

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Débora Campos Barreira de Aguiar

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA RECICLADA PARA SISTEMA
DESCENTRALIZADO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM ELEVADA
CONCENTRAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS PARA ABASTECIMENTO**

Belo Horizonte

2021

Débora Campos Barreira de Aguilár

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA RECICLADA PARA SISTEMA
DESCENTRALIZADO DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM ELEVADA
CONCENTRAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS PARA ABASTECIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Eduardo Coutinho de Paula

Coorientadora: Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte

2021

A283d

Aguilar, Débora Campos Barreira de.

Desenvolvimento de membrana reciclada para sistema descentralizado de tratamento de água com elevada concentração de ferro e manganês para abastecimento [recurso eletrônico] / Débora Campos Barreira de Aguilar. – 2021.

1 recurso online (xviii, 147 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Coutinho de Paula.

Coorientadora: Miriam Cristina Santos Amaral.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 143-147.

Bibliografia: f. 118-142.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Ferro – Teses. 3. Manganês – Teses. 4. Membranas (Tecnologia) – Teses. I. Paula, Eduardo Coutinho de. II. Amaral, Miriam Cristina Santos. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
[ESCOLA DE ENGENHARIA]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS
HÍDRICOS]

FOLHA DE APROVAÇÃO

**["DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA RECICLADA PARA SISTEMA DESCENTRALIZADO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA COM ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE FERRO E MANGANÊS PARA
ABASTECIMENTO"]**

[Débora Campos Barreira de Aguiar]

Dissertação de Mestrado] defendida e aprovada, no dia [21 de junho de 2021], pela Banca Examinadora designada pelo [Colegiado do Programa de Pós-Graduação **EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**] da Universidade Federal de Minas Gerais constituída pelos seguintes professores:

[Prof. Roberto Bentes de Carvalho] - **Membro Externo**]

[PUC-RIO]

[Profa. Dr. Luzia Sergina de França Neta] - **Membro Externo**]

[CEFET-MG]

[Prof. Marcelo Cardoso] - **Membro Interno**]

[UFMG]

[Profa. Míriam Cristina Santos Amaral Moravia - **Coorientadora**]

[UFMG]

[Prof. Eduardo Coutinho de Paula - **Orientador**]

[UFMG]

APROVADA PELO COLEGIADO DO PPG SMARH

Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima - Coordenadora

Belo Horizonte, 21 de junho de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Bentes de Carvalho, Usuário Externo**, em 25/06/2021, às 18:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Coutinho de Paula, Professor do Magistério Superior**, em 30/06/2021, às 10:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiza Sergina de Franca Neta, Usuário Externo**, em 02/07/2021, às 10:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 02/07/2021, às 22:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Cristina Santos Amaral Moravia, Professora do Magistério Superior**, em 17/08/2021, às 08:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sonaly Cristina Rezende Borges de Lima, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 09/12/2021, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0793970** e o código CRC **4C6FEC97**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por me dar forças para superar as dificuldades e por colocar pessoas tão especiais ao meu lado.

Ao Rafael, pelo amor, incentivo, companheirismo e apoio, em todos os momentos de nossas vidas.

Aos meus pais, Erasmo e Edilene, pelo amor incondicional e por todos os esforços que fizeram para minha formação, seja pessoal, seja profissional.

Aos meus irmãos, Danilo e Daniela, sempre na torcida, me escutam, me encorajam e me acalmam, quando necessário.

À Érika, meu exemplo de dedicação e persistência, pelas palavras de incentivo, momentos de confidências e por sempre acreditar na causa ambiental.

À Gabriela, profissional que chegou para me encorajar na busca pelos meus sonhos.

Aos professores, Eduardo e Míriam, pela disponibilidade de orientação, pelo profissionalismo, por todas as contribuições feitas para que esse estudo pudesse ser concluído, sobretudo ao considerarmos o cenário desafiador de pandemia que vivenciamos. Agradeço ainda por me oferecerem oportunidades únicas, como a participação no E-Hackathon, Prêmio Boas Prática e outros projetos, que contribuíram não apenas para o meu desenvolvimento profissional, como também para o meu desenvolvimento pessoal. Sinto-me honrada de tê-los como orientadores!

Aos colegas do grupo GEAPS Membranas, pelo acolhimento desde o meu primeiro contato, troca de experiências e ajuda mútua no dia a dia, em especial à Mariana Mendes, que me auxiliou nos ensaios em escala piloto.

Aos mestres e técnicos do PPG-SMARH, por todo conhecimento transmitido e pela dedicação ao ensino e pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, Prof.^a Dra. Luzia Franca, Prof. Dr. Marcelo Cardoso e Prof. Dr. Roberto Carvalho, por aceitarem o convite e contribuírem de forma valiosa para a conclusão deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, por manterem a pesquisa neste país em meio às dificuldades.

A todos, que de alguma forma contribuíram para a realização dessa etapa, seja com uma palavra, um sorriso ou um gesto, deixo a minha gratidão!

“Das mãos de Deus recebemos um jardim; aos nossos filhos não podemos deixar um deserto. Cuidemos da nossa mãe Terra!”

Papa Francisco

RESUMO

A reciclagem de membranas de Osmose Inversa (OI) via tratamento oxidativo é uma alternativa para minimizar os impactos do descarte e ampliar o acesso à água potável. O objetivo desta pesquisa foi desenvolver membranas recicladas capazes de reter ferro (Fe) e manganês (Mn) dissolvidos de águas superficiais, para fins de abastecimento. Na escala de bancada, utilizou-se o módulo de OI em fim de vida útil, modelo BW30, que foi desconstituído para obter amostras de membranas com área aproximada de 0,64 cm². A reciclagem das membranas foi feita por meio de imersão em hipoclorito de sódio - NaClO (10-12%), em intensidades de contato entre 4.000 ppm·h e 80.000 ppm·h. As membranas recicladas foram testadas com solução sintética de cloreto férrico (5 mg·L⁻¹ de Fe³⁺) e sulfato de manganês (5 mg·L⁻¹ de Mn²⁺). O sistema foi avaliado a pressões entre 4 e 12 bar. Também foram avaliados os parâmetros turbidez, cor aparente, condutividade elétrica, pH e potencial de oxirredução. Em escala piloto, o tratamento oxidativo foi feito no módulo de OI em fim de vida útil modelo LP-2540, cuja área é 2,6 m². O desempenho do módulo reciclado foi avaliado para o tratamento de água do rio Paraopeba, coletada nos períodos de seca e de chuvas, em operação contínua por 50 h e pressão de 1 bar. Por fim, avaliou-se os custos da reciclagem de membrana. Todas as membranas recicladas apresentaram efetividade na remoção de Fe (> 99%), em escala de bancada. No caso do Mn, foi possível selecionar uma condição de reciclagem de membrana (33.000 ppm·h) com boa eficiência de remoção de Mn (~ 87%) e permeabilidade de 7,35 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹ similar à membranas de nanofiltração comercial (7,20 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹). A eficiência de remoção do Mn (> 98%) foi potencializada incluindo-se a pré-oxidação da água de estudo com NaClO (5 mg·L⁻¹ de Cl⁻ e pH 8), seguida de filtração pela membrana reciclada (42.000 ppm·h). Em escala piloto, a membrana reciclada (42000 ppm·h) apresentou desempenho semelhante a uma membrana de ultrafiltração (UF) moderadamente aberta, com permeabilidade de ~39 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹. As remoções de Fe e Mn foram > 99% e > 90%, respectivamente, com alta eficiência na remoção de cor e turbidez. O custo da reciclagem de membrana foi previsto em US\$ 11,50, considerado 97% menor do que as membranas comerciais disponíveis. Portanto, a membrana reciclada indicada mostrou-se eficiente na remoção de Fe e Mn dissolvidos, sendo promissoras para o tratamento descentralizado de água para abastecimento.

Palavras-chave: membrana reciclada, ferro, manganês, pré-oxidação, tratamento descentralizado.

ABSTRACT

Recycling of Reverse Osmosis (RO) membranes by oxidative treatment is an alternative to minimize the impacts of disposal and increase access to drinking water. The objective of this research was to develop recycled membranes capable of retaining dissolved iron (Fe) and manganese (Mn) from surface water, for supply purposes. On the bench scale, end-of-life RO module, model BW30, was deconstructed to obtain membranes with approximate area of 0.64 cm². Oxidative treatment was done by sodium hypochlorite - NaClO (10-12%) immersion at exposure dose between 4,000 ppm·h and 80,000 ppm·h. Recycled membranes were tested with synthetic solution of ferric chloride (5 mg·L⁻¹ of Fe³⁺) and manganese sulfate (5 mg·L⁻¹ of Mn²⁺). The system was rated at pressures between 4 and 12 bar. Turbidity, apparent color, electrical conductivity, pH, and redox potential were also evaluated. At pilot scale, oxidative treatment was performed in the end-of-life RO module model LP-2540, whose area is 2.6 m². The performance of the recycled module was evaluated for water treatment from Paraopeba River, collected during dry and rainy periods, in continuous operation for 50 h and 1 bar pressure. Finally, the membrane recycling costs were evaluated. All recycled membranes were effective in Fe removal (> 99%), at bench scale. For Mn, it was possible to select a membrane recycling condition (33,000 ppm·h) with Mn removal satisfactory efficiency (~87%) and permeability of 7.35 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ like commercial nanofiltration membranes (7.20 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹). Mn removal efficiency (> 98%) was enhanced by including pre-oxidation of the study water with NaClO (5 mg·L⁻¹ of Cl⁻ and pH 8), followed by filtration through the recycled membrane (42,000 ppm·h). At pilot scale, recycled membrane (42000 ppm·h) performed like a moderately open ultrafiltration membrane with a permeability of ~39 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. Fe and Mn removals were > 99% and > 90%, respectively, with high efficiency in color and turbidity removal. Membrane recycling cost was predicted to be \$11.50, considered 97% lower than available commercial membranes. Therefore, recycled membrane was shown to be efficient in removing dissolved Fe and Mn, and it is promising for decentralized water treatment for water supply.

Keywords: recycled membrane, iron, manganese, pre-oxidation, decentralized treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.2.1 - Processo de osmose natural e osmose inversa.	25
Figura 3.2.2 - Estrutura das membranas tipo CFF de poliamida aromática	27
Figura 3.2.3 - Desenho esquemático do módulo espiral.....	28
Figura 3.3.1 - Economia circular no setor de membranas	36
Figura 3.3.2 - Mecanismo de ataque do cloro as membranas de poliamida aromática.	42
Figura 3.3.3 - Economia circular no contexto de membranas recicladas	52
Figura 3.4.1 - Diagrama Poubaix de distribuição das espécies de ferro na água.	56
Figura 3.4.2 - Diagrama Poubaix de especiação de manganês na água.	57
Figura 3.4.3 - Mapa da bacia hidrográfica do rio Paraopeba, com destaque para o trecho que compreende a RMBH.	62
Figura 4.1 - Síntese das etapas metodológicas	78
Figura 4.1.1 - Coleta de água no rio Paraopeba, no período chuvoso.	79
Figura 4.1.2 - Coleta de água do rio Paraopeba no período de seca.....	79
Figura 4.1.3 - Ilustração dos pontos de monitoramento do Rio Paraopeba.....	80
Figura 4.2.1 - Módulo de OI descartado após abertura	82
Figura 4.2.2 - Membrana: (a) folha de membrana; (b) membranas recortadas.	83
Figura 4.3.1 - Desenho esquemático da unidade de permeação em bancada.....	83
Figura 4.3.2 - Célula de permeação: a) representação esquemática; b) foto frontal	84
Figura 4.5.1 - Módulo de OI descartado configuração espiral, modelo LP-2540.	91
Figura 4.5.2 - Recipiente utilizado para limpeza, reumedecimento e tratamento oxidativo do módulo descartado de OI.....	92
Figura 5.1.1 - Histograma e curva de normalidade para o parâmetro ferro dissolvido.	95
Figura 5.1.2 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal da concentração de ferro dissolvido no rio Paraopeba.....	96
Figura 5.1.3 - Histograma e curva de normalidade para o parâmetros manganês total.....	97
Figura 5.1.4 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal da concentração de manganês total no rio Paraopeba.	98
Figura 5.1.5 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal 2000-2019 de turbidez no rio Paraopeba.....	99
Figura 5.1.6 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal 2000-2019 da concentração de sólidos totais no rio Paraopeba.	99
Figura 5.2.1 - Resultados experimentais de fluxo permeado médio normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo.	103
Figura 5.2.2 - Resultados experimentais de fluxo permeado médio normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo para membranas de NF comercial e membrana reciclada F a 10 bar.	104
Figura 5.2.3 - Permeabilidade operacional (J/P) das membranas avaliadas.....	105
Figura 5.2.4 - Formação de torta nas membranas: a) membrana A operada a 4 bar; b) membrana C operada a 6 bar; c) membrana F operada com 10 bar de pressão; d) membrana de NF comercial operada a 10 bar.....	110
Figura 5.2.5 - Gráfico de Box-Whisker para os resultados de turbidez da alimentação e do permeado.	111
Figura 5.2.6 - Gráfico de Box-Whisker para os resultados de cor da alimentação e do permeado.	111
Figura 5.2.7 - Gráfico de Box-Whisker para pH da alimentação e do permeado.	112

