



## **Avaliação das interações do coagulante Acquapol C1 em processos de microfiltração com membranas poliméricas**

**Renata de C. T. Bertotto<sup>1</sup>, Isabel C. Tessaro<sup>1</sup>, Nilson R. Marcílio<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (renata.teles@ufrgs.br); (isabel@enq.ufrgs.br); (nilson@enq.ufrgs.br)

### **Resumo**

Este trabalho avaliou a interação do coagulante natural Acquapol C1 com membranas de microfiltração de diferentes materiais - fluoreto de polivinilideno (PVDF) e acetato de celulose (CA) com tamanhos de poro nominal de 0,2 µm, utilizando técnicas de caracterização de membranas e testes de permeação. A pressão de operação para a filtração da solução Acquapol C1 – 550 ppm por 4 horas foi de 0,5 bar, abaixo da pressão crítica. As membranas foram caracterizadas quanto à estrutura química e ao caráter hidrofílico, à permeância hidráulica e ao desempenho na filtração da solução. O percentual de *fouling* foi menor para a membrana CA.

Palavras-chave: Microfiltração. Acquapol C1. *Fouling*.

Área Temática: Recursos Hídricos

## **Evaluation of interactions of Acquapol C1 coagulant in microfiltration processes with polymeric membranes**

### **Abstract**

This work evaluated the interaction of the natural coagulant Acquapol C1 with microfiltration membranes of different materials - polyvinylidene fluoride (PVDF) and cellulose acetate (CA) with nominal pore sizes of 0.2 µm, using techniques and characterization of membranes tests permeation. The operating pressure for the filtration of the solution Acquapol C1 - 550 ppm for 4 hours was 0.5 bar below the critical pressure. The membranes were characterized as to the chemical structure and hydrophilic character, hydraulic permeance performance and filtration of the solution. The fouling percentage was lower for the membrane CA.

*Key words: Microfiltration. Acquapol C1. Fouling*

*Theme Area: Water Resources*



## 1 Introdução

A água é utilizada no desenvolvimento de diversas atividades, entre as principais estão à geração de energia, o abastecimento público urbano e industrial, os projetos de agricultura irrigada, entre outros. Quando estas atividades são realizadas de forma não planejada, apresentam um efeito devastador sobre as fontes de água, fazendo com que sua exploração se torne insustentável para as próximas gerações. O desenvolvimento de processos que utilizem recursos renováveis e com características menos poluentes é desejável do ponto de vista ambiental para garantir o fornecimento futuro.

O processo de microfiltração (MF) associado com o tratamento da água e efluentes está recebendo maior atenção, uma vez que apresenta uma eficiência superior na remoção de materiais particulados e coloidal (principais impurezas) e de microrganismos, que não são retidos pelos processos convencionais (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; LEE et al., 2004; ALZHRANI; MOHAMMAD, 2014). Contudo, um dos fatores limitantes ao uso mais extensivo destes processos é a formação de incrustações decorrente das características da alimentação associada às características da membrana e às condições de operação (LEE et al., 2004).

Para reduzir a tendência ao *fouling* das membranas é extremamente importante ter uma alimentação com baixa concentração de sólidos em suspensão, desta forma utilizam-se alguns tipos de pré-tratamentos, dentre os mais utilizados estão o processo de coagulação e floculação devido ao baixo custo (DONG et al., 2007; CHESTERS et al., 2009; HUANG et al., 2011).

Os taninos são coagulantes orgânicos naturais que podem ser encontrados na casca de árvores, como por exemplo, na acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild). Apresentam massa molar de 500 a valores superiores a 20.000 Dalton (Da), são solúveis em água, com exceção de algumas estruturas de alta massa molar (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011).

Este trabalho busca compreender melhor a interação de um coagulante natural derivado de tanino com membranas de microfiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e acetato de celulose (CA). Os objetivos são: avaliar o efeito de uma solução de um derivado de tanino, com concentração pré-determinada, sobre as características de membranas de mesmo tamanho de poro nominal com diferentes materiais em relação à permeabilidade, hidrofiliicidade, estrutura química; avaliar a tendência ao *fouling*, e a influência da hidrofiliicidade do material polimérico na formação de incrustações e na modificação das características das membranas.

