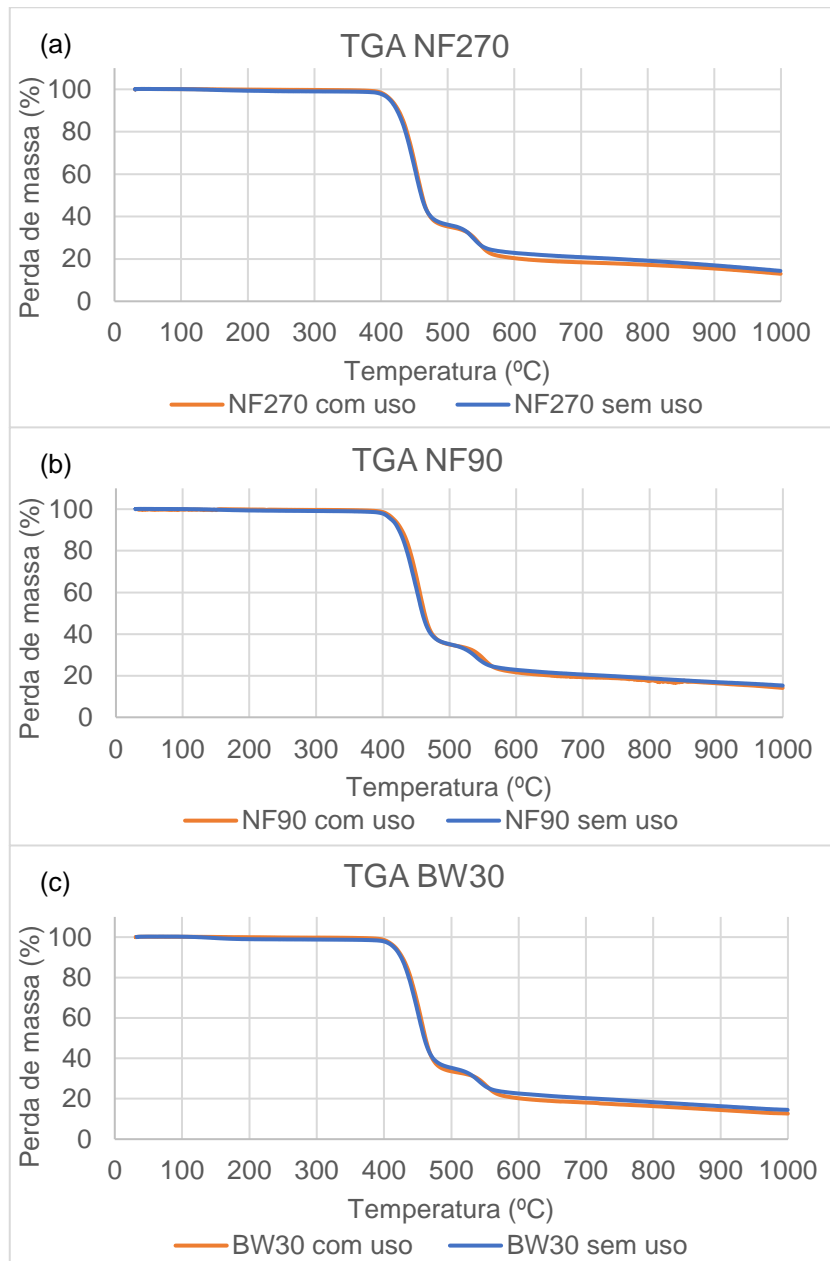
GORZALSKI, DONLEY e CORONELL (2017) trataram água dos aquíferos Hayne e Peedee utilizando membranas de nanofiltração e também detectaram silício, cálcio e ferro nas amostras incrustadas, da mesma forma que também observaram teores de oxigênio mais altos quando comparados com as membranas virgens. Nos estudos de ZHENG et al. (2018), os elementos Ca, Mg, Si, Al e Fe foram as principais incrustações inorgânicas em um processo de recuperação de água residual utilizando membrana de osmose reversa. SONG et al. (2021) também relatou elementos como cálcio, ferro, silício e outros na membrana de nanofiltração incrustada.

5.5.5 Análise TGA

Realizou-se análises de TGA para as membranas virgens, com uso (mas com o depósito removido) e na camada depositante removida e coletada. A figura 29 representa um comparativo das membranas com e sem uso de uma mesma membrana. Também foi feita a raspagem da camada que se depositou sobre a

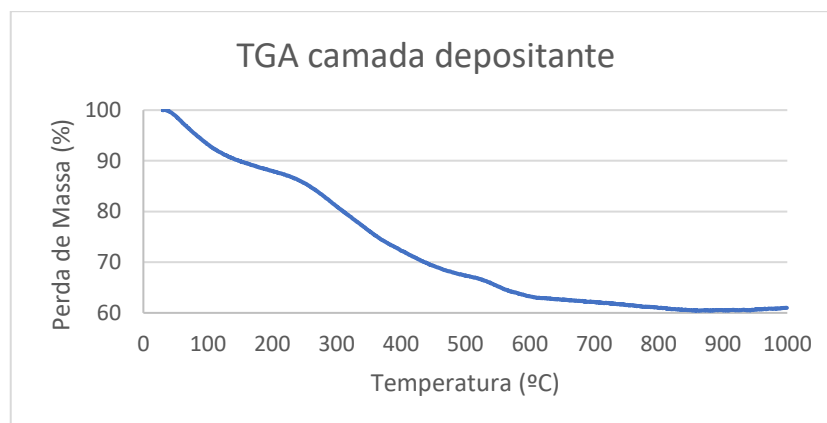
membrana como é mostrado na figura 17 (p. 58) e realizada a análise de TGA (figura 30).