Figura 5.2.8 - Gráfico de Box-Whisker para E_H da alimentação e do permeado.....	112
Figura 5.2.9 - Diagrama Pourbaix de especiação de Fe para alimentação e permeado.....	113
Figura 5.2.10 - Diagrama Pourbaix de especiação de Mn para a alimentação e permeado. ...	114
Figura 5.2.11 - Formação de material em suspensão durante a execução do ensaio de pré-oxidação.....	118
Figura 5.2.12 - Diagrama Pourbaix para Mn após a pré-oxidação da água de estudo	119
Figura 5.2.13 - Torta formada na superfície da membrana reciclada C (a) ao tratar apenas a água fortificada e (b) após pré-oxidação da água fortificada.	121
Figura 5.3.1 - Presença de sólidos na solução de limpeza da membrana (a); coloração escura observada no NaClO durante o tratamento oxidativo do módulo (b).....	122
Figura 5.3.2 - Fluxo de permeado normalizado a 25°C durante a operação contínua do módulo reciclado para tratamento da água do Rio Paraopeba dos períodos seco e chuvoso.	126
Figura 5.3.3 - Aspecto da água coletada no rio Paraopeba no período (a) seco e (b) chuvoso.	127
Figura 5.3.4 - Comparativo entre a água de rio após pré-oxidação (à esquerda) e o permeado obtido.....	128

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 4.1.1 - Descrição dos pontos de monitoramento de água do rio Paraopeba.	80
Tabela 4.2.1 - Principais características do módulo de membrana de OI modelo BW30	82
Tabela 4.4.1 - Condições para reciclagem das membranas	85
Tabela 4.5.1 - Principais características da membrana de OI modelo LP-2540.....	91
Tabela 5.1.1 - Resultados do teste de Mann Whitney para verificação de diferença significativa entre períodos seco e chuvoso	100
Tabela 5.1.2 - Resultados do teste de Mann Whitney para verificação de diferença significativa entre períodos seco e chuvoso após o rompimento da barragem.....	101
Tabela 5.2.1 - Permeabilidade operacional das membranas (J/P).	105
Tabela 5.2.2 - Eficiência média de remoção de ferro e manganês dissolvidos em função da pressão aplicada.....	108
Tabela 5.2.3 - Resultados médios de permeabilidade hidráulica ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	116
Tabela 5.2.4 - Resultados médios de rejeição de $MgSO_4$	117
Tabela 5.2.5 - Eficiência de remoção do Fe e Mn pela membrana reciclada C após pré-oxidação da água de estudo	118
Tabela 5.3.1 - Resultados da caracterização módulo de OI descartado antes e após o tratamento oxidativo	123
Tabela 5.3.2 - Análise da água bruta do Rio Paraopeba.....	125
Tabela 5.3.3 - Resultados da caracterização do permeado	129
Tabela 5.4.1 - Custos de insumos utilizados no tratamento oxidativo do módulo reciclado .	134
Tabela 5.4.2 - Custos de investimento para o sistema de tratamento de água proposto.....	136
Tabela 5.4.3 - Custos de manutenção e operação da rota de tratamento avaliada.....	136
Quadro 3.3.1 - Principais estudos sobre reciclagem de membranas via tratamento oxidativo que utilizaram $NaClO$ como agente oxidante.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\Delta V/\Delta t$	Volume de permeado pelo tempo ($m^3 \cdot h^{-1}$)
A	Área de permeação (m^2)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> – Microscopia de Força Atômica
As	Arsênio
C_a	Concentração de sais na alimentação ($mg \cdot L^{-1}$).
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CapEX	<i>Capital Expenditure</i>
CFF	Compósito de Filme Fino
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico
C_{MR}	Custo da reciclagem de membranas
C_{TA}	Custo do tratamento de água
COPAM	Conselho de Política Ambiental
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
C_p	Concentração de sais no permeado ($mg \cdot L^{-1}$);
CPRM	Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais
Cu	Cobre
C_T	Custo total do processo;
d	Massa específica de NaClO.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ED	Eletrodiálise
E_H	Potencial de oxirredução
ESF	Energia Solar Fotovoltaica
ETA	Estação de Tratamento de água
Fe	Ferro
GDM	<i>Gravity-driven membrane</i> – Membrana impulsionada pela gravidade
HCl	Ácido Clorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_2SO_5	Ácido caro
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
J_N	Fluxo normalizado a 25 °C
KI	Iodeto de potássio
$KMnO_4$	Permanganato de potássio
LDM	Limite de Detecção do Método
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> – Polietileno de baixa densidade
M	Massa de iodato de potássio utilizado na padronização

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MMA	Ministério de Meio Ambiente
MMC	Massa Molar de Corte
Mn	Manganês
MnO ₂	Dióxido de Manganês
MON	Matéria Orgânica Natural
MS	Ministério da Saúde
NaCl	Cloreto de Sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaHSO ₃	Bissulfito de sódio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sódio
NBR	Norma Brasileira
NF	Nanofiltração
N _{re}	Normalidade corrigida de tiosulfato de sódio
OD	Oxigênio Dissolvido
OI	Osmose Inversa
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OpEX	<i>Operational Expenditure</i>
PA	Poliamida Aromática
PAD	Programa Água Doce
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-naftol
PES	Poliéster
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PSM	Processo de Separação por Membranas
PSU	Polissulfona
R	Rejeição salina (%);
RDA	<i>Recommended Dietary Allowances</i> - Ingestão Dietética Recomendada
RMBH	Região Metropolitana de Belo Horizonte
Si	Silício
ST	Sólidos Totais
UF	Ultrafiltração
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
V	Volume da amostra de NaClO
V _a	Volume de ácido gasto na titulação de padronização do tiosulfato de sódio
V _{aliquota}	Volume alíquota
V _{diluição}	Volume diluição
VG	Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação
VPM	Valor Máximo Permitido
μ (25°C)	Viscosidade da água na temperatura de 25°C (Pa·s).

μ (T) Viscosidade da água na temperatura do processo (Pa·s);
 ρ Massa específica da água (1000 Kg·m⁻³)
 α Nível de significância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	JUSTIFICATIVA	20
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	23
3.2	OSMOSE INVERSA E NANOFILTRAÇÃO	24
3.2.1	<i>Incrustação.....</i>	<i>31</i>
3.3	ECONOMIA CIRCULAR E RECICLAGEM DE MEMBRANAS.....	34
3.3.1	<i>Reúso e reciclagem de membranas.....</i>	<i>36</i>
3.3.2	<i>Reciclagem de membrana via Tratamento Oxidativo.....</i>	<i>40</i>
3.4	METAIS EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO.....	54
3.4.1	<i>Ocorrência de metais em águas de abastecimento.....</i>	<i>54</i>
3.4.2	<i>Toxicidade de metais em água de abastecimento.....</i>	<i>59</i>
3.4.3	<i>Área de Estudo: Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba.....</i>	<i>61</i>
3.4.4	<i>Técnicas de remoção de metais em água de abastecimento.....</i>	<i>65</i>
3.5	SISTEMAS DESCENTRALIZADOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA ASSISTIDOS POR ENERGIA SOLAR FOTVOLTAICA.....	69
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA DE DADOS AMBIENTAIS	73
3.7	CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA REVISÃO DE LITERATURA	75
4	MATERIAL E MÉTODOS	78
4.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM.....	78
4.1.1	<i>Avaliação da sazonalidade na qualidade da água do Rio Paraopeba</i>	<i>79</i>
4.2	MÓDULOS DE MEMBRANA DE OI EM FIM DE VIDA ÚTIL.....	81
4.3	UNIDADE EXPERIMENTAL.....	83
4.4	PROCEDIMENTOS E ENSAIOS EM LABORATÓRIO	84
4.4.1	<i>Preparo e limpeza das membranas de OI descartadas.....</i>	<i>84</i>
4.4.2	<i>Tratamento Oxidativo.....</i>	<i>85</i>
4.4.3	<i>Avaliação do desempenho das membranas recicladas.....</i>	<i>86</i>
4.5	APLICAÇÃO DA MEMBRANA RECICLADA PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA SUPERFICIAL EM ESCALA PILOTO DE LONGO PERÍODO	90
4.6	AVALIAÇÃO PRELIMINAR ECONÔMICA DO SISTEMA DE TRATAMENTO PROPOSTO	94
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1	AVALIAÇÃO DA SAZONALIDADE NA QUALIDADE DO RIO PARAPEBA	95
5.2	DESEMPENHO DA MEMBRANA RECICLADA.....	102
5.2.1	<i>Fluxo permeado e permeabilidade operacional das membranas recicladas</i>	<i>102</i>
5.2.2	<i>Eficiência de remoção de ferro e manganês dissolvidos.....</i>	<i>107</i>
5.2.3	<i>Permeabilidade hidráulica e Rejeição salina.....</i>	<i>115</i>
5.2.4	<i>Resultados da integração da pré-oxidação e ultrafiltração</i>	<i>118</i>
5.3	ENSAIOS COM ÁGUA SUPERFICIAIS EM ESCALA PILOTO EM LONGO PERÍODO	121
5.3.1	<i>Tratamento oxidativo do módulo de OI piloto.....</i>	<i>122</i>
5.3.2	<i>Aplicação do módulo reciclado na rota de tratamento da água superficial</i>	<i>124</i>
5.4	AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR DA ROTA DE TRATAMENTO	134
6	CONCLUSÕES.....	137
7	RECOMENDAÇÕES	140
	REFERÊNCIAS	142

APÊNDICES..... 168

APÊNDICE I – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA ANÁLISE DO TEOR DE CLORO ATIVO, CONFORME ABNT NBR 9425/2005	168
APÊNDICE II - ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE FERRO	170
APÊNDICE III - ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS (FAIXA ALTA)	171
APÊNDICE IV - ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS (FAIXA BAIXA)	172

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da população, aliado às mudanças climáticas e ao desenvolvimento econômico ameaçam a água, um recurso essencial à vida e direito de todos.

O acesso à água segura e de qualidade para consumo humano é uma questão global. Estima-se que dois bilhões de pessoas no mundo não têm acesso à água potável e ao saneamento básico, sendo que populações rurais, comunidades isoladas e/ou assentamentos informais nos centros urbanos em países em desenvolvimento são as mais afetadas. No Brasil, 35 milhões de cidadãos não têm acesso a água potável e 100 milhões não possuem sistema de esgotamento sanitário adequado (ONU, 2019). Portanto, a atenção atual com o uso da água não se restringe apenas a sua falta, mas sobretudo a sua produção, qualidade e forma de distribuição.

Deste modo, o crescimento da população e a demanda de água ultrapassam os recursos hídricos disponíveis e novas tecnologias se fazem necessárias para atender a necessidade da população e assegurar o uso sustentável dos mananciais (MOLINA *et al.*, 2018).

A Organização das Nações Unidas – ONU propôs a universalização da água e esgotamento sanitário até o ano de 2030 (ONU, 2016). Para alcançar esse objetivo e atenuar a crise de água em países em desenvolvimento é preciso soluções inovadoras, descentralizadas, sustentáveis e de baixo custo, de modo a permitir melhorias para a situação sanitária e as condições de vida da população (HUANG *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2020).

A atividade minerária situada próximo à cabeceiras de grandes bacias hidrográficas é mais um fator que coloca em risco a qualidade e segurança hídrica (MELLO *et al.*, 2020), sobretudo quando se trata dos eventos de rompimento de barragem de rejeito da mineração, que aconteceram nas cidades de Mariana – MG (2015) e Brumadinho – MG (2019).

A presença de metais na água, tais como ferro (Fe) e manganês (Mn), altera suas propriedades organolépticas e pode comprometer o sistema operacional, devido a ocorrência corrosão e incrustações (GERKE *et al.*, 2016; IYARE, 2019; LI *et al.*, 2019b; YANG *et al.*, 2012). Além disso, a ingestão de concentrações acima do recomendável pode levar ao desenvolvimento de patologias (BOUCHARD *et al.*, 2018; VALENTI, GARNER, 2019).

Sistemas convencionais de tratamento, além de não suportarem a demanda atual de água, seja por falta de investimento ou por condições técnicas, não conseguem ser eficientes na remoção de metais e poluentes emergentes. Para melhorar a qualidade da água potável, pode-se aprimorar os sistemas de abastecimento de água já existentes, porém o custo para alguns municípios pode tornar esta opção inviável.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm sido adotados para o tratamento de água em vários países devido a sua capacidade de produzir água de elevada qualidade a partir de diferentes fontes (HADDAD *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2019; ARNAL *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Destacam-se como vantagem em relação aos processos convencionais a operação contínua, processos e sistemas mais compactos, ajuste nas propriedades das membranas de acordo com cada aplicação, não demanda reagentes químicos para o tratamento da água, especificidade na remoção de contaminantes e alta qualidade da água tratada (BOUSSOUGA *et al.*, 2021; FOUREAUX *et al.*, 2019; IMBROGNO; SCHÄFER, 2021; MOREIRA *et al.*, 2021a; MORÓN-LÓPEZ *et al.*, 2019a, 2019b).

Dentre os PSM, a Osmose Inversa (OI) e a Nanofiltração (NF) são utilizadas em diversas regiões do mundo em instalações de dessalinização de águas salobra e salgada (BOULAHFA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2018; SU *et al.*, 2017; WAFI *et al.*, 2019; WALSCHOT *et al.*, 2020).

Porém, devido à grande expansão do uso dessas tecnologia em todo o mundo, tem ocorrido um grande aumento no descarte de módulos de membranas, com consequentes impactos econômicos e ambientais adversos. Como forma de favorecer a economia circular no setor, diversas iniciativas de reutilização e de reciclagem das membranas de OI descartadas tem sido pensadas (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017; LAWLER *et al.*, 2015; GÁRCIA-PACHECO *et al.*, 2017; SENÁN-SALINAS *et al.*, 2021).

A reciclagem de membranas via tratamento oxidativo é uma técnica de conversão química que utiliza agentes oxidantes, como hipoclorito de sódio (NaClO), para degradar a camada de poliamida aromática densa da membrana descartada de OI, transformando-a de uma membrana densa para uma membrana porosa para diversas aplicações. A técnica é de baixo custo e de fácil replicabilidade. Membranas recicladas tem sido empregadas com sucesso no tratamento de água para abastecimento, tratamento de águas cinzas e fins industriais (AHMED; JAMAL, 2020;

COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2021; KHALESS *et al.*, 2021).