## 2 Metodologia

### 2.1 Membranas

As membranas que foram utilizadas neste trabalho são membranas planas comerciais, as especificações técnicas fornecidas pelos fabricantes estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações das membranas comerciais

Código da membrana	Material	Tamanho de poro nominal	Fabricante	Máxima temperatura da alimentação (°C)	Máxima pressão (bar)
CA	Acetato de celulose	0,2 µm - MF	Sartorius	134	2,9
PVDF	Fluoreto de polivinilideno	0,2 µm - MF	Synder Filtration	55	8,3



## 2.2 Produtos químicos

O coagulante utilizado foi o Acquapol C1 da empresa Seta (Estância Velha – Rio Grande do Sul / Brasil). Para cada experimento foi preparada uma nova solução aquosa com concentração de 550 ppm.

## 2.3 Caracterização das membranas

A estrutura química do coagulante e das membranas, antes e após os experimentos com a solução Acquapol C1, foi analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com amostragem por refletância total atenuada (ATR-FTIR) (Spectrum 100 - PerkinElmer), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , realizando 16 varreduras por amostra, na região de  $4000$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  e ao ângulo de contato pelo método da gota sêssil (Equipamento KRÜSS), somente para as membranas novas.

## 2.4 Percentual de fouling

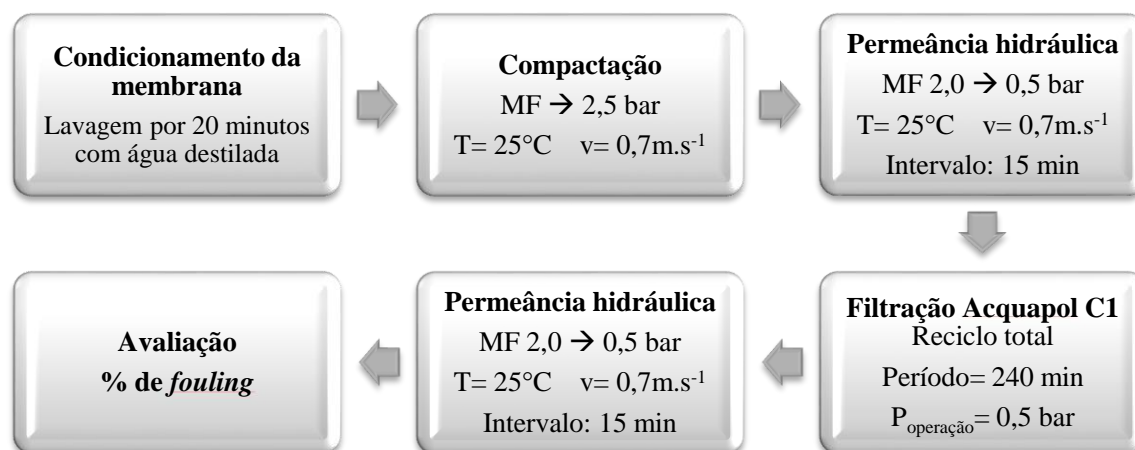
O percentual de *fouling* foi calculado comparando o coeficiente de permeância hidráulica da água antes ( $K_a$ ) e depois da filtração ( $K_d$ ), ambos em  $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , através da equação (1) (MÄNTTÄRI; VIITIKKO; NYSTRÖM, 2006).

$$\% \text{ fouling} = \left[ 1 - \left( \frac{K_d}{K_a} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

## 2.5 Metodologia experimental

Antes de serem realizados os ensaios de filtração por 4 horas com a solução de Acquapol C1, foram realizados ensaios para determinar a pressão de operação do sistema, em seguida foram realizados os ensaios de filtração de longa duração utilizando as etapas e parâmetros mostrados na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma simplificado das etapas de filtração com a solução de Acquapol C1



## 3 Resultados e Discussão

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para a compactação das membranas PVDF e CA, cada membrana apresentou um tempo de compactação distinto, devido aos diferentes materiais de fabricação das membranas utilizadas neste estudo. Também foi possível



verificar o adensamento na microestrutura das membranas, e como consequência uma redução do fluxo permeado de água destilada.