Figura 29 - Curvas TGA para as membranas (a) NF270, (b) NF90 e (c) BW30



Fonte: o autor

Figura 30 - Curva TGA para a camada depositante sobre a membrana



Fonte: o autor

Segundo TAY, LIU e SUN (2003) o material de incrustação pode ser classificado como componentes “voláteis” e “não voláteis”. Os componentes de incrustação volátil são principalmente substâncias orgânicas, se decompõem na faixa de temperatura de 105°C a 500°C e acima de 500°C, perdem peso completamente. Os componentes de incrustação não volátil são substâncias inorgânicas e não perdem peso mesmo em altas temperaturas acima de 500°C.

Pode-se observar na figura 29 que não houve diferença nos resultados nas análises das membranas com e sem uso. Todas as amostras de membrana apresentaram dois picos de perda de massa que é atribuído à decomposição da matéria orgânica constituinte da mesma.

Segundo DE PAULA (2017), a camada de polissulfona começa a se decompor à 350°C, por volta de 450°C sua taxa de decomposição parece diminuir devido a perda de grupos sulfonas que são mais estáveis e é completamente decomposta a aproximadamente 550°C, ligeiramente inferior à camada de poliamida, que acontece a 580°C. A perda de massa no intervalo de 728°C a 860°C pode ser associado a um rearranjo das moléculas de carbono residuais após a degradação do polímero.

Em relação a camada depositante, como a massa dela é muito pequena quando comparada com as outras, não se consegue fazer uma diferenciação. Porém, quando se analisa somente a camada depositante (figura 30), se observa que houve uma degradação de 39% até a temperatura de 1000°C. A parte que não degradou, que corresponde a 61%, está relacionada com o que já foi identificado nas análises de MEV-EDS, que representa os incrustantes inorgânicos encontrados como o cálcio,

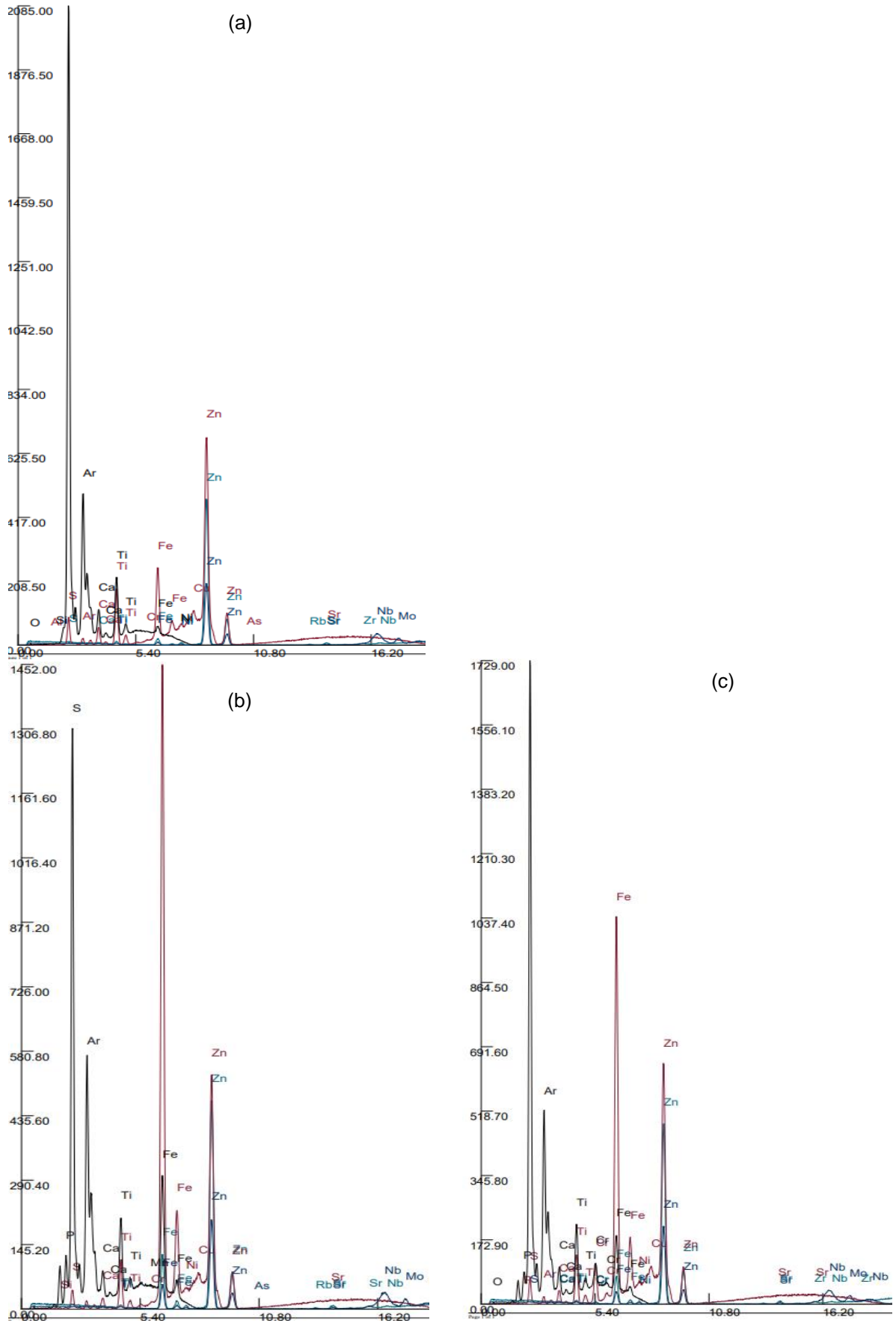
ferro, silício, que não degradam na temperatura analisada. Portanto, o perfil de decomposição térmica da camada depositante, sob as condições experimentais adotadas, revela que os compostos inorgânicos representam a maior fração em massa das incrustações.