Diante do exposto, este trabalho propõe agregar valor as membranas descartadas de OI por meio do processo de reciclagem via tratamento oxidativo, para que possam ser utilizadas nos sistemas descentralizados de tratamento de água, inclusive em situações emergenciais.

1.1 Justificativa

Este trabalho vai ao encontro do princípio de responsabilidade socioambiental, com o propósito de minimizar os impactos da geração de resíduos oriundos de módulos de membranas de OI descartadas, aplicando a reciclagem de membranas em sistemas descentralizados de tratamento de água em comunidades remotas.

Assim, principalmente, busca-se favorecer o acesso à água de qualidade, num contexto de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e aumento das concentrações de metais dissolvidos nas águas superficiais como consequência da redução das condições adequadas em bacias hidrográficas. Por conseguinte, a reciclagem de membranas está alinhada à tendência da abordagem da economia circular.

A tendência do uso de PSM no tratamento de água é motivada pela pressão da legislação voltada à melhoria contínua da qualidade da água e pela maior sensibilidade do público em relação à presença de patógenos e poluentes na água, uma vez que as membranas, tais como de osmose inversa e nanofiltração, permitem o tratamento efetivo para separação de contaminantes requeridos pelos padrões regulamentados.

A rota de tratamento de água com membranas já vem sendo amplamente utilizada em diferentes escalas no mundo e no Brasil. O diferencial do presente trabalho é o desenvolvimento tecnológico de membranas recicladas de baixo custo direcionada à remoção de metais dissolvidos, tendo em vista que os sistemas convencionais de tratamento de água são limitados na remoção desses contaminantes. O estudo está voltado à aplicação de membranas recicladas

em sistemas de tratamento descentralizados, para regiões remotas, comunidades isoladas ou em situação emergencial.

Este trabalho se insere em um projeto maior, realizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA/UFMG, que desde 2013 vem investigando a reciclagem de membranas poliméricas e as possibilidades de aplicação das membranas recicladas. Desde então, tem-se estudado o protocolo de oxidação das membranas descartadas de OI (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017), a aplicabilidade no tratamento de água superficiais (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018) e no tratamento terciário de efluente doméstico (LEMOS *et al.*, 2019), a utilização de membranas recicladas no reator fotocatalítico para polimento do efluente de refinaria de petróleo (OLIVEIRA *et al.*, 2020); e a remoção de arsênio de águas superficiais (MOREIRA *et al.*, 2021a).

Assim sendo, este estudo propõe uma alternativa descentralizada para abastecimento de água em regiões remotas e/ou isoladas que utilize membranas recicladas para remover ferro e manganês dissolvidos, bem como contribua para a minimização de resíduos de módulos de OI descartados.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Obter membranas de baixo custo capazes de reter metais dissolvidos a partir da reciclagem de membranas de osmose inversa (OI) com vida útil encerrada, para tratamento de águas superficiais, destinadas à dessedentação humana e animal.

2.2 *Objetivos específicos*

- Estabelecer um protocolo de oxidação (reciclagem) de membranas de OI em final de vida para transformação em membranas com potencial de remoção de metais dissolvidos (Fe e Mn) de água;
- Caracterizar a membrana reciclada selecionada em termos de rejeição de Fe e Mn dissolvidos, permeabilidade hidráulica e rejeição salina;
- Avaliar a pré-oxidação da água de estudo como forma de pré-tratamento;
- Caracterizar a água superficial em termos de concentração de Fe e Mn, cor, turbidez, condutividade elétrica, pH e potencial oxirredução.
- Investigar a aplicação da membrana reciclada para o tratamento da água superficiais em escala piloto quanto ao atendimento ao padrão de potabilidade vigente no Brasil para a água tratada utilizando a membrana reciclada;
- Realizar avaliação econômica preliminar da rota de tratamento proposta.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Contextualização

A qualidade e a quantidade da água potável disponível no planeta tem sido ameaçadas pelo rápido crescimento da população, urbanização e mudanças climáticas (LEE *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2020), de modo que populações em zonas rurais, comunidades isoladas e/ou assentamentos informais urbanos em países em desenvolvimento são as mais afetadas.

Nestes locais, mulheres e crianças geralmente são responsáveis por buscarem água para o lar - tarefa que demanda tempo que poderia ser investido na educação, por exemplo. Estima-se que 3,3 milhões de crianças e 13,5 milhões de mulheres fazem esse tipo de trabalho diariamente, com tempo de coleta de 20 a 30 minutos (ONU, 2016).

O Brasil concentra 12% das reservas de água superficial do planeta. Apesar de ser considerada uma das maiores fontes de água doce do mundo, o país luta contra a forma desigual de distribuição de água e busca solucionar as diferentes necessidades nas diferentes regiões (SILVA *et al.*, 2018).

Os sistemas convencionais de tratamento de água não conseguem atender à demanda atual de água potável, sendo necessária tecnologias descentralizadas para suprir as necessidades de águas potável de populações em comunidades remotas, rurais, isoladas e/ou situações emergenciais. Dentre as tecnologias descentralizadas, os PSM tem sido aplicados com sucesso no tratamento de água superficiais e subterrâneas (ARNAL *et al.*, 2018; SCHÄFER *et al.*, 2018; SCHUMANN *et al.*, 2020; SILVA; SHARQAWY, 2020).

A dessalinização é a alternativa mais utilizada por diversos países e regiões caracterizadas por escassez hídrica para suprir a demanda por água potável, tanto para fins domésticos quanto para fins industriais (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2018; DELGADO-TORRES *et al.*, 2020; OKAMPO; NWULU, 2021), sendo utilizada em vários locais do mundo, sobretudo em ilhas e comunidades rurais (ALI *et al.*, 2018; ALKAISI *et al.*, 2017; BOULAHFA *et al.*, 2019; IMBULANA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2018). O processo de dessalinização divide-se em duas categorias principais: a dessalinização térmica e a dessalinização por membranas.

A dessalinização térmica faz uso das técnicas de destilação por compressão de vapor, destilação multiefeito e destilação flash de multiestágios, que tem como princípio o calor para vaporizar água doce. A dessalinização por membranas é vantajosa em relação à dessalinização térmica devido ao menor custo, menor infraestrutura, versatilidade da alimentação e nenhum requisito de energia térmica (KUCERA, 2019).

Os processos de dessalinização por membranas, que incluem a osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), osmose direta e a eletrodialise (ED), têm como força motriz o gradiente de pressão e no caso da ED, o gradiente de potencial elétrico (BELLONA, 2019; KUCERA, 2010; WALSCHOT *et al.*, 2020).

3.2 Osmose Inversa e Nanofiltração

A osmose é um fenômeno natural pela qual a água (solvente) movimenta-se de um meio hipotônico (menos concentrado em soluto) para um meio hipertônico (mais concentrado em soluto) através de uma membrana semipermeável, ou seja, que permite a passagem do solvente, mas não do soluto. O processo continua até alcançar o equilíbrio. A diferença de altura entre as colunas do sistema denomina-se pressão osmótica (π). A pressão osmótica é a pressão exercida sobre um sistema para evitar que a osmose ocorra. No caso da osmose inversa (OI), o solvente passa pela membrana semipermeável do sentido hipertônico para hipotônico. Para que isso ocorra, é necessário aplicar uma pressão mecânica no meio hipertônico superior à pressão osmótica, a fim de inverter o sentido do fluxo de soluto que atravessa a membrana semipermeável (BAKER, 2012b; QASIM *et al.*, 2019). A Figura 3.2.1 ilustra o processo de osmose e osmose inversa.

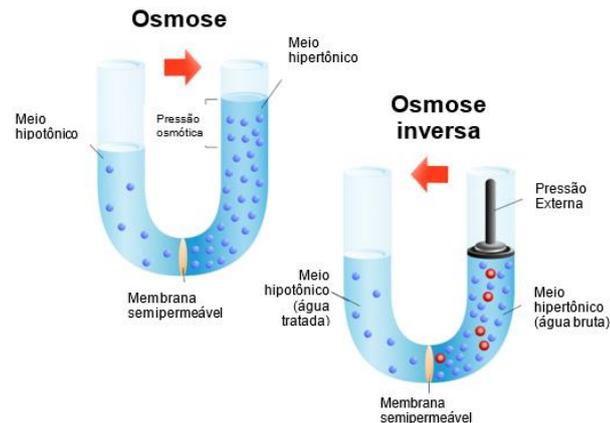


Figura 3.2.1 - Processo de osmose natural e osmose inversa.

Membranas de OI alcançam eficiência superior a 99% na rejeição de sais monovalentes, como Na^+ e Cl^- , além de moléculas orgânicas de baixa massa molar (< 50 Da) (BAKER, 2012b; DOW, 2011; DUPONT, 2020; GOHIL; SURESH, 2017).

A dessalinização por OI tem crescido exponencialmente desde a década de 1970 (GREENLEE *et al.*, 2009). Em 2000, o volume de água dessalinizada por fontes térmicas foi praticamente igual ao volume gerado pela OI, 11,6 milhões de m^3/dia e 11,4 milhões de m^3/dia , respectivamente (JONES *et al.*, 2019). Na atualidade, 65,5 milhões de m^3/dia de água dessalinizada são produzidas a partir da OI, o que representa 69% da água dessalinizada produzida mundialmente e 89% das plantas de dessalinização (JONES *et al.*, 2019).

Nesse sentido, a OI é a técnica mais utilizada para dessalinização de água no mundo. Tal crescimento é atribuído às melhorias contínuas no processo, tais como desenvolvimentos em materiais de membrana e design de módulos, pré-tratamento da água de alimentação e redução no consumo de energia, o que leva à redução de custos (LEE *et al.*, 2011).

Países do Oriente Médio ainda optam pela dessalinização térmica devido ao fácil acesso à energia proveniente de combustíveis fósseis. Além disso, a água da região contém elevadas concentrações de sais, o que necessitaria de pressões superiores a que os módulos de membranas suportam para serem retirados (ALI *et al.*, 2018; JONES *et al.*, 2019).

Estima-se que a dessalinização térmica seja de 10 a 15 vezes mais cara que a OI (BRASIL, 2014). O custo da OI em grandes instalações ($> 40000 \text{ m}^3/\text{dia}$) varia entre \$0,8 a \$1,2 por metro cúbico de água tratada. Para pequenas instalações ($10 \text{ m}^3/\text{dia}$), o custo varia de \$1,44 a \$1,65 por metro cúbico. O custo depende do tipo de água a ser tratada, tipo de pré-tratamento utilizado e da capacidade de dessalinização (m^3/dia) (ALKAISI *et al.*, 2017; SILVA; SHARQAWY, 2020; VOUTCHKOV, 2018).

Estudo feito por Jones *et al.* (2019) apontou a existência de 15906 grandes instalações de dessalinização no mundo, cuja capacidade de dessalinização atinge cerca de 95,37 milhões de m^3/dia , o que equivale à produção anual de 34,81 bilhões de m^3 .

Em se tratando de consumo energético, uma planta de OI para água salobra consome de 1,5 a 3 kWh/m^3 , enquanto para água salina gasta-se de 3 a 7 kWh/m^3 . Sistemas de dessalinização térmica chegam a consumir até 28 kWh/m^3 , dependendo da técnica utilizada (ALKAISI *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019d).

No Brasil, o Programa Água Doce (PAD), iniciado em 1997 pelo governo Federal, procurou desenvolver técnicas de dessalinização na região Nordeste do Brasil e Norte do Estado de Minas Gerais, na qual a disponibilidade hídrica é baixa e a salinidade das águas subterrâneas é elevada. As unidades de dessalinização do PAD operam com membranas de OI. O PAD implementou 1357 sistemas de dessalinização com membranas de OI em 298 municípios, beneficiando 216 mil pessoas de baixa renda que sofriam com a escassez de água (MMA, 2019; BRASIL, 2014).

Os sistemas atuais de OI e NF utilizam uma membrana tipo Compósito de Filme Fino (CFF), que consiste em três camadas, sendo elas: i) uma camada ultrafina, densa, ativa ou seletiva de poliamida aromática; ii) uma camada de suporte microporosa de polissulfona; e iii) uma base consideravelmente mais espessa feita de poliéster (tereftalato de polietileno). Membranas de CFF são produzidas a partir da polimerização interfacial (HABERT *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2011; MOHAMEDOU *et al.*, 2010; QASIM *et al.*, 2019). As camadas da membrana do tipo CFF estão ilustradas na Figura 3.2.2.