Figura 2 - Compactação da membrana CA com pressão de 2,5 bar: fluxo permeado *versus* tempo

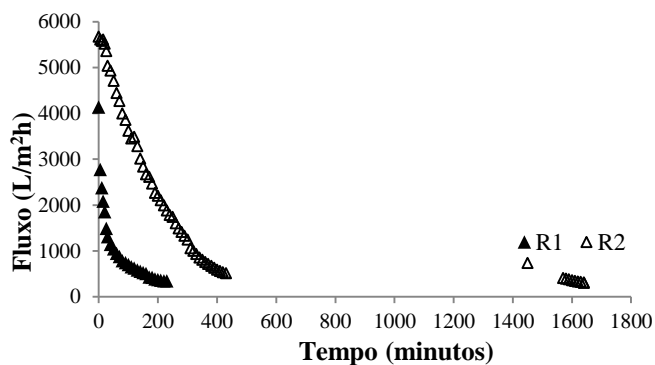
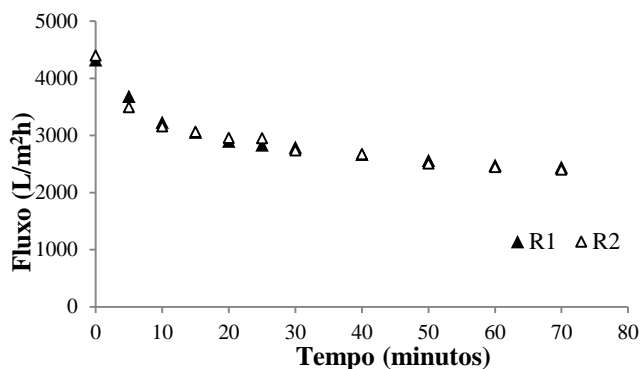


Figura 3 - Compactação da membrana PVDF com pressão de 2,5 bar: fluxo permeado *versus* tempo



Na sequência foram avaliadas as permeâncias hidráulicas das membranas estudadas, na Tabela 2 estão apresentados os valores médios e o desvio padrão obtidos para a permeância hidráulica antes da filtração com a solução Acquapol C1. Os resultados demonstram que a membrana PVDF apresentou uma resistência à permeação menor, isto pode estar associado a vários fatores relacionados com as características das membranas, tais como: porosidades maiores, assimetria, tortuosidade e espessura das membranas.

Tabela 2 - Valores da permeância hidráulica antes da filtração com a solução Acquapol C1

Código da membrana	Permeância hidráulica inicial ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ )
CA	$123,8 \pm 0,05$
PVDF	$804,4 \pm 19,8$

Em seguida as membranas foram submetidas à filtração com a solução Acquapol C1 pelo período de 4 horas, para avaliar a queda de fluxo permeado e o percentual de *fouling* no decorrer do processo de filtração utilizando a pressão de operação de 0,5 bar. Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados estes resultados, onde R1 refere-se à repetição 1 e R2 à repetição 2.



Figura 4 - Fluxo permeado *versus* tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana CA com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s<sup>-1</sup>

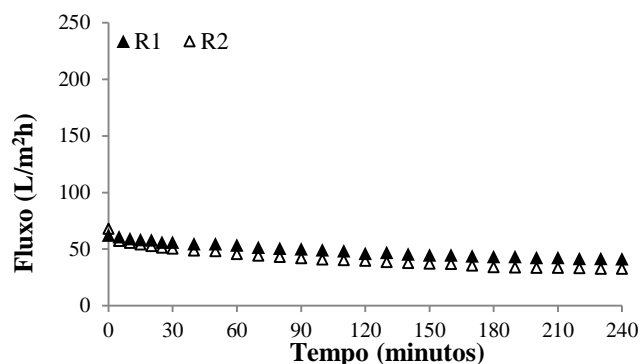
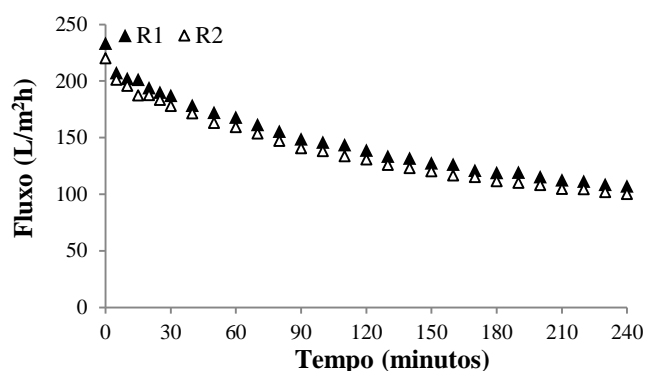


Figura 5 - Fluxo permeado *versus* tempo para o experimento de filtração com a solução Acquapol C1 (550 ppm) pelo período de 4 horas para a membrana PVDF com pressão de 0,5 bar, temperatura de 25 °C e velocidade de alimentação 0,7 m.s<sup>-1</sup>



De acordo com os resultados obtidos nesta etapa, as membranas apresentaram uma queda de fluxo durante a filtração da solução Acquapol C1. Após as 4 horas de experimentos a membrana CA apresentou um fluxo permeado mais estável no decorrer do tempo, enquanto a membrana PVDF apresentou uma queda mais acentuada do fluxo de permeado. Este resultado pode estar relacionado a distribuição do tamanho dos poros, à morfologia e à hidrofilicidade das membranas.