ADEL et al. (2022) investigou incrustações em membranas de osmose reversa que são usadas em uma usina de dessalinização de água do mar em escala real. Também faz uma análise de TGA de incrustações coletadas da superfície da membrana, em que relaciona a primeira área da curva TGA de até uns 170°C com perda de peso por volatilização da água, de 190°C a 340°C devido à decomposição da matéria orgânica, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos, de 340°C a 550°C à decomposição dos compostos aromáticos mais estáveis. Em seu estudo, os compostos inorgânicos também representaram a maior fração das incrustações.

5.5.6 Análise FRX

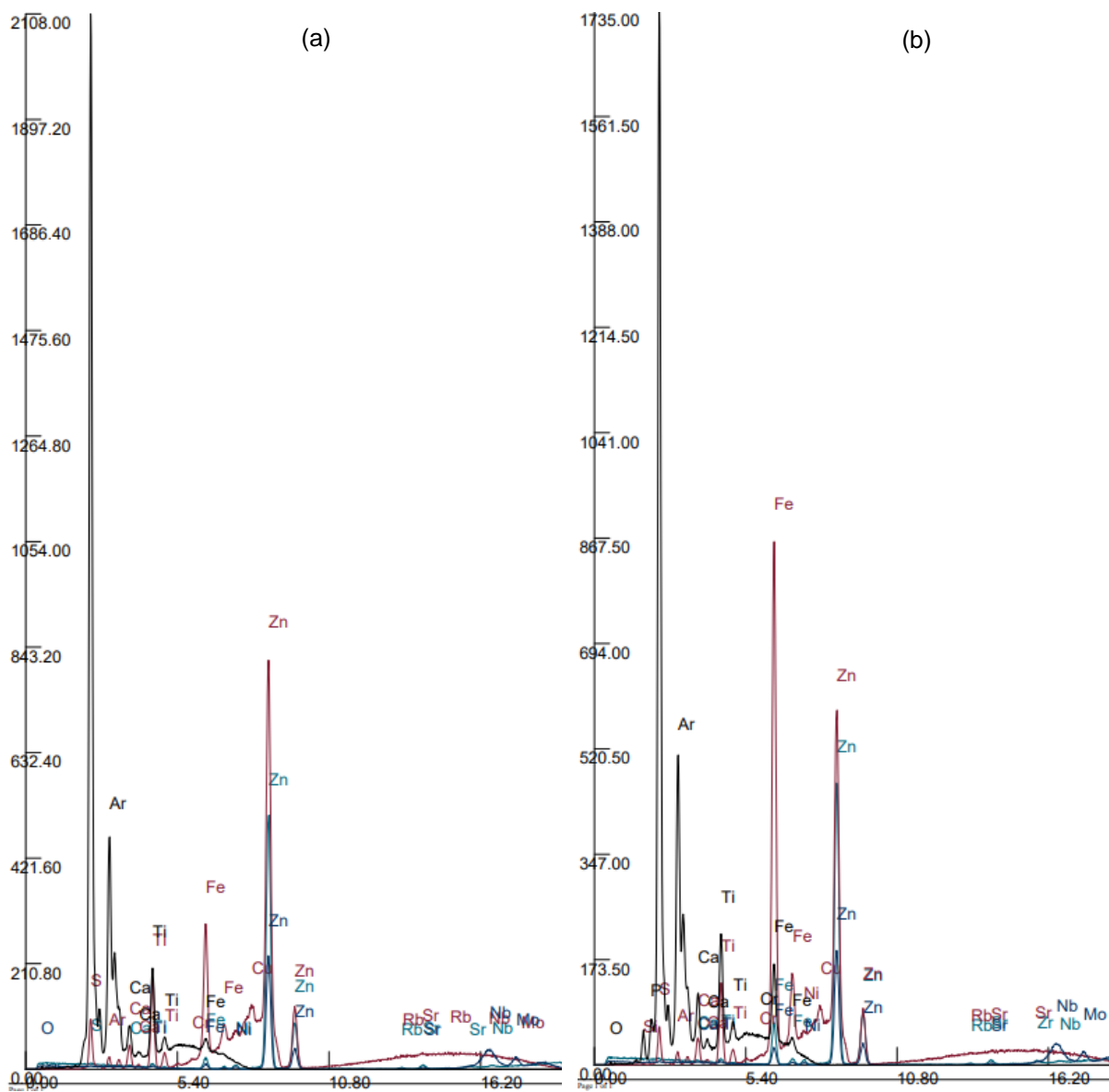
Em comparação com o MEV-EDS, em análises por fluorescência de raios X (FRX) o volume analisado é muito maior do que na análise localizada sobre uma partícula feita no MEV e conseqüentemente temos respostas em termos de composição média. As figuras 31, 32 e 33 representam os espectros gerados pelo FRX para as membranas virgens e com uso para as membranas NF270, NF90 e BW30, respectivamente.