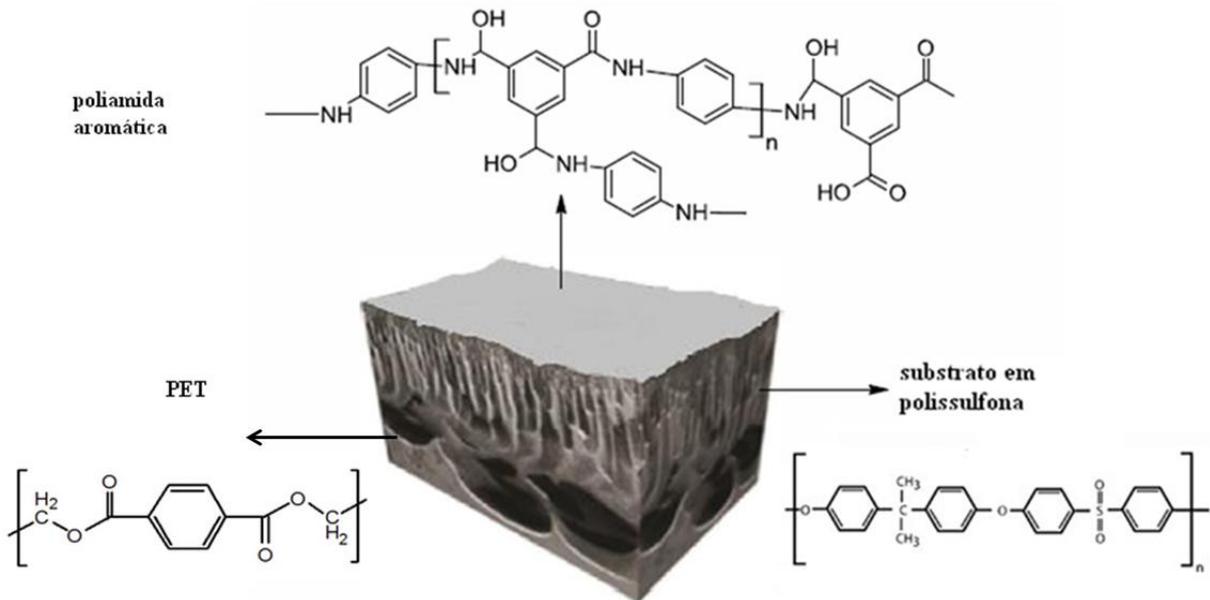


Figura 3.2.2 - Estrutura das membranas tipo CFF de poliamida aromática

Fonte: Adaptado de Ismail *et al.* (2015)

Os módulos de membranas de OI devem ser de fácil limpeza e substituição das membranas, baixo custo, alta densidade de empacotamento (grande área de membrana em um pequeno volume de módulo), o que torna o sistema compacto (KUCERA, 2010). Existem no mercado quatro configurações de módulos: fibra oca, placa e quadro, tubular e espiral, que é o mais utilizado na OI (QASIM *et al.*, 2019).

O módulo espiral, ilustrado esquematicamente na Figura 3.2.3, é composto por envelopes de membranas planas com apenas um dos lados abertos, que são colados no tubo perfurado. Os envelopes de membranas são separados por espaçadores, que facilitam o escoamento e minimizam o efeito da polarização da concentração. Os espaçadores mais finos que ficam na corrente do permeado também auxiliam no transporte do permeado em direção ao tubo central. A parte externa do módulo é fechada com resina ou fibras de vidro. A corrente de alimentação é feita tangencialmente e o permeado percorre o caminho em espiral em direção ao tubo perfurado central, no qual é coletado, enquanto o concentrado deixa o módulo pelo lado oposto ao da alimentação (KUCERA, 2010; SILVA *et al.*, 2018).

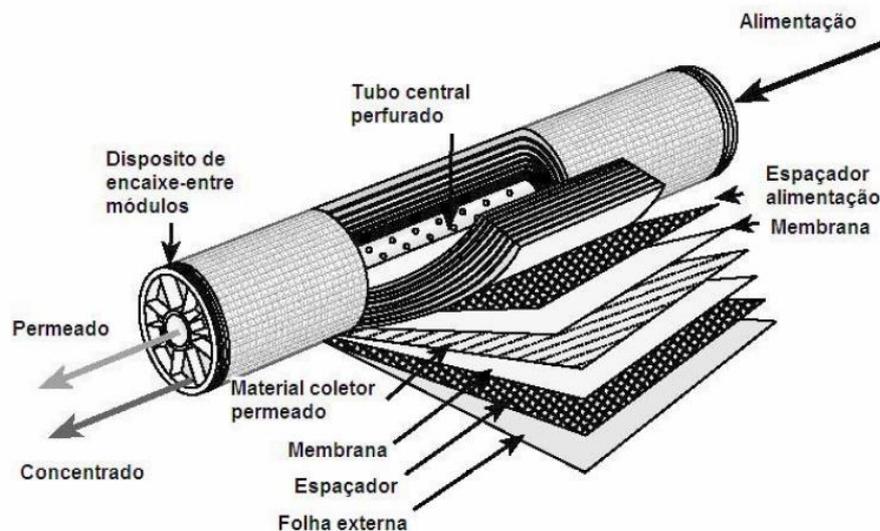


Figura 3.2.3 - Desenho esquemático do módulo espiral.

Fonte: Adaptado de Kucera, 2010.

O foco das pesquisas em módulos de membranas de OI consiste na otimização de condições hidrodinâmicas, bem como a redução do efeito da polarização da concentração (LEE *et al.*, 2011). Entende-se por polarização da concentração o processo que gera um acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana durante a permeação. Esse acúmulo faz com que a concentração próxima à superfície da membrana seja maior em relação ao seio da solução, o que oferece uma resistência adicional à transferência de massa (AL MAMUN *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2011).

Os módulos espirais são de difícil limpeza, o que os tornam mais susceptíveis à incrustação, caso a água de alimentação não receba um pré-tratamento adequado (QASIM *et al.*, 2019).

As técnicas convencionais utilizadas como pré-tratamento da OI incluem coagulação-floculação, desinfecção, carvão ativado granular e filtração (KAVITHA *et al.*, 2019). Além do tratamento convencional, técnicas de tratamento avançado como ozonização e membranas de NF, ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) podem ser utilizadas como pré-tratamento, de forma isolada ou em conjunto com os tratamentos convencionais (KAYA *et al.*, 2015; CHON e CHO, 2016; MONNOT *et al.*, 2017; TOUATI *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2020). A escolha do pré-tratamento depende das características da água de alimentação (GOH *et al.*, 2018; KAVITHA *et al.*, 2019).

Pontié *et al.* (2017) alegaram que o uso de NF no pré-tratamento da OI permite a passagem de alguns sais através da membrana, com isso há redução na pressão requerida pela OI, o que acarreta economia de energia e redução da incrustação.

Além da dessalinização da água, membranas de OI podem ser aplicadas no tratamento de águas salobras superficiais ou subterrâneas, de águas residuárias municipais e industriais, produção de água desmineralizada e água ultrapura para uso específico nas indústrias farmacêuticas e de semicondutores, bem como a produção de água de reúso (CHU *et al.*, 2021; HABERT *et al.*, 2006; MADAENI; SAMIEIRAD, 2010).

Membranas de NF são membranas que apresentam características intermediárias entre membranas de OI e UF, como rejeições de cloreto de sódio (NaCl) entre 20 e 80% e massa molar de corte para compostos orgânicos entre 200 e 1000 Da. Por isso, podem ser tratadas como membranas de OI de baixa pressão ou “abertas”, e ainda por uma membrana “fechada” de UF. A força motriz é o gradiente de pressão (BAKER, 2012a).

Além disso, membranas de NF são utilizadas na separação de sais inorgânicos divalentes e compostos orgânicos de baixa massa molar de corte (MMC) entre 300-500 Da (HABERT *et al.*, 2006; MOHAMMAD *et al.*, 2015). A rejeição de íons em sistemas de NF depende das características da membrana, da concentração da solução, massa molar e valência dos íons. Espera-se que membranas de NF rejeitem de 90-99% de íons multivalentes (BELLONA, 2019; BI *et al.*, 2016; BRUGGEN, 2013). O que difere o processo de NF da OI é que membranas de NF têm menor rejeição de sais monovalentes, alta rejeição de sais divalentes e maior fluxo (BAKER, 2012b).

Na membrana de NF, com tamanho de poro em torno de 1-2 nm, a remoção de contaminantes é atribuída ao impedimento estérico, à interação dielétrica e ao efeito Donnan. Em moléculas de carga nula, há predomínio de exclusão por tamanho. O impedimento estérico é responsável pela exclusão por tamanho. O mecanismo de rejeição de espécies iônicas baseia-se tanto pela exclusão por tamanho, quanto por interações eletrostáticas. A interação dielétrica faz com que a rejeição de espécies iônicas diminua com o aumento da concentração, devido à compressão da dupla camada elétrica na superfície da membrana, uma vez que a solução aquosa e a matriz

polimérica apresentam constantes dielétricas diferentes (BELLONA, 2019; BRUGGEN, 2013; COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018).

O efeito Donnan relaciona-se com a carga da superfície da membrana. Geralmente, a carga da superfície da membrana de NF é negativa em pH neutro. Solutos com carga oposta a carga da membrana são atraídos, enquanto solutos com carga semelhante são repelidos (BELLONA, 2019; BRUGGEN, 2013; GIAGNORIO *et al.*, 2018).

Pelo fato de a membrana de NF ser seletiva a um determinado contaminante, o campo de aplicação de NF é vasto, o que permite aplicações desde o tratamento de água e efluentes, a aplicações industriais com recuperação de subprodutos (CUHORKA *et al.*, 2020; EGEE-CORBACHO *et al.*, 2019; MARYAM *et al.*, 2020; NATH *et al.*, 2018; RICCI *et al.*, 2017; WADEKAR *et al.*, 2017).

Sistemas de tratamento de água superficiais e subterrâneas para fins de abastecimento utilizam NF para remover matéria orgânica natural (MON) e subprodutos da desinfecção com cloro (GARCÍA-VAQUERO *et al.*, 2014; HADDAD *et al.*, 2018) e diversos contaminantes, tais como ferro, manganês, cromo, arsênio, chumbo e cádmio (AL-RAISHDI *et al.*, 2013; CHÉRY LEAL *et al.*, 2015; GIAGNORIO *et al.*, 2018; HADDAD *et al.*, 2018); fluoreto (BOUHADJAR *et al.*, 2019; OWUSU-AGYEMAN *et al.*, 2018); sulfato (KOŠUTIĆ *et al.*, 2004); nitrato (LABARCA; BÓRQUEZ, 2020); agrotóxicos (BUENO *et al.*, 2016; GARCÍA-VAQUERO *et al.*, 2014; TATEOKA *et al.*, 2018) e fármacos (FOUREAUX *et al.*, 2019; GARCÍA-VAQUERO *et al.*, 2014; IMBROGNO; SCHÄFER, 2021). A NF pode ser aplicada ainda na dessalinização de água salobra e salina (PONTIÉ *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2017; WAFI *et al.*, 2019).

Wafi *et al.* (2019) constataram que a NF consome 29% a menos de energia que a OI, o que corrobora com a ideia de outros pesquisadores ao sugerirem que a NF é mais adequada para o tratamento de água superficial, por apresentar menor demanda energética (opera a pressões menores), remover matéria orgânica natural, agrotóxicos, metais multivalentes, cor e agentes microbiológicos (BUENO *et al.*, 2016; HADDAD *et al.*, 2018).

García-Vaquero *et al.* (2014) compararam a remoção de poluentes da água por meio do tratamento de água convencional e de um sistema piloto com membranas de NF comercial assistidas por painel fotovoltaico. As membranas se mostraram eficientes na remoção de cor e turbidez (100%), carbono orgânico dissolvido (93%), íons (97%), metais e metaloides (variando de 80% a 100%). Além disso, foi possível remover 53% dos trihalometanos presentes na água tratada convencionalmente. Portanto, o sistema por membranas de NF se mostrou mais eficiente que o convencional e pode ser utilizado em locais isolados que enfrentam problemas de qualidade de água.

3.2.1 Incrustação

Mesmo com todos os esforços para aprimorar os sistemas de OI e NF, a incrustação (*fouling*) é um problema inevitável que impacta o desempenho da membrana e um fator negativo para a sustentabilidade em instalações de dessalinização (GOH *et al.*, 2018).

Uma vez incrustada a membrana, ocorre à redução no fluxo do permeado bem como na rejeição salina, ou seja, a perda de sua capacidade seletiva de reter íons e produzir água dessalinizada conforme especificação. Para garantir a mesma porcentagem de recuperação de água torna-se necessário aumentar a pressão de operação, o que eleva os custos energéticos. Além disso, a frequência de limpeza química aumenta e pode contribuir para a diminuição da vida útil da membrana (GOH *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2017; MOHAMMAD *et al.*, 2015; QASIM *et al.*, 2019; SIM *et al.*, 2018; TANG; CHONG; FANE, 2011).

A incrustação é resultado da interação físico-química de impurezas contidas na água e com a superfície da membrana (QASIM *et al.*, 2019). Ela depende do tipo da membrana, tipo de água de alimentação, condições operacionais e hidrodinâmicas. Além disso, envolve mecanismos de adsorção, precipitação e/ou acumulação na superfície (incrustação externa) e nos poros das membranas (incrustação interna) (CHON; CHO, 2016; JIANG *et al.*, 2017; SAQIB; ALJUNDI, 2016).

Para Al Mamun *et al.* (2017), o mecanismo de incrustação se diferencia das membranas de baixa pressão (MF/UF) para as membranas de alta pressão (NF/OI). Nestas últimas, predomina

a incrustação superficial por se tratar de membranas não porosas, enquanto nas outras pode ocorrer tanto a incrustação superficial quanto a interna.

A literatura reporta quatro tipos de incrustação: coloidal, biológica (*biofouling*), orgânica e inorgânica (*scaling*) (MATIN *et al.*, 2021; QASIM *et al.*, 2019). A incrustação inorgânica é proveniente da precipitação ou cristalização, na superfície da membrana, de compostos inorgânicos presentes na água de alimentação, tais como carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, sílica (GUO *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2017). Em membranas de alta pressão, a polarização da concentração é um fator que favorece o depósito de sais na superfície da membrana. A formação de microcristais aumenta com o tempo devido à nucleação desses cristais, o que compromete o desempenho da membrana e degrada a camada seletiva (GOH *et al.*, 2018).

A incrustação orgânica pode ocorrer quando o pré-tratamento da água não é efetivo para remover a matéria orgânica. O processo de incrustação orgânica é influenciado pela química da água, interações incrustante-superfície da membrana e incrustante-incrustante (LEE *et al.*, 2020; MATIN *et al.*, 2021).