Após a etapa de filtração da solução Acquapol C1, a permeância a água foi medida novamente. Desta forma, foi possível calcular o percentual de *fouling* para cada uma das membranas. Na Tabela 3, estão apresentados os valores médios e o desvio padrão para a permeância à água após a filtração.

Tabela 3 - Valores da permeância hidráulica depois da filtração com a solução Acquapol C1

Código da membrana	Permeância hidráulica depois (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )
CA	48,1 ±13,6
PVDF	157,1 ±44

Conforme os valores da Tabela 3, é possível constatar que estes valores são menores dos que os obtidos anteriormente a filtração da solução Acquapol C1, Tabela 2, o que demonstra que as membranas sofreram um processo de incrustação durante a filtração.



O caráter hidrofílico das membranas comerciais foi avaliado através da medição do ângulo de contato utilizando a técnica da gota sêssil. Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os valores dos ângulos de contato obtidos para as membranas limpas em função do tempo. Estabeleceu-se um tempo de 90 segundos para todas as análises, pois conforme estudos apresentados por Baek et al. (2012) o tempo de medição tem um forte efeito sobre o valor do ângulo de contato.

Figura 6 - Ângulo de contato para a membrana CA *versus* tempo

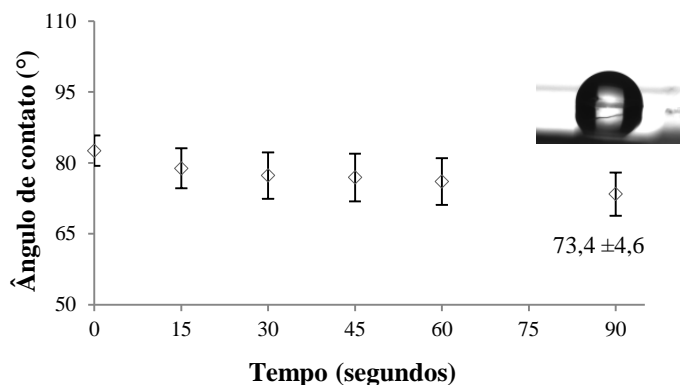
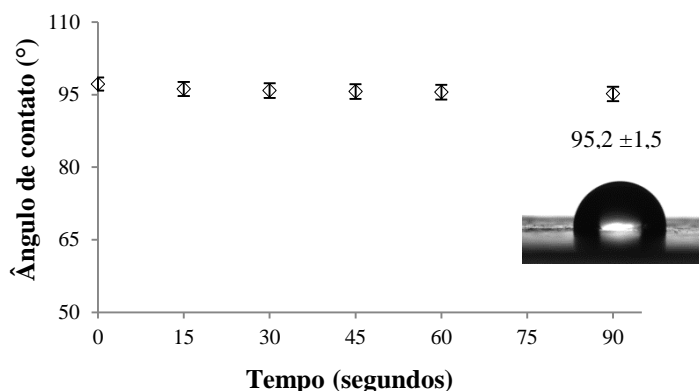