Figura 31 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana NF270 (a) virgem e (b)(c) com uso



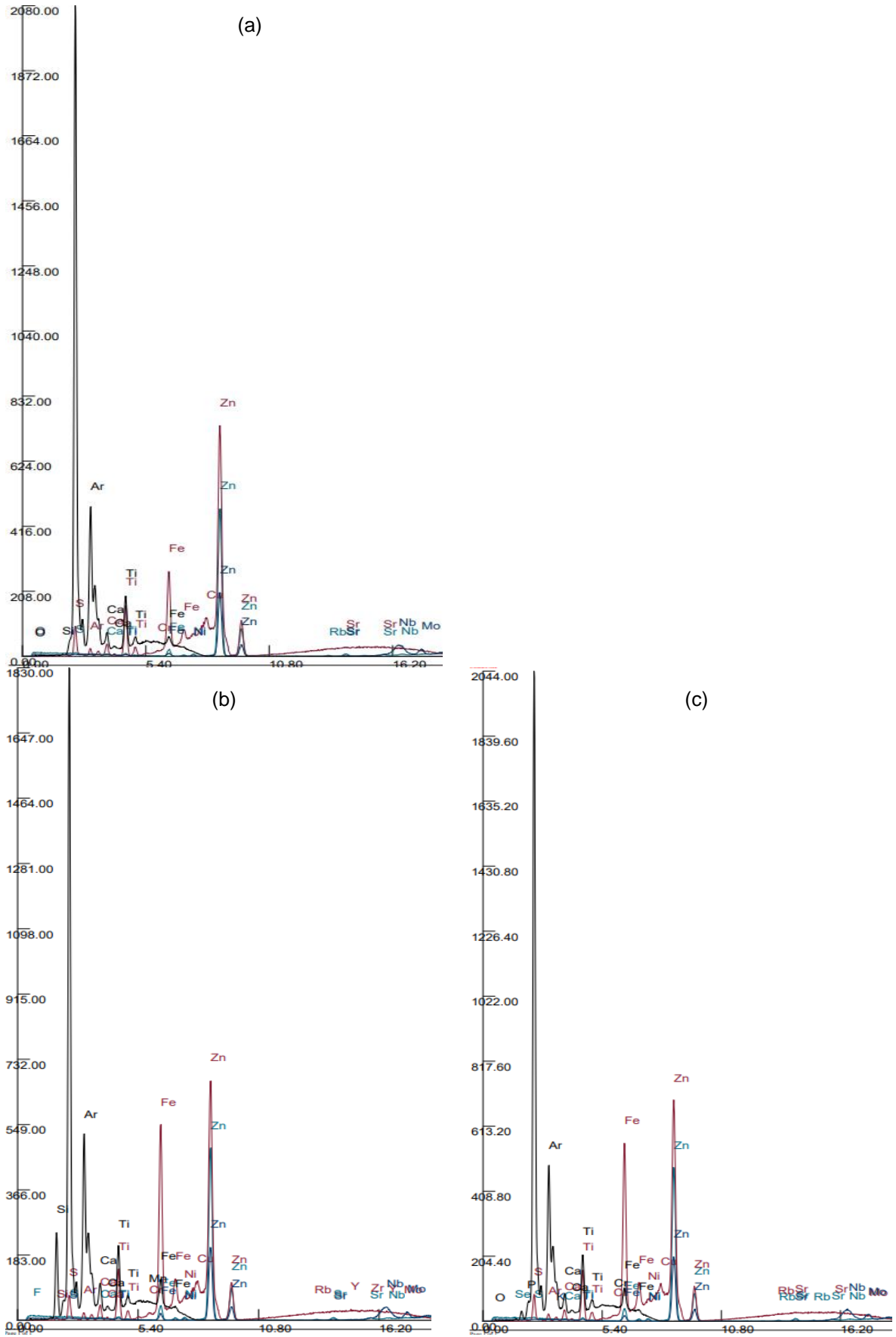
Fonte: o autor

Figura 32 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana NF90 (a) virgem e (b) com uso



Fonte: o autor

Figura 33 - Espectros gerados pela análise FRX para a membrana BW30 (a) virgem e (b)(c) com uso



Fonte: o autor

Usando-se os espectros das membranas virgens apenas como uma referência, podemos observar que as três membranas com uso em análise obtiveram mais ou menos o mesmo resultado. É possível observar picos de Si (1,74 keV) nas membranas com uso, não presentes nas membranas virgens, e picos de Fe nas membranas com uso muito mais intensos que nas membranas virgens, sendo o aumento do pico de Fe para a membrana BW30 muito menor que o observado nas membranas NF270 e NF90.