A matéria orgânica pode ser classificada em três categorias (AMY, 2008; GUO *et al.*, 2012): i) matéria orgânica natural (MON), que inclui as substâncias húmicas (ácido húmico, ácido flúvico e húmica); ii) matéria orgânica algácea, composta por moléculas extracelulares e intracelulares, bem como detritos; iii) matéria orgânica de efluentes, que é a matéria orgânica natural acrescida de produtos microbióticos solúveis proveniente do tratamento biológico de efluentes, por exemplo, proteínas, antibióticos, esteroides, ácido nucleicos.

O *biofouling* ocorre quando há deposição, proliferação e metabolismo de micro-organismos como bactérias, algas, protozoários e vírus (MATIN *et al.*, 2011; QASIM *et al.*, 2019). Tais micro-organismos provêm da água de alimentação e interagem com a superfície da membrana formando um biofilme. Essa interação depende das características da superfície da membrana, tais como carga, hidrofobicidade, material de composição, rugosidade; além das condições operacionais e da qualidade da água de alimentação (JIANG *et al.*, 2017).

Coloides são partículas com tamanho entre 1-1000 nm. Em sistemas de membranas, essas partículas são pequenas a ponto de passar pelo pré-tratamento e grandes a ponto de incrustar

membranas de OI/NF (GREENLEE *et al.*, 2009; TANG *et al.*, 2011). Pode-se citar como exemplo de incrustantes coloidais a sílica, óxido de ferro, argila e macromoléculas como proteínas, polissacarídeos e matéria orgânica (biocoloides) (SIM *et al.*, 2018).

A deposição de coloides na superfície da membrana forma uma torta, que leva à diminuição do fluxo de permeado e ao aumento da pressão de operação, devido à resistência hidráulica e à polarização da concentração (ANG; ELIMELECH, 2007).

Assim como em outros tipos de incrustação, a incrustação coloidal é influenciada pela qualidade da água de alimentação, condições operacionais, características da membrana e interações físico-químicas entre a membrana e o agente incrustante (TANG *et al.*, 2011).

Limpezas físicas e/ou químicas costumam ser recomendadas para conseguir recuperar o fluxo permeado da membrana incrustada. Os métodos de limpeza de membranas incluem limpeza física, química, biológica e enzimática. O tipo de tratamento varia de acordo com a configuração do módulo, tipo de membrana e tipo de incrustação (JIANG *et al.*, 2017; MADAENI; SAMIEIRAD, 2010).

A limpeza química pode ser considerada o procedimento mais importante. Os produtos químicos reduzem a força de coesão entre o incrustante e a superfície da membrana, removendo o contaminante ou alterando sua morfologia (JIANG *et al.*, 2017; MADAENI; SAMIEIRAD, 2010). Recomenda-se a limpeza química quando o fluxo de permeado for < 10% do fluxo inicial, comparado a membranas novas (SU *et al.*, 2017).

Incrustação orgânica e *biofouling* são removidos com agentes alcalinos como o hidróxido de sódio (NaOH). Em contrapartida, incrustantes inorgânicos são removidos com ácidos, tais quais ácido cítrico (C₆H₈O₇), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (CHON; CHO, 2016; QASIM *et al.*, 2019).

Com o passar do tempo, a limpeza pode não recuperar o desempenho da membrana. A incrustação passa a ser considerada irreversível, o que acarreta na necessidade de substituição dos módulos no sistema.

3.3 Economia Circular e Reciclagem de Membranas

Apesar de todos os esforços para aumentar o desempenho das membranas e minimizar a incrustação, a vida útil da membrana de OI é limitada de 5 a 8 anos. Esse tempo varia de acordo com tipo de pré-tratamento da água de alimentação, uso de agentes anti-incrustantes, condições operacionais, tipo e a frequência da limpeza (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017).

Devido à grande expansão do uso da tecnologia de OI em todo o mundo, tem ocorrido um aumento no descarte de módulos de membranas, com impactos econômicos e ambientais adversos. Por membranas de OI descartadas, entende-se módulos que foram removidos da sua aplicação principal, devido a uma diminuição no desempenho da membrana. As membranas são descartadas, geralmente, quando o fluxo e a qualidade do permeado são irrecuperáveis (<15% do inicial) devido à incrustação irreversível (COUTINHO DE PAULA; AMARAL, 2017; LAWLER *et al.*, 2013).

Ao fim da vida útil, membranas de OI são consideradas resíduos sólidos inertes, dispostas em aterros sanitários ou incineradas. A taxa de reposição anual de membrana chega até 20% dos módulos, em cada instalação de grande porte de dessalinização (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; MOHAMEDOU *et al.*, 2010).

Somente em 2018, estima-se que 16.500 toneladas de módulos espirais de membranas de OI foram descartadas (MORADI *et al.*, 2019). Até 2025, é esperado que 2 milhões de módulos de membranas de OI sejam descartadas das unidades de dessalinização e destinadas à aterro sanitário (SENÁN-SALINAS *et al.*, 2021).

O descarte e a disposição final dos módulos de membranas de OI normalmente seguem os princípios da economia linear (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016). O modelo de economia linear baseia-se na extração-produção-consumo-descarte. A economia linear é dependente da disponibilidade de matéria-prima proveniente de recursos naturais, o que faz com que o modelo se mantenha até que a capacidade do planeta não seja ultrapassada (SAUVÉ *et al.*, 2016).

A economia linear torna-se insustentável por se basear na produção e no descarte. É preciso um modelo econômico baseado no valor, na durabilidade e na sustentabilidade, que promova a regeneração e a restauração do capital natural e gere impactos sociais e econômicos positivos (CNI, 2018; FEM, 2017; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016). Diante desse cenário, surge o modelo de economia circular.

O modelo da economia circular associa o crescimento econômico a um ciclo de desenvolvimento que preserva e aprimora o capital natural, otimiza a produção e minimiza riscos sistêmicos, com a administração de estoques finitos e fluxos renováveis (FEM, 2017).

A economia circular visa a redução da extração de recursos naturais por meio do reúso, da reciclagem e da remanufatura de resíduos, bem como a valorização da mão de obra e dos bens produzidos (ABDALLA; SAMPAIO, 2018; BARTL, 2018; GHOSH; AGAMUTHU, 2018; SAUVÉ *et al.*, 2016). Para isso, criam-se ciclos alternativos nos quais os materiais, bens, resíduos e pessoas encontram-se em movimento dentro de um sistema de produção e consumo (FEM, 2017; SAUVÉ *et al.*, 2016). Isso permite a integração de atividades industriais, de forma que o resíduo de uma indústria possa servir como insumo e/ou energia em outras indústrias do mesmo setor ou de setores distintos (SAUVÉ *et al.*, 2016), o que permite que um produto em fim de vida útil, ganhe nova rota de uso. Do ponto de vista da valorização, a empresa que pagaria para dar a destinação final adequada ao resíduo, passa a receber por ele.

A aplicação em cascata de um dado resíduo permite uma diversificação da reutilização desse resíduo em toda uma cadeia de valor (FEM, 2013), o que tem possibilitado maximizar o valor em cada etapa de vida do produto e a criação de novos empregos (STAHEL, 2016).

Para manter as membranas o maior tempo possível dentro da cadeia de valor de seus processos, ações têm sido desenvolvidas tanto a nível industrial quanto científico. Dentre essas ações, pode-se destacar o desenvolvimento de membranas anti-incrustantes, processos de pré-tratamento e limpeza mais eficientes, além do desenvolvimento da gestão de resíduos de membranas com práticas de reúso e reciclagem (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; COUTINHO DE PAULA, AMARAL, 2017).

Todas essas ações fazem a indústria de membranas avançar rumo à economia circular e a sustentabilidade, que pode ser representada conforme a Figura 3.3.1.

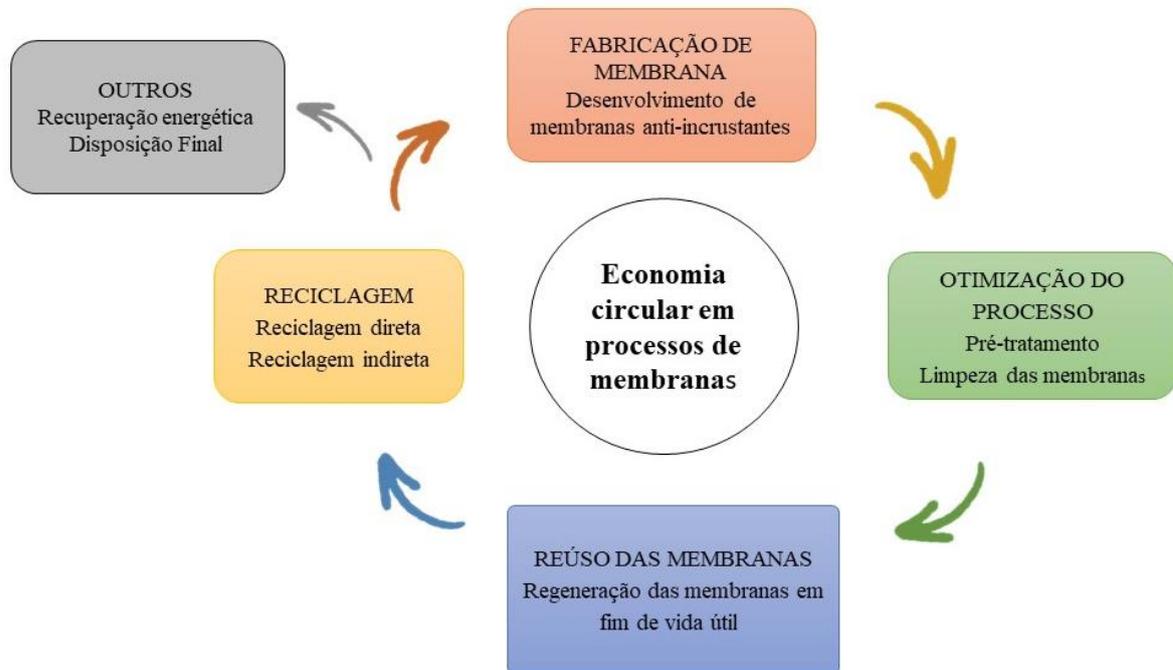


Figura 3.3.1 - Economia circular no setor de membranas

Fonte: Adaptado de LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016.

3.3.1 Réuso e reciclagem de membranas

Inserido no contexto de economia circular, pesquisadores tem buscado aumentar o ciclo de vida das membranas de OI em fim de vida útil, mediante diversas iniciativas de reutilização e de reciclagem.

A composição dos módulos da membrana de OI é essencialmente polimérica, o que inclui as camadas de poliamida aromática (PA), polissulfona (PSU) e poliéster (PES), sendo os espaçadores feitos de polipropileno (PP) e poliéster, tubos em acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e revestimento externo em fibra de vidro (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; LAWLER *et al.*, 2011).

A reciclagem de polímeros é apontada por Eriksen *et al.* (2019) como um passo importante na transição para uma economia circular, de modo a evitar o uso de recursos fósseis e finalizar o ciclo do plástico. Além do mais, a degradação de polímeros em aterros sanitários não promove

a recuperação do valor dos materiais (HONG; CHEN, 2017). Com uma reciclagem eficiente, é possível reintegrar os materiais descartados no ciclo econômico, além de agregar valor aos produtos e reduzir o uso de matérias-primas de fontes não renováveis (IGNATYEV *et al.*, 2014).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei Federal nº 12.305/2010, prevê a não geração (prevenção), o reúso, a reciclagem, destinação final de resíduos sólidos e disposição final adequada de rejeitos (BRASIL, 2010).

O reúso é definido como o processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química (BRASIL, 2010). A reutilização direta de polímeros é denominada por alguns autores como reciclagem de ordem zero (ACHILIAS *et al.*, 2012; SETHI, 2017).

Estudo feito por Mohamedou *et al.* (2010) concluiu que membranas de OI em fim de vida útil se comportam como membranas de NF, devido à transferência de massa por convecção e ao aumento da permeabilidade da membrana. Isso permite o reúso direto de membranas descartadas no pré-tratamento de água salina ou na desmineralização de água salobra.

Outra forma de reúso é trocar o módulo de posição no interior do vaso de pressão, passando para o primeiro ou último lugar, nos quais há mais incrustações orgânicas, biológicas e de óxidos metálicos (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017).

Estudo recente mostrou que um sistema de eletrodialise (ED) foi montado com 54% dos componentes reciclados. Espaçadores de PP de membranas de OI descartadas foram reutilizados diretamente nesse sistema como promotores de turbulência (espaçadores) na pilha de ED (LEJARAZU-LARRAÑAGA *et al.*, 2020).

Folhas de membranas e espaçadores podem ser reutilizadas de forma indireta. Os espaçadores podem ser utilizados como suporte para plantas, cercas e manta geotêxtil que favorece o crescimento de gramíneas. Já as folhas das membranas podem ser utilizadas como *mouse pad* e folhas para desenho artístico (MOHAMEDOU *et al.*, 2010; PONTIÉ, 2014).

A PNRS define reciclagem como o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos (BRASIL, 2010). As tecnologias de reciclagem de polímeros são divididas em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (ACHILIAS *et al.*, 2012; SETHI, 2017).

A reciclagem primária é um processo simples e de baixo custo que acontece na própria indústria de polímeros (reciclagem *in loco*). O processo consiste no reprocessamento de resíduos plásticos em sua estrutura original para gerar produtos iguais ou similares. Porém, a reciclagem primária permite a reciclagem de um único tipo de polímero e o número de ciclos de reciclagem é limitado (FRANCIS *et al.*; SETHI, 2017). Geralmente, a reciclagem primária não pode ser feita em resíduos contaminados. Por mais que o módulo de membrana passe por processo de limpeza, os materiais não atenderiam os critérios de qualidade exigidos (LAWLER *et al.*, 2012).