Figura 7 - Ângulo de contato para a membrana PVDF *versus* tempo

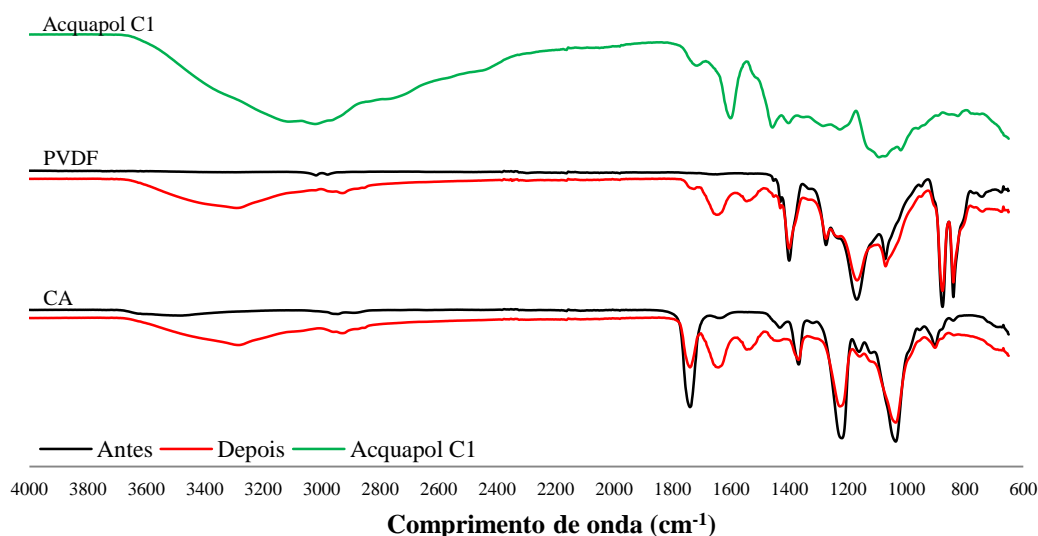


De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 6 e 7, é possível verificar que a membrana CA é mais hidrofílica, enquanto a PVDF é mais hidrofóbica.

O efeito da modificação das membranas após a filtração com a solução de Acquapol C1 foi avaliado por ATR-FTIR. Na Figura 8 são apresentados os espectros de infravermelho das membranas antes e após a filtração com a solução de Acquapol C1. Em ambas as membranas a banda localizada na região  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  é intensificada depois da filtração devido às ligações O-H presentes no Acquapol C1. Algumas bandas novas também são identificadas entre  $1640$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas podem indicar o depósito do Acquapol C1 sobre a superfície da membrana, pois de acordo com a literatura bandas entre  $1650$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a anéis aromáticos, presentes na estrutura do Acquapol C1 (ÖZACAR; SENGIL, 2003).



Figura 8 - Espectros de infravermelho para o coagulante Acquapol C1 e para as membranas (resolução 4 cm<sup>-1</sup>; n° de scans=16)



Comparando as membranas, a membrana CA apresentou um percentual de *fouling* de  $61,2 \pm 11$ , enquanto a membrana PVDF apresentou um percentual de *fouling* de  $80,5 \pm 5$ . Esta diferença pode ser atribuída ao caráter hidrofílico das membranas, já que a membrana CA é mais hidrofílica que a membrana PVDF, e de acordo com Cheryan (1998) membranas hidrofílicas ajudam a minimizar o *fouling*. Já quanto à estrutura química, ambas as membranas apresentaram deposição de solução de Acquapol C1 sobre a sua camada seletiva como mostraram os espectros de ATR-FTIR.

#### 4 Conclusões

Neste trabalho a membrana CA apresentou a menor tendência ao *fouling*, sendo assim a mais indicada para processos de tratamento de águas que utilizam coagulantes derivados de taninos. Contudo, recomenda-se que mais estudos sejam realizados tendo em vista a aplicação deste tipo de coagulante no tratamento de águas, uma vez que o processo real é muito mais complexo e as interações entre os diversos componentes da solução e a membrana devem ser avaliados. Além disso, é importante ressaltar que neste trabalho foi utilizada uma concentração “residual” de coagulante muito maior do que a prevista em processos de tratamento de água e salienta-se a importância da realização de testes de jarro para a determinação adequada da dosagem de coagulante de modo que a concentração residual seja mínima.

#### Referências

- ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 107–133, 2014.
- BAEK, Y.; KANG, J.; THEATO, P.; YOON, J. Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. **Desalination**, v. 303, p. 23–28, 2012.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. a. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1704–1712, 2011.



CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration: Handbook**. 2<sup>a</sup>. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1998.

CHESTERS, S. P.; DARTON, E. G.; GALLEGOS, S.; VIGO, F. D. The safe use of cationic flocculants with reverse osmosis membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, n. 1-3, p. 144–151, 2009.

DONG, B. Z.; CHEN, Y.; GAO, N. Y.; FAN, J. C. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 3, p. 278–283, 2007.

HUANG, C.; LIN, J. L.; LEE, W. S.; PAN, J. R.; ZHAO, B. Effect of coagulation mechanism on membrane permeability in coagulation-assisted microfiltration for spent filter backwash water recycling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 378, n. 1-3, p. 72–78, 2011.

LEE, N.; AMY, G.; CROUÉ, J. P.; BUISSON, H. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). **Water Research**, v. 38, n. 20, p. 4511–4523, 2004.

MÄNTTÄRI, M.; VIITIKKO, K.; NYSTRÖM, M. Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1-2, p. 152–160, 2006.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Effect of Tannins on phosphate removal using alum. **Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences**, v. 27, n. 4, p. 227–236, 2003.

SCHNEIDER, R.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: ABES, 2001.