Esses resultados corroboram o que foi encontrado na análise de MEV-EDS, em que também foram identificados Si e Fe, podendo representar um *scaling*. Análises FRX descritas em outros estudos também mostram Si e Fe como uns dos principais constituintes das incrustações (ADEL et al., 2022; MELIÁN-MARTEL et al., 2012).

Foram feitas análises de difração de raios X e espectroscopia Raman com o intuito de identificar a forma como os incrustantes estão presentes, porém obteve-se algumas dificuldades. Na difração de raios X basicamente foi encontrado o padrão de difração da membrana e para análise da camada depositante não tinha quantidade suficiente para a realização da mesma. Para as análises de Raman, a amostra se mostrou sensível ao laser, não sendo possível realizar a análise. KOSEOGLU-IMER (2016) afirma que essa técnica não é muito utilizada pelo fato de ter problemas de degradação e fluorescência da amostra.

Sendo assim, não foi possível fazer uma caracterização das fases, da forma e de como os elementos incrustantes presentes nas membranas estão ligados.

6. CONCLUSÕES

- A membrana BW30 apresentou melhores resultados. Embora poderiam ser usadas tanto a membrana de nanofiltração NF90 quanto a membrana de osmose reversa BW30 para remover flúor de água de poço, pois ambas se mostraram eficientes na remoção de fluoretos, a membrana NF90 incrusta mais facilmente que a BW30.
- As pressões e vazões estudadas não tiveram influências significativas na rejeição de fluoretos para as membranas estudadas.
- Uma filtração simples prévia não é suficiente. Apesar da membrana BW30 ter apresentado melhores resultados, ela também incrustou.
- As membranas NF270 e NF90 apresentaram incrustações mais severas, sendo mais difíceis de limpar.
- A limpeza das membranas foi mais eficiente utilizando água deionizada, não se obteve resultados positivos quando se utilizou solução de NaOH para a limpeza das membranas estudadas.
- Um pré-tratamento da água seria necessário para minimizar a incrustação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar pré-tratamentos que sejam eficientes para poder usar as membranas NF90 ou BW30 como sistema de potabilização da água de poço.
- Avaliar outros processos de separação por membranas, como a eletrodialise, como sistema de potabilização da água de poço.

8. REFERÊNCIAS

ADEL, M. et al. Characterization of fouling for a full-scale seawater reverse osmosis plant on the Mediterranean Sea: membrane autopsy and chemical cleaning efficiency. **Groundw. Sustain. Dev.**, v. 16, fev. 2022.

AGÊNCIA BRASIL. **Água subterrânea pode ser alternativa para crise hídrica, diz SGB**. Brasília, 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2021-08/agua-subterranea-pode-ser-alternativa-para-crise-hidrica-diz-sgb>. Acesso em: 28 jul. 2022.

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Água no mundo**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>. Acesso em: 21 ago. 2022.

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2017**. Brasília, 2017. Disponível em: https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017_rel-1.pdf. Acesso em: 26 jul. 2022.

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2020**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conjuntura-2020>. Acesso em: 26 jul. 2022.

ANA – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Atlas Águas: Segurança hídrica do abastecimento urbano**. Brasília, 2021. Disponível em: file:///C:/Users/thais/Downloads/ANA_ATLAS_Aguas_AbastecimentoUrbano2021.pdf. Acesso em: 10 ago. 2022.

ANTONY, A. et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: a review. **J. Membr. Sci.**, v. 383, p. 1-16, nov. 2011.

AQUAPOLO. **Aquapolo - Institucional**. 2020. 1 vídeo (5 min). Disponível em: <http://www.aquapolo.com.br/>. Acesso em: 25 out. 2021.

AZAÏS, A. et al. Nanofiltration for wastewater reuse: Counteractive effects off fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. **Sep. Purif. Technol.**, v. 133, p. 313-327, set 2014.

BACHER, L. E. **Aplicação da eletrodialise reversa, nanofiltração e osmose reversa no tratamento da água do rio dos sinos-RS para abastecimento público.** 2019. 201 p. Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Universidade FEEVALE, Novo Hamburgo.

BARROS FILHO, M. A. C. **Influência da pressão e da vazão de concentrado sobre o desempenho de ultrafiltração no pós-tratamento de esgotos.** 2015. 59 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BAZANELLA, G. C. S. **Processos de desfluoretação de águas subterrâneas a partir do uso de coagulantes naturais e do processo de separação por membranas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2010.

BERNARDINI, G. F. **Estudo bibliométrico sobre os processos de separação por membranas no Brasil.** 2021. 50 p. TCC (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BERTOTTO, R. et al. Análise do comportamento de membranas cerâmicas de α -alumina/Pd para separação de gases a temperatura ambiente e baixas pressões. **Cerâmica**, V. 64, P. 477-484, 2018.

BOUHADJAR, S. I. et al. Solar Powered nanofiltration for drinking water production from fluoride-containing groundwater - A pilot study towards developing a sustainable and low-cost treatment plant. **J. Environ. Manage.**, v. 231, p. 1263-1269, fev. 2019.

BRIÃO, V. B. et al. Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil. **Desalination**, v. 344, p. 402-411, 2014.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo: boletim 2020.** São Paulo, 2021.