A reciclagem mecânica – secundária – é aplicada em resíduos plásticos pós-consumo. O método consiste na separação, descontaminação, lavagem e reprocessamento em grânulos via extrusão, para formar um plástico secundário, que será aplicado em produtos com requisitos menos exigentes (FARACA; ASTRUP, 2019). A reciclagem mecânica não altera a base do polímero. Contudo, os polímeros termoplásticos podem passar por até três ciclos de processamento, dependendo das propriedades e da aplicação (KULKARNI, 2018). Na presença de ácido ou de água, a massa molar da resina reciclada reduz devido às reações de cisão da cadeia polimérica, o que compromete propriedades mecânicas e físicas do polímero e, assim, limita os ciclos de reciclagem (ERIKSEN *et al.*, 2019; SETHI, 2017).

Para a reciclagem mecânica, cada componente do módulo deve ser considerado de forma isolada (LAWLER *et al.*, 2012). O reprocessamento de componentes dos módulos em processos industriais é uma forma de reciclagem indireta da membrana. A reciclagem mecânica permite que espaçadores e tubos de ABS possam servir de enchimento de filtros no tratamento biológico de efluentes, de modo a promover crescimento de micro-organismos (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017). Embora a reciclagem de materiais compósitos seja restrita, a fibra de vidro pode ser transformada em material granular inerte para mistura em agregados de cimento (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016).

A reciclagem terciária, também chamada de reciclagem química, altera a estrutura do polímero mediante a despolimerização (AL-SALEM *et al.*, 2009). A despolimerização total resulta em monômeros que são repolimerizados a fim de produzirem o polímero original novo. Oligômeros e outras substâncias químicas, resultado da despolimerização parcial, podem ser utilizados em novos produtos diferentes do original, com valor agregado (HONG; CHEN, 2017; SETHI, 2017).

Segundo Lawler e colaboradores (2012), a reciclagem terciária é indicada para componentes de poliéster, como o espaçador do permeado e a folha de membrana.

Pontié *et al.* (2017) desenvolveram membranas por inversão de fase para aplicação em processos de destilação por membranas (MD) a partir da reciclagem terciária de 60% de polipropileno oriundo dos espaçadores descartados e 40% de polietileno de baixa densidade (LDPE).

Membranas de troca aniônica recicladas foram preparadas por métodos de fundição e inversão de fase usando membranas de OI descartadas, pré-condicionadas como suporte. A viabilidade técnica das membranas recicladas foi testada por meio de processos de desmineralização da água salobra na pilha de ED, alcançando 84,5% de remoção de sal, valor semelhante às membranas comerciais (LEJARAZU-LARRAÑAGA *et al.*, 2020).

A reciclagem terciária prevê, ainda, a modificação da estrutura química do resíduo, de modo que os produtos químicos resultantes possam ser usados para outros fins que não a produção do material polimérico original (BPF, 2021).

A reciclagem via conversão química envolve a degradação parcial ou completa da camada de poliamida da membrana, mediante uso de um agente oxidante forte e prevê a manutenção da integridade física do módulo (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017). Coutinho de Paula *et al.* (2017) adotaram o nome de tratamento oxidativo a esse processo de reciclagem. Desse modo, a reciclagem direta da membrana via tratamento oxidativo pode ser considerada uma forma de reciclagem terciária. O tema será abordado com mais detalhes na seção 3.3.2.

Quanto ao aproveitamento energético dos materiais poliméricos, é feito na reciclagem quaternária. A incineração é o processo mais utilizado para recuperar a energia por meio da queima do material (SETHI, 2017). No entanto, se o processo de incineração não for devidamente controlado, pode causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente com a liberação de dioxinas e furanos (BALAKRISHNAN; SREEKALA, 2017).

Ao optar por tratamentos térmicos como incineração, pirólise, gaseificação e conversão catalítica, é possível gerar energia elétrica para residências e indústrias a partir da queima de membranas em fim de vida útil. A incineração reduz de 90 a 99% o volume de membranas descartadas, conseqüentemente diminui o volume de resíduo disposto em aterro sanitário. A pirólise é outra alternativa, que se baseia na decomposição térmica da matéria originando o bio-óleo e o biocarvão (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017). A gaseificação e a pirólise são mais vantajosas em relação à incineração por recuperar mais energia, emitir menos gases poluentes e o pelo volume de resíduo menor (LAWLER *et al.*, 2015).

Pontié *et al.* (2017) avaliaram a recuperação energética de combustíveis gerados na pirólise de folhas e espaçadores de membranas descartadas de uma planta de dessalinização na Mauritânia, bem como o uso dessa fonte de energia na própria unidade. Os autores concluíram que uma tonelada de módulos descartados foi capaz de gerar 154 kg de combustível líquido e 14,5 N·m³ de combustível gasoso. Ao considerar 40% de eficiência do motor de combustão elétrica, a pirólise a partir de membranas descartadas poderia gerar 34,4 MWh, o que corresponde a 38% da demanda energética da planta de dessalização. Além disso, com a pirólise houve redução de 48,5% da massa total do resíduo.

A recuperação energética da membrana descartada bem como a disposição final em aterro sanitário é recomendada quando o mercado para reuso e a reciclagem não consegue absorver todo resíduo (PONTIÉ *et al.*, 2017).

3.3.2 Reciclagem de membrana via Tratamento Oxidativo

A reciclagem direta das membranas de OI pode ser feita via tratamento oxidativo, também reportado na literatura como conversão química. Senán-Salinas *et al.* (2021) afirmaram que 72% dos módulos de OI em fim de vida útil podem ser reciclados por essa técnica.

O tratamento oxidativo baseia-se na baixa resistência das membranas de poliamida aromática a agentes oxidantes, como hipoclorito de sódio (NaClO), permanganato de potássio (KMnO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O agente oxidante remove a camada seletiva densa, composta de poliamida aromática, transformando a membrana densa em uma membrana porosa (AMBROSI; TESSARO, 2013; COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018; COUTINHO DE PAULA; GOMES; AMARAL, 2017; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015, 2018; LAWLER *et al.*, 2011, 2013; MOLINA *et al.*, 2018; MORÓN-LÓPEZ *et al.*, 2019a; RAVAL *et al.*, 2012; SENÁN-SALINAS *et al.*, 2019).

Baseado no objetivo de aumento da permeabilidade da membrana reciclada, Lawler *et al.* (2011) observaram que NaClO é mais eficiente na degradação da camada seletiva da membrana quando comparado com KMnO₄ e NaOH. Outras pesquisas também indicaram o NaClO como melhor agente oxidante (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015).

O mecanismo de reação de cloração da poliamida divide-se em duas etapas, conforme representado na Figura 3.3.2 . Primeiramente, há a reação de N-halodesidrogenação pelo ataque do cloro ao nitrogênio amídico, vulnerável devido a presença do grupo carbonila vizinho, resultando a formação de N-cloroamidas. Em seguida, ocorre o rearranjo intramolecular - rearranjo Orton, onde se forma produtos aromáticos oriundos da substituição eletrofílica do cloro com um dos hidrogênios do anel aromático. A introdução de cloro no anel aromático provoca alteração conformacional da cadeia polimérica. O arranjo cristalino é modificado para amorfo com a quebra do polímero em cadeias menores, o que resulta na queda no desempenho da camada seletiva da membrana (GOHIL; SURESH, 2017; VERBEKE *et al.*, 2018; 2017).

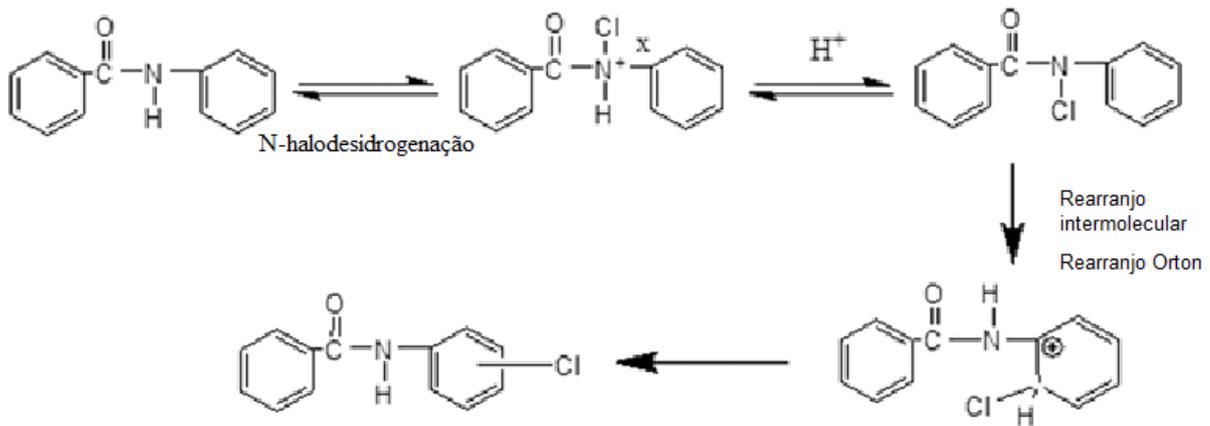


Figura 3.3.2 - Mecanismo de ataque do cloro as membranas de poliamida aromática.
Fonte: Adaptado de GOHIL; SURESH, 2017.

Segundo Lawler *et al.* (2011), a conversão química de membranas via imersão passiva não necessita de energia para pressurizar o sistema, tampouco de infraestrutura, o que faz o processo ser mais vantajoso em relação à imersão ativa (recirculação).

Para Coutinho de Paula *et al.* (2017), um importante parâmetro a ser considerado no tratamento oxidativo é a intensidade de exposição ou intensidade de contato, que é definido como o produto da concentração da solução oxidante pelo tempo de exposição (expresso em ppm·h). Como o NaClO dissocia-se totalmente em água, formando hidróxido de sódio (NaOH) e ácido hipocloroso (HOCl), a intensidade de contato é dependente do pH da solução (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015).

García-Pacheco *et al.* (2015) avaliaram a permeabilidade e a rejeição salina, com solução padrão de cloreto de sódio ($NaCl$, $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) da membrana de OI em final de ciclo de vida após imersão em NaClO com pH ácido (3), neutro e alcalino (10,5). Para membrana imersa em pH ácido, a permeabilidade não apresentou comportamento estável, ora aumentou, ora diminuiu, o que foi atribuído às características das membranas testadas. Em pH neutro, houve um aumento de 3,7% na permeabilidade. Já em pH básico, a permeabilidade aumentou em 60,5%. A rejeição de sais se mostrou constante em pH neutro, porém em pH alcalino observou-se uma pequena redução de 2%, assim revelando a desejada perda da capacidade de rejeição de sais para a membrana reciclada. Coutinho de Paula *et al.* (2017) observaram que membranas imersas em

NaClO com pH 4 formaram bolhas e começaram a descamar na superfície, sendo portanto uma condição inadequada para o propósito de reciclagem de membranas.

Conforme alguns estudos reportados na literatura, membranas de OI e/ou de NF em fim de vida útil que receberam tratamento com agentes oxidantes apresentaram desempenhos hidráulicos e de características de rejeição salina que são comparáveis às membranas de UF comercialmente disponíveis (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018; 2017; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015, 2018; LAWLER *et al.*, 2011, 2013; RAVAL *et al.*, 2012). No entanto, o controle da intensidade de contato resulta na degradação parcial da camada de poliamida aromática, o que permite que membranas recicladas tenham características semelhantes a membranas de NF comerciais (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015; MORÓN-LÓPEZ *et al.*, 2019a).

A intensidade de contato para a conversão química de membranas foi avaliada por García-Pacheco *et al.* (2019). Os autores concluíram que para pequenas intensidades de contato (~6200 ppm·h) o parâmetro é consistente, e pode ser aplicado para converter membranas em fim de vida de OI em membranas recicladas similares a de NF. Para intensidades de contato superiores a 30000 ppm·h, o parâmetro deve ser aplicado com cautela, visto que houve diferença significativa no desempenho das membranas testadas.

O Quadro 3.3.1 apresenta de modo consolidado os principais estudos prévios que abordam o tema de reciclagem de membranas poliméricas por meio de conversão química.