CHEN, J. P. et al. Membrane Separation: Basics and Applications. *In*: WANG, L. K. CHEN, J. P.; HUNG, YT.; SHAMMAS, N. K. (eds) **Membrane and Desalination Technologies.** Handbook of Environmental Engineering, vol 13. Totowa: Humana Press, p. 271-332, 2011.

CUI, Z. F.; JIANG, Y.; FIELD, R. W. Fundamentals of pressure-driven membrane separation process. In: CUI, Z.F.; MURALIDHARA, H.S. (eds) **Membrane technology: a practical guide to membrane technology an applications in food and bioprocessing**. 2010.

DAVEY, C. J. et al. Nanofiltration and reverse osmosis membranes for purification and concentration of a 2,3-butanediol producing gas fermentation broth. **J. Membr. Sci.**, v. 518, p. 150-158, nov. 2016.

DE PAULA, E. C. **Avaliação técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa descartadas**. 2017. 336 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DE SOUZA, D. I. et al. Nanofiltration for the removal of narfloxacin from pharmaceutical effluent. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 6, p. 6147-6153, 2018.

DE SOUZA, D. I. **Remoção de antibióticos em águas através de processos de separação por membranas**. 2019. 122 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DUPONT. **FILMTEC™ reverse osmosis membranes – technical manual**. 2022. Disponível em: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-NF-FilmTec-Manual-45-D01504-en.pdf>. Acesso em: out. 2022.

FANE, A. G.; CHONG, T. H.; LE-CLECH, P. Fouling in Membrane Processes. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (eds) **Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, p. 121-138, 2009.

FANE, A. G.; WANG, R.; JIA, Y. Membrane Technology: Past, Present and Future. In: WANG, L. K. CHEN, J. P.; HUNG, YT.; SHAMMAS, N. K. (eds) **Membrane and Desalination Technologies**. Handbook of Environmental Engineering, vol 13. Totowa: Humana Press, p. 1-45, 2011.

FANG, C. et al. Effects of feed solution characteristics and membrane fouling on the removal of THMs by UF/NF/RO membranes. **Chemosphere**, v. 260, dez. 2020.

FARIAS, A. P. **Biorreator de membranas de ultrafiltração aplicado ao tratamento de efluente industrial: avaliação da eficiência de tratamento e potencial de reúso da água.** 2017. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FAWELL, J. et al. **Fluoride in drinking-water.** World Health Organization, London: IWA Publishing, 2006.

FERREIRA, E. da S. B., et al. Hollow fiber membranes of several materials and their applications. **Research, society, and development**, v.10, jan. 2021.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS.** Brasília, 2014.

G1 - GLOBO NEWS. **Vitória inaugura primeira planta industrial de dessalinização do Brasil.** 2021. 1 vídeo (3 min). Disponível em: <https://g1.globo.com/globonews/cidades-e-solucoes/video/vitoria-inaugura-primeira-planta-industrial-de-dessalinizacao-do-brasil-9894233.ghtml>. Acesso em: 25 out. 2021.

GAIKWAD, M. S.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous rejection of fluoride and Cr (VI) from synthetic fluoride-Cr (VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models. **J. Mol. Liq.**, v. 234, p. 194-200, maio 2017.

GIACOBBO, A. **Recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas através de processos de separação por membranas.** 2015. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GOMES, O. V. O. et al. **Bário e Flúor Dissolvidos nas Águas Subterrâneas do Leste da Baía da Guanabara – RJ.** XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica/ III Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul. Gramado, 2011.

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários.** Projeto PROSAB. Vitória, 2003.

GORZALSKI, A. S.; DONLEY, C.; CORONELL, O. Elemental composition of membrane foulant layers using EDS, XPS and RBS. **J. Membr. Sci.**, v. 522, p. 31-44, jan. 2017.

GRAND VIEW RESEARCH. **Membrane separation technology market size, share & trends analysis report by technology (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration), by application, by region, and segment forecasts, 2021 - 2028.** Abr. 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/membrane-separation-technology-market>. Acesso em: 09 out. 2021.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006, 180p.

HOINKIS, J. et al. Removal of nitrate and fluoride by nanofiltration – a comparative study. **Desalin. and Water treat.**, v. 30, p. 278-288, jun 2011.

JADHAV, S. V.; MARATHE, K. V.; RATHOD, V. K. A pilot scale current removal of fluoride, arsenic, sulfate and nitrate by using nanofiltration: Competing ion interaction and modelling approach. **J. Water Process Eng.**, v. 13, p. 153-167, out. 2016.

KARTHIKEYAN, B.; LAKSHMANAN, E. Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures. In: Monroy S. D. **Fluoride properties, applications and environmental management.** New York: Nova Publishers, 2011, p. 111-136.

KIMAMBO, V. et al. Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art. **Groundw. Sustain. Dev.**, v. 9, out. 2019.

KIMURA, K.; KUME, K. Irreversible fouling in hollow-fiber PVDF MF/UF membranes filtering surface water: Effects of precoagulation and identification of the foulant. **J. Memb. Sci.**, v. 602, maio 2020.

KOH, L. L. A.; ASHOKKUMAR, M.; KENTISH, S. E. Membrane fouling, cleaning and disinfection. In: TAMIME, A. Y (ed). **Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications.** 2012.