Quadro 3.3.1 - Principais estudos sobre reciclagem de membranas via tratamento oxidativo que utilizaram NaClO como agente oxidante

Estudo	Concentração Cloro livre	Tempo de contato (h)	Intensidade de Contato (ppm·h)	Escala	Modelo da membrana de OI	Tipo de membrana reciclada	Caracterização da membrana	Resultados Obtidos
Lawer <i>et al.</i> , 2011	62500 ppm	3	187500	Bancada	BW30	UF	Permeabilidade hidráulica e Rejeição Salina NaCl (2 g·L ⁻¹)	170 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 74%
	6250 ppm	48	300000					174 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 4%
Raval <i>et al.</i> , 2012	1750 ppm	4	7000	Bancada	-	UF	Fluxo e rejeição salina NaCl (2 g·L ⁻¹)	74,50 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 85,43%
	1750 ppm	8	14000					121,8 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 38,20%
	2184 ppm	16	34944					125,13 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 65,04%
	1639 ppm	16	26233					109,14 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 50,10%
	1550 ppm	16	24808					161,43 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 29,63%
	2957 ppm	24	70968					185,5 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 6,50%
	2740 ppm	24	131520					309,75 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 2,20%
	1000 ppm	48	24000					62,35 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ; 61,77%
Lawler <i>et al.</i> , 2013	125000 ppm	2,4	300000	Bancada		UF	Permeabilidade hidráulica e Rejeição salina – NaCl (2 g·L ⁻¹)	116,3 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ 1%
		36						NF
García-Pacheco <i>et al.</i> , 2015	124 ppm +/- 8	50	-	Bancada	BW30	NF	Permeabilidade hidráulica e Rejeição salina – NaCl (2 g·L ⁻¹)	7,37 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 91,59%
		122				UF		20,75 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 45,60%
		242				UF		40,57 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 1,68%
		410				UF		38,37 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 1,66%
Coutinho de Paula <i>et al.</i> , 2018	110000 ppm	2,7	300000	Bancada		UF	Permeabilidade hidráulica e rejeição salina MgSO ₄ (2 g·L ⁻¹)	73,1 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 14,5%
		32	3520000	Piloto				NF90

Quadro 3.3.1 - Principais estudos sobre reciclagem de membranas via tratamento oxidativo que utilizaram NaClO como agente oxidante

Estudo	Concentração Cloro livre	Tempo de contato (h)	Intensidade de Contato (ppm h)	Escala	Modelo da membrana de OI	Tipo de membrana reciclada	Caracterização da membrana	Resultados Obtidos
Coutinho de Paula <i>et al.</i> , 2017	110000 ppm	1,5	165000	Bancada		UF	Permeabilidade hidráulica e Rejeição salina NaCl (2 g·L ⁻¹)	67,0 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
	110000 ppm	2,7	300000					80,9 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
	55000 ppm	5,4	300000					86,0 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 16%
	55000 ppm	0,58	300000					5,3 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
	5500 ppm	54,5	300000					2,1 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
García-Pacheco <i>et al.</i> , 2018	7446 ± 1292 ppm	-	6200	Bancada	BW	NF	Permeabilidade hidráulica	3,4 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
			12500	Bancada		NF		5,1 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
			42000	Bancada		UF		42,3 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
	12385 ± 3040 ppm	-	350000	Bancada		UF		28,5 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
			1000000	Piloto		UF		44,7 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹
Molina <i>et al.</i> , 2018	124 ppm	410	50000	Bancada	BW30	UF	Permeabilidade hidráulica e massa molar de corte com polietileno glicóis de 10 ³ a 10 ⁵ Da	236 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 10100 g/mol
	6200 ppm	48	300000					141,5 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 10200 g/mol
	124 ppm	410	50000					27,6 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 20000 g/mol
	6200 ppm	48	300000					13,0 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ 16500 g/mol
Moradi <i>et al.</i> , 2019	11-15%	1	13000	Bancada	SW30	NF modificada	Permeabilidade hidráulica e rejeição salina NaCl e MgSO ₄ (2 g·L ⁻¹ cada)	3,7 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 64% NaCl; 76% MgSO ₄
		18,5	240500					50 L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹ ; 0% NaCl e MgSO ₄

Lawler *et al.* (2013) propuseram um método otimizado de conversão de membranas de OI descartadas cuja intensidade de contato foi 300.000 ppm·h, 125000 ppm de cloro ativo por 2,4 h. A efetividade do processo foi determinada pelo desempenho correspondente da membrana em permeabilidade hidráulica, rejeição salina (NaCl - 2 g·L⁻¹), rejeição de proteínas e compostos húmicos, remoção de patógenos e potencial de incrustação. A permeabilidade das membranas recicladas pré-umedecidas variou de variou de 9,3 a 116,3 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹, com rejeição ao sal menor que 1% em todos os casos. A remoção de vírus foi de 2,4 log e em termos de rejeição a proteínas e substâncias húmicas, bem como de propensão à incrustação, foram comparáveis a membranas de UF com MMC de 10 kDa.

García-Pacheco *et al.* (2015) reciclaram membranas de OI por conversão química, sendo o NaClO o agente oxidante. Diferentes intensidades de exposição foram avaliadas. Segundo os autores, membranas expostas ao NaClO por até 36-122h (6200 ppm·h) apresentaram características semelhantes às membranas comerciais de NF em termos de permeabilidade e de rejeição salina (NaCl - 2 g·L⁻¹), enquanto membranas expostas à intensidade de contato > 42000 ppm·h apresentaram desempenho semelhante a membranas de UF comerciais.

Teste piloto como água salobra sintética constatou que membranas descartadas de OI expostas a duas faixas de intensidade de contato, 6200-12500 ppm·h e 42000 ppm·h, foram classificadas como membranas de NF recicladas, apresentando permeabilidade de 7,9 e 4,5 L·h⁻¹·m²·bar⁻¹, respectivamente. Nos dois casos, foram detectados coeficientes de rejeição de íons sulfato superiores a 98% e rejeição de cálcio e magnésio superiores a 80%. No entanto, as duas membranas de NF obtidas apresentaram baixa rejeição de sais monovalentes (39% Cl⁻, 49% K⁺, 50% Na⁺) (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2018).

Coutinho de Paula *et al.* (2017) observaram o incremento de 230% da permeabilidade ao utilizar o reumidecimento das membranas em solução água-álcool (50% v/v), realizada após a limpeza química das membranas.

O reumidecimento da membrana se faz necessário quando as membranas descartadas não foram armazenadas de forma adequada e acabam ressecando. O ressecamento da membrana pode não só ocasionar a redução da interação água-polímero, como também levar ao colapso dos poros através da força de capilaridade gerada pela evaporação da água. Haja vista, o colapso dos poros

pode inibir a penetração do agente oxidante e comprometer o processo de reciclagem por conversão química (LOUIE *et al.*, 2011).

No mesmo estudo, Coutinho de Paula *et al.* (2017) avaliaram o desempenho da conversão química de membranas de OI com vida útil encerrada utilizando quatro tipos de agentes oxidativos – NaOH (embora não seja oxidante), NaClO, H₂O₂ e KMnO₄. Inicialmente, as membranas descartadas receberam limpeza química. A permeabilidade hidráulica e rejeição salina (NaCl, 2 g·L⁻¹) foram analisadas antes e depois da limpeza das membranas. Os ensaios foram realizados na faixa de pressão entre 15 e 4 bar, com volume de alimentação de 2L, vazão de 4,0·10⁻⁵ m³·s⁻¹, e temperatura em torno de 25°C. Após a limpeza das membranas, a permeabilidade aumentou de 0,14 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ para 0,32 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, bem abaixo do especificado pelo fabricante para membranas de OI BW30 (3,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹). Para avaliar a eficiência do tratamento oxidativo, as condições de operação foram mantidas, exceto a pressão do sistema que foi alterada para faixa de 0,5 a 4 bar. Como esperado, o NaClO foi o agente oxidante que apresentou melhor desempenho para intensidade de contato de 300000 ppm·h e pH 11. A permeabilidade da membrana reciclada foi de 86,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ e a rejeição salina de 16,7%, o que permite comparar com membranas comerciais de UF.

Ainda nesse estudo, Coutinho de Paula *et al.* (2017) avaliaram a tendência à incrustação na membrana reciclada. O ensaio de permeação teve duração de 30 horas ininterruptas, com a pressão de 2; 1,5; 1,0 e 0,5 bar. Utilizou-se uma solução com concentração de 0,2 g·L⁻¹ composta por ácidos húmico e caprílico, albumina sérica bovina e alginato de sódio. A variação significativa do fluxo foi observada após 24 horas de permeação, onde o fluxo de permeado foi reduzido a 40 L·h⁻¹·m⁻². A análise do declínio do fluxo demonstrou que o melhor desempenho de permeação para a membrana reciclada foi fornecido sob uma pressão de 0,5 bar. A baixa pressão foi considerada favorável dentro da finalidade de minimizar os custos de energia. Após limpeza química da membrana, foi possível recuperar o fluxo permeado em 80%.

Lawler *et al.* (2011) também constataram que a superfície da membrana pode favorecer a incrustação. Na avaliação feita pelos autores, foi possível recuperar 51% do fluxo permeado após ciclos consecutivos de limpeza.

A partir de membranas de NF descartadas, modelo NF90, oriundas de uma refinaria de petróleo, Coutinho de Paula *et al.* (2018) aplicaram a técnica de tratamento oxidativo. O estudo comparou a permeabilidade e a rejeição salina das membranas recicladas em escala piloto e de bancada. Os ensaios em bancada apresentaram um aumento da permeabilidade de $4,64 \text{ L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ para $73,1 \text{ L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. A rejeição salina com solução padrão de sulfato de magnésio (MgSO_4 , $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) antes da oxidação era $>97\%$. A membrana reciclada rejeitou 89% de MgSO_4 . O incremento da permeabilidade e o declínio da rejeição salina já eram previstos, o que comprova a degradação desejada da camada de poliamida. No ensaio piloto, após 32h de imersão em NaClO - intensidade de contato de $3520000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$, a permeabilidade da membrana aumentou de $1,38 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}^{-1}$ para $68,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}^{-1}$. Houve declínio na rejeição salina, de $95,4\%$ para 15% . A diferença no desempenho da membrana da escala de bancada para a escala piloto foi atribuída à incrustação e a superfície não uniforme no módulo espiral.

No mesmo estudo, a aplicabilidade, em escala piloto, da membrana reciclada em tratamento de água de rio foi constatada por Coutinho de Paula *et al.* (2018). A análise do permeado para os parâmetros pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, carbono orgânico total – COT, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total, coliformes totais, *E. coli*. e bactéria heterotrófica, permitiu concluir que as membranas recicladas tiveram desempenho semelhante a membranas comerciais de UF.

Molina *et al.* (2018) realizaram um estudo de desempenho e caracterização morfológica de membranas de polissulfona de UF obtidas a partir da imersão da membrana descartada de OI em NaClO . Duas intensidades de contato foram selecionadas, sendo a primeira com baixa concentração de cloro ativo (124 ppm) e intensidade de contato de $50000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ e a segunda com intensidade de contato de $300000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$, maior concentração de cloro ativo (6200 ppm) e menor tempo de exposição. Os autores obtiveram membranas recicladas de polissulfona de UF para as duas intensidades de contato testadas, o que foi comprovado pela avaliação da rugosidade por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e teste de permeabilidade. A existência de poros na camada de polissulfona foi comprovada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ainda nesse estudo, a análise da ATR-FTIR permitiu inferir que houve a degradação da camada de poliamida devido à ausência de bandas de absorção características que representam amida I e amida II, para a maioria das membranas. Entretanto, membranas que eram utilizadas na dessalinização de água salina apresentaram bandas de amida I e amida II após terem sido tratadas com menor intensidade de contato, o que indicou a degradação parcial da camada seletiva. Tal fato foi atribuído ao tipo de incrustação contido na membrana descartada de OI (MOLINA *et al.*, 2018).

Vale salientar que o tipo de incrustação não é o único fator que pode influenciar na reciclagem da membrana pelo tratamento oxidativo. Deve-se considerar o material que compõe a membrana, as condições operacionais, o tipo de incrustação e o tipo de limpeza pelo qual foram submetidas durante a vida útil. Além do mais, as membranas podem ser fabricadas e reutilizadas em diferentes partes do mundo, por isso é importante considerar as peculiaridades regionais de cada processo (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2019; LAWLER *et al.*, 2011, 2012).

Morón-López *et al.* (2019a) investigaram a aplicação de membranas recicladas em reatores de biofilme por membrana. Para tanto, avaliaram o impacto da cloração em membranas de OI em fim de vida útil na permeabilidade gasosa, a aderência e o crescimento de bactéria na superfície da membrana reciclada. Membranas de OI de água salobra e salina foram submetidas à intensidade de contato de 6200 ppm·h e 300000 ppm·h, a fim de se obter membranas recicladas de NF e UF, respectivamente. Como esperado, o ataque a 6200 ppm·h removeu parcialmente a camada de poliamida, enquanto a 300000 ppm·h de NaClO degradou a camada seletiva por completo. Membrana de água salobra convertida em NF foi a única capaz de favorecer a aderência e o crescimento biológico das bactérias. Tais membranas apresentaram rugosidade semelhante a membranas de água salina convertidas em NF, porém o ângulo de contato daquelas foi menor. Entende-se por ângulo de contato a técnica de avaliação de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade na superfície de materiais. Por fim, os autores relataram que não houve aderência de bactérias nas outras membranas devido à diminuição da rugosidade e superfície hidrofóbica da membrana.

Quanto à permeação de gases, Morón-López *et al.* (2019a) esperavam que a remoção da camada de poliamida aromática levasse a um aumento de permeabilidade gasosa, o que não aconteceu.

Os autores observaram que a permeabilidade gasosa foi maior em membranas provenientes de água salobra ($1,01 \times 10^{-7}$ Barrier - NF; $1,79 \times 10^{-4}$ Barrier - UF), do que nas membranas provenientes de água salina ($4,81 \times 10^{-9}$ Barrier - NF; $2,78 \times 10^{-5}$ Barrier - UF). Os resultados são semelhantes aos das membranas comerciais, o que permite a aplicação de membranas via conversão química em reatores de biofilmes aerados por membranas.

Moradi *et al.* (2019) reciclaram membranas de OI em fim de vida útil para aplicação como membranas modificadas de NF por meio da deposição camada-por-camada (*layer-by-layer*) de polieletrólitos. As intensidades de contato avaliadas foram 13000 ppm·h e 240500 ppm·h. Após a reciclagem, as membranas tratadas a intensidade de contato de 13000 ppm·h apresentaram permeabilidade de $3,7 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, rejeição de 64% de NaCl e 76% de rejeição de MgSO_4 . As membranas tratadas a intensidade de contato de 240500 ppm·h apresentaram permeabilidade hidráulica de $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ e rejeição nula para os sais NaCl e MgSO_4 , sendo selecionada para a modificação. Após a deposição de polieletrólitos, a membranas reciclada apresentou permeabilidade de $18 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ e 94% de rejeição de MgSO_4 , o que a assemelha com as membranas de NF comerciais.