KOSEOGLU-IMER, D. Y. et al. Characterization of Membranes. In: VISAKH, P. M.; NAZARENKO, O. (eds) **Nanostructured Polymer Membranes: Volume 1: Processing and Characterization.** 2016.

LEE, S.; CHO, J.; ELIMELECH, M. Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes. **Desalination**, v. 160, p. 1-12, jan. 2004.

LHASSANI, A. et al. Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water. **Water Res.**, v. 35, p. 3260-3264, set 2001.

MANCHADO, S. **Membranas favorecem o crescimento do mercado de meios filtrantes no Brasil**. In: Revista TAE. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/Artigo/188/membranas-favorecem-o-crescimento-do-mercado-de-meios-filtrantes-no-brasil>. Acesso em: 20 out. 2021.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo**. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MELIÁN-MARTEL, N. et al. Structural and Chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant. **Desalination**, v. 305, p. 44-53, nov. 2012.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH. 2016.

Ministério da Saúde. **PORTARIA GM/MS Nº 888**. 2021.

MIRANDA, L. A. S., MONTEGGIA L. O. **Sistemas e processos de tratamento de águas de abastecimento**. Porto Alegre, 2007. 148p.

MUSTERET, C.; TEODOSIU, C. Removal of persistent organic pollutants from textile wastewater by membrane processes.

NAGY, E. **Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer**. 2 ed. 2019.

NORDSTROM D. K.; SMEDLEY. P. L. **Fluoride in Groundwater**. The Groundwater Project, Canadá, 2022, 130p.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Água**. 2019. Disponível em: <https://unric.org/pt/agua/>. Acesso em: 25 set. 2021.

PEÑA, N. et al. Evaluating impact of fouling on reverse osmosis membranes performance. **Desalin. Water Treat**, v. 51, p. 958-968, 2012.

PONTIÉ, M. et al. Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. **Desalination**, v. 221, p. 174-191, mar. 2008.

RAMDANI, A. et al. Nanofiltration performance for synthetic and natural water defluorination: application to South-Algeria groundwater. *In*: ABDELBAKI, B.; SAFI, B.; SAIDI, M. (eds) **Proceedings of the third international symposium on materials and sustainable development**. Springer, Cham., SMSD 2017, p. 481-491.

RAMOS, G. M. **Reúso de água no Brasil**. *In*: Flush Engenharia. Rio de Janeiro, [2021?]. Disponível em: <https://www.flushengenharia.com.br/reuso-de-agua-no-brasil-mercado-e-perspectivas>. Acesso em: 25 out. 2021.

REVISTA DAE. **Mercado de membranas no Brasil é promissor**. São Paulo, 2014. Disponível em: <http://revistadae.com.br/site/noticia/10554-Mercado-de-membranas-no-Brasil-e-promissor>. Acesso em: 20 out. 2021

ROMERO, D. A. D. **Filtro biosand como método de tratamento de água no ponto de uso para consumo a nível familiar em zonas rurais: influência da turbidez**. 2020. 133p. Dissertação (Mestrado em recursos hídricos e saneamento ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SANTIAGO, M. R. **Análises das Ocorrências anômalas de Fluoretos em águas subterrâneas**. 2010. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

SHEN, J. et al. Renewable energy powered membrane technology: fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. **Sep. Purif. Technol.**, v. 149, p. 349-361, jul. 2015.

SHEN, J.; SCHÄFER, A. Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis. **Sci. Total Environ.**, v. 527-528, p. 520-529, set 2015.

SHEN, J.; SCHÄFER, A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. **Chemosphere**, v. 117, p. 679-691, 2014.

SILVA, V. R.; SCHEER, A. P. Study of aqueous pectin solutions microfiltration process by ceramic membrane. **Acta Sci. Technol.**, v. 33, p. 215-220, fev. 2011.

SINGH, R. **Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, System Design and Operation**. 2 ed. 2015, 452 p.

SMITH, K. Development of Membrane Processes. In: TAMIME, A. Y (ed). **Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications**. 2012.

SMITH, K. Commercial Membrane Technology. In: TAMIME, A. Y (ed). **Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications**. 2012.

SNS – Secretaria Nacional de Saneamento. **Panorama do Saneamento Básico no Brasil 2021**. Brasília, dez. 2021. Disponível em: http://www.snis.gov.br/downloads/panorama/PANORAMA_DO_SANEAMENTO_BASICO_NO_BRASIL_SNIS_2021.pdf. Acesso em: 25 jul. 2022.

SOHRABI, M. R. et al. Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions. **Desalination**, v. 267, p. 93-100, fev. 2011.

SONG, L.; TAY, K. G. Advanced Membrane Fouling Characterization in Full-Scale Reverse Osmosis Processes. In: WANG, L. K. CHEN, J. P.; HUNG, YT.; SHAMMAS, N. K. (eds) **Membrane and Desalination Technologies**. Handbook of Environmental Engineering, vol 13. Totowa: Humana Press, p. 271-332, 2011.

SONG, W. et al. Nanofiltration desalination of reverse osmosis concentrate pretreated by advanced oxidation with ultrafiltration: response surface optimization and exploration of membrane fouling. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, dez. 2021.

SUTRISNA, P. D. ET AL. Membrane fouling and fouling mitigation in oil-water separation: A review. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 10, jun. 2022.

TAY, J.; LIU, J.; SUN, D. D. Quantification of membrane fouling using thermogravimetric method. **J. Membr. Sci.**, v. 217, p. 17-28, jun 2003.

TU, K. L.; CHIVAS, A. R.; NGHIEM, L. D. Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 279, p. 269-277, set. 2011.

UNESCO. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2022: águas subterrâneas: tornar visível o invisível; resumo executivo**. 2022. Disponível em:

https://unesdoc.unesco.org/in/documentViewer.xhtml?v=2.1.196&id=p::usmarcdef_000380721&file=/in/rest/annotationSVC/DownloadWatermarkedAttachment/attach_import_4b6ed800-f008-463e-b601-c8624ebe7c37%3F_%3D380721eng.pdf&locale=en&multi=true&ark=/ark:/48223/pf000380721/PDF/380721eng.pdf#WWDR%202022%20EN%20report%20master.indd%3A.286410%3A3449. Acesso em: 29 jul. 2022.

VALENTUKEVICIENE, M.; ZURAUŠKIENE, R.; BOUSSOUGA, Y. A. Fluoride removal from groundwater by technological process optimization. **Ecol. Chem. Eng.**, v. 26, p. 133-147, abril 2019.

WANG, L.K. et al. **Membrane and desalination technologies**. Handbook of Environmental Engineering, vol 13. Nova Jersey: Humana Press. 2011.

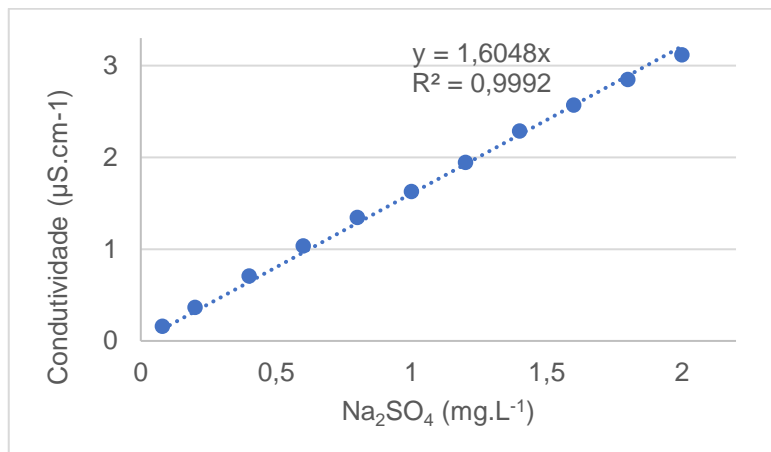
WHO – World Health Organization. **2.1 billion people lack safe drinking water at home, more than twice as many lack safe sanitation**. Genebra, 2017. Disponível em: <https://www.who.int/news/item/12-07-2017-2-1-billion-people-lack-safe-drinking-water-at-home-more-than-twice-as-many-lack-safe-sanitation>. Acesso em: 22 jul. 2022.

ZEYNALI, R. et al. Achievements in high pressure membrane processes NF and RO for wastewater and water treatment. In: BASILE, A., GHASEMZADEH, K. (eds) **Current trends and future developments on (bio-) membranes: recent achievements ins wastewater and water treatments**. 2020.

ZHENG, L. et al. Characteristics and formation mechanism of membrane fouling in a full-scale RO wastewater reclamation process: membrane autopsy and fouling characterization. **J. Membr. Sci.**, v.563, p. 843-856, out. 2018.

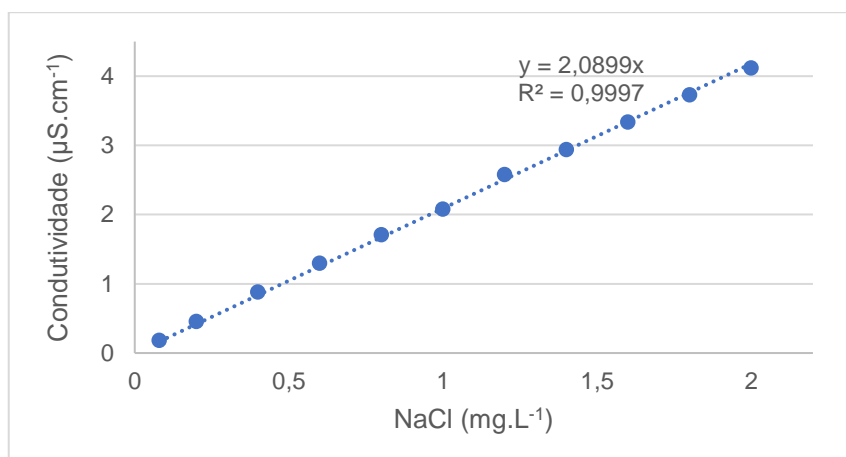
ANEXO A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NO TRABALHO

Figura 34 - Curva de calibração da concentração de sulfato de sódio vs condutividade. Solução mãe: 2000 mg L⁻¹



Fonte: o autor

Figura 35 - Curva de calibração da concentração de cloreto de sódio vs condutividade. Solução mãe: 2000 mg L⁻¹



Fonte: o autor