Govardhan *et al.* (2020) utilizaram membranas recicladas similares à membranas comerciais de NF e UF em uma planta industrial de água mineral com capacidade produtiva de 5000 L/dia. Os autores relataram que as membranas recicladas de NF, cuja intensidade de contato foi 52000 ppm·h, apresentaram fluxo de $80 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ e 25% de rejeição de sólidos totais dissolvidos. Já a membrana reciclada de UF apresentou fluxo de $130 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ e rejeição de sólidos de 5,67%. Os autores estimaram que a vida útil da membrana reciclada é de 3 anos, desse modo o uso das membranas recicladas na rota de produção se mostrou mais mais vantajosa do que as membranas comerciais.

Membranas descartadas de OI, modelo DOW Filmtec BW30-400, foram recicladas a intensidade de contato de 300000 ppm·h e aplicadas no tratamento de águas cinzas em escala piloto. As membranas recicladas similares à UF apresentaram permeabilidade de $27,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ e rejeição salina de 5% e foram eficientes na remoção de turbidez ($< 1 \text{ NTU}$) e demanda química de oxigênio (90%) (AHMED; JAMAL, 2020).

García-Pacheco *et al.* (2021) propuseram um novo arranjo para sistemas de membranas impulsadas por gravidade (GDM – *Gravity driven membrane*) a partir da reciclagem de módulos de membranas de OI com vida útil encerrada, modelo TM730HP-4611 da Dow Filmtec. Os módulos reciclados foram avaliados com solução sintética de água de rio. A membrana reciclada similar a NF obteve permeabilidade de $1,7 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, mas elevada rejeição de carbono orgânico dissolvido (>81%). Já a membrana reciclada similar a UF obteve permeabilidade 18 vezes maior que a membrana de NF reciclada e rejeitou 87% de biopolímeros. O sistema GDM com membrana recicladas pode ser aplicado em situações emergenciais ou em áreas rurais.

Membranas recicladas de NF e UF, obtidas a partir de membranas de OI, para serem competitivas com as membranas comerciais devem apresentar menor custo, eficiência no tratamento, modularidade, flexibilidade, fácil manutenção e aplicações diversificadas (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017; MOHAMEDOU *et al.*, 2010).

Coutinho de Paula *et al.* (2018) compararam o custo de membranas recicladas com membranas comerciais de UF. Os autores concluíram que há uma economia de 98% ao se utilizar uma membrana reciclada. O custo da reciclagem da membrana corresponde a 1,1% do valor gasto para adquirir membranas novas de UF. Lawler *et al.* (2015) estimaram a vida útil da membrana reciclada em 2 anos, em média.

A literatura aponta diversas aplicações para membranas recicladas, dentre as quais se destacam: a desmineralização de água salobra, o pré-tratamento de OI, sistemas descentralizados de tratamento de água em comunidades rurais e/ou países em desenvolvimento, tratamento de água em situações emergenciais, plantas móveis para tratamento de efluente doméstico e industriais, pós-tratamento de esgoto doméstico (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2018; LAWLER *et al.*, 2011; LEMOS *et al.*, 2019).

Diante do que foi exposto, o tratamento oxidativo é uma técnica efetiva na reciclagem de membranas e vai ao encontro da economia circular no setor. Ademais, a aplicação das membranas recicladas vai desde o tratamento de água superficiais e águas cinzas até aplicações industriais. Os crescentes avanços na reciclagem de membranas permitem que haja ampliação no acesso à água segura e de qualidade, ao considerar a utilização das membranas recicladas

em sistemas descentralizados de tratamento de água em localidades remotas e rurais. Com isso, a reciclagem via tratamento oxidativo não apenas reduz o resíduo de membranas de OI em fim de vida útil como também contribui para a universalização do acesso à água potável, proposto pela ONU como Objetivos para Desenvolvimento Sustentável.

3.3.2.1 Economia circular para as membranas recicladas

Estudos apontaram que a vida útil da membrana reciclada varia de 2 a 3 anos (GOVARDHAN *et al.* 2020; LAWLER *et al.* 2015). Esse tempo varia de acordo o tipo de alimentação, pré-tratamento da água de alimentação, frequência de limpeza e condições operacionais (LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; COUTINHO DE PAULA, AMARAL, 2017).

Algumas alternativas aplicadas nas membranas de OI em fim de vida útil podem ser utilizadas para inserir as membranas recicladas em fim de vida útil no contexto da economia circular, ao invés de descartá-las diretamente em aterros sanitários. A Figura 3.3.3 sintetiza algumas dessas alternativas, que serão discutidas na sequência.

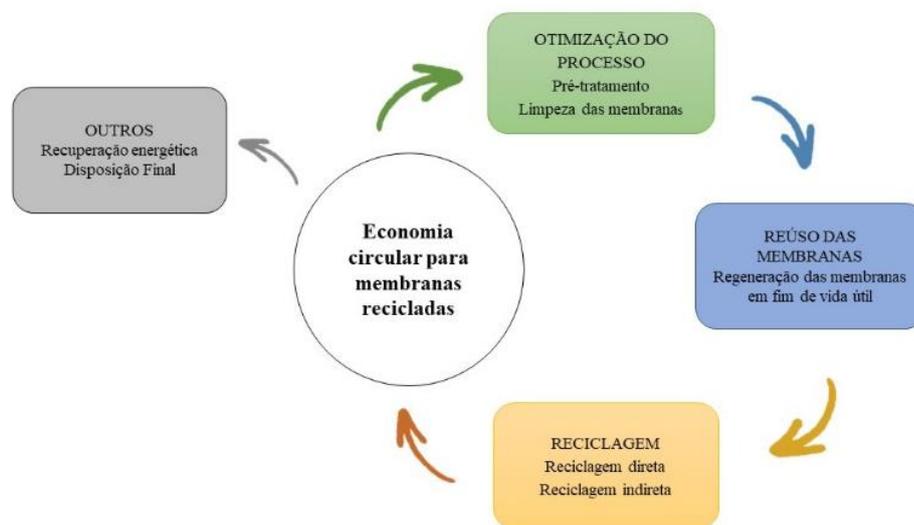


Figura 3.3.3 - Economia circular no contexto de membranas recicladas

A otimização do processo de membranas recicladas inclui alternativas de pré-tratamento da alimentação, no qual deve ser priorizado técnicas que minimizam incrustação, como também alternativas de limpeza.

Coutinho de Paula *et al.* (2018) sugeriram que a limpeza ácida com ácido clorídrico (HCl) fosse substituída por ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), de modo a minimizar o teor de cloro na superfície da membrana.

Alternativas de reuso direto apontadas por Mohamedou *et al.* (2010) e García-Pacheco *et al.* (2017), mencionadas no item 3.3.1, podem ser aplicadas às membranas recicladas. Nesse caso, membranas recicladas similar à NF poderiam ser utilizadas no pré-tratamento da alimentação de processos como UF e MF ou serem trocadas de posição para serem “membranas de sacrifício”, sujeitas a maior concentração de sólidos e matéria orgânica, por exemplo.

Membranas recicladas podem ser utilizadas em GDM, visto que essa tecnologia não requer pressurização do sistema e a própria incrustação presente na membrana reciclada poderia contribuir para a formação do biofilme.

O módulo pode ser desintegrado para reuso indireto das folhas das membranas e espaçadores, como mencionado no item 3.3.1, e previsto por Mohamedou *et al.* (2010) e Pontié (2014).

A reciclagem direta das membranas recicladas inclui um novo ciclo de tratamento oxidativo. Assim, membranas recicladas similares à NF podem se transformem em membranas de recicladas UF, bem como membranas recicladas de UF tornam-se similares às membranas de MF ou filtros convencionais.

No caso da reciclagem direta das membranas recicladas, o estudo de envelhecimento da membrana se faz importante para avaliar quantos ciclos de tratamentos oxidativos o módulo suporta e a nova vida útil da membrana (ANTONY *et al.*, 2016).

A reciclagem indireta abrange a reciclagem de polímeros, já relatada anteriormente no item 3.3.1.

Para mais, membranas recicladas em fim de vida útil podem ter a camada de polissulfona aproveitadas como suporte para o desenvolvimento de novas membranas modificadas, com o intuito de melhorar propriedades como seletividade e tendência à incrustação (LEJARAZU-LARRAÑAGA *et al.*, 2020; MORADI *et al.*, 2019).

Por fim, pode-se avaliar a recuperação energética das membranas recicladas (LAWLER *et al.*, 2015; PONTIÉ *et al.*, 2017).

3.4 Metais em água de abastecimento

3.4.1 Ocorrência de metais em águas de abastecimento

A ocorrência de metais nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente devido a processos geoquímicos, como intemperismo de rochas e solo. Por outro lado, a ação antrópica pode acentuar a ocorrência de metais nesse compartimento ambiental, por meio do lançamento de efluentes domésticos e industriais, rejeitos de mineração e garimpo, bem como uso de agrotóxicos na agricultura.

Os metais encontrados na água podem estar nas formas dissolvida, particulada, complexada ou coloidal. O que determina tais formas são os parâmetros da água como pH, potencial de oxirredução, comumente chamado de potencial redox (E_H), além da presença de outras espécies, tais como sulfeto, carbonato, oxigênio e matéria orgânica. O potencial redox controla a oxirredução nos compartimentos água-solo. O estado de oxidação dos metais é alterado por condições oxirredutoras, o que afeta a especiação, a solubilidade e a mobilidade dos metais (EVANGELOU, 1998; PRABAKARAN *et al.*, 2020; WEINER, 2008). A distribuição de espécies de metal no meio em função do E_H e do pH é representada no diagrama de Pourbaix.

O sedimento e as margens de rios também são compartimentos importantes dos ecossistemas aquáticos, uma vez que atuam no transporte e acumulação de metais. Por exemplo, oxi-hidróxidos de ferro depositados às margens dos rios atuam como filtros biogeoquímicos, pois podem capturar ou disponibilizar os compostos de ferro na água (CORINGA *et al.*, 2016; RATIÉ *et al.*, 2019).

Os sedimentos depositados no fundo do rio possuem a capacidade de adsorver ou dessorver metais. Na adsorção, metais da coluna d'água são armazenados nos sedimentos, nos quais se mantém menos disponível, enquanto no processo de dessorção, o metal retorna para a coluna d'água e se torna disponível, podendo ser transportado para outro local. A dessorção acontece

quando há alterações na química da água, como aumento da salinidade e diminuição do E_H e pH (CORINGA *et al.*, 2016; EVANGELOU, 1998; HERNDON *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2019).

3.4.1.1 Ferro e Manganês

O Ferro (Fe) e o manganês (Mn) estão dentre os minerais mais abundantes da crosta terrestre (MASON, 2013). Esses metais encontram-se geralmente associados na natureza, o que faz com que tenham comportamento semelhante. Em águas superficiais e subterrâneas, são oriundos da dissolução natural de compostos de rochas e solos (GRYGO-SZYMANCO *et al.*, 2016; HOU *et al.*, 2020) ou resultado da atividade minerária (LOPES *et al.*, 2019; LUÍS *et al.*, 2011; LYNCH *et al.*, 2014). O conhecimento da geoquímica do solo auxilia na determinação das espécies que podem ser fornecidas à água (PAULA *et al.*, 2018).

Elemento essencial à vida, o Fe é fonte de energia para o desenvolvimento celular, no qual inclui o transporte de oxigênio, a síntese de DNA e o transporte de elétrons (MS, 2013). O Fe encontra-se em diferentes estados de oxidação, sendo os estados de oxidação mais comumente encontrados na natureza Fe^{+2} (íon ferroso) e Fe^{+3} (íon férrico). A redução do Fe (III) a Fe (II) é de grande importância em processos biológicos, ambientais e geológicos (SU *et al.*, 2019; TAYLOR; KONHAUSER, 2011).

O Fe (II) é solúvel em águas naturais de baixo pH e na ausência de oxigênio. Em condições anaeróbias, Fe (III) reduz a Fe (II), como resultado da ação de bactérias redutoras de ferro e sulfato, dentre elas *Geobacter* sp., *Shewanella* sp.; *Desulfovibrio*, *Carnobacterium* e Arquea. Em ambientes aeróbios, o Fe (II) torna-se instável e oxida-se a Fe (III), pouco solúvel em água. Portanto, a mobilidade do Fe na água é impulsionada por condições anaeróbias (EKSTRÖM *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2020; TAYLOR; KONHAUSER, 2011).

O comportamento das espécies de Fe está ilustrado na Figura 3.4.1. O diagrama de Pourbaix mostra que o íon Fe^{3+} é predominante em meio oxidante ácido, ou seja, no meio onde o $pH < 2$ e E_h entre 0,8 e 1,2 V. Sob condições de oxidação e $pH > 5,5$, os metais reagem com água e formam óxidos e hidróxidos de baixa solubilidade, como $Fe(OH)_3$. $Fe(OH)_3$ sólido é a principal espécie de ferro presente nesse meio. Por outro lado, sob influência de condições redutoras, $pH < 7$ e na ausência de sulfeto, o Fe se apresenta na forma solúvel Fe^{2+} . O íon Fe^{2+} é predominante

nas condições com pH ácido e E_H entre -0,6 e 0,6 (V), o que caracteriza um meio redutor ácido. Entretanto, na presença de sulfeto e carbonato, a faixa de solubilidade do Fe^{2+} é estreita devido à precipitação como FeS ou $FeCO_3$, o que ocorre na maioria das águas naturais. Por fim, em um meio redutor básico, caracterizado por $pH > 7$ e E_h entre -0,8 e 0,4 (V), forma-se $Fe(OH)_2$, sólido e estável, que é cerca de 10^5 vezes mais solúvel que $Fe(OH)_3$ (MANAHAN, 2000; WEINER, 2008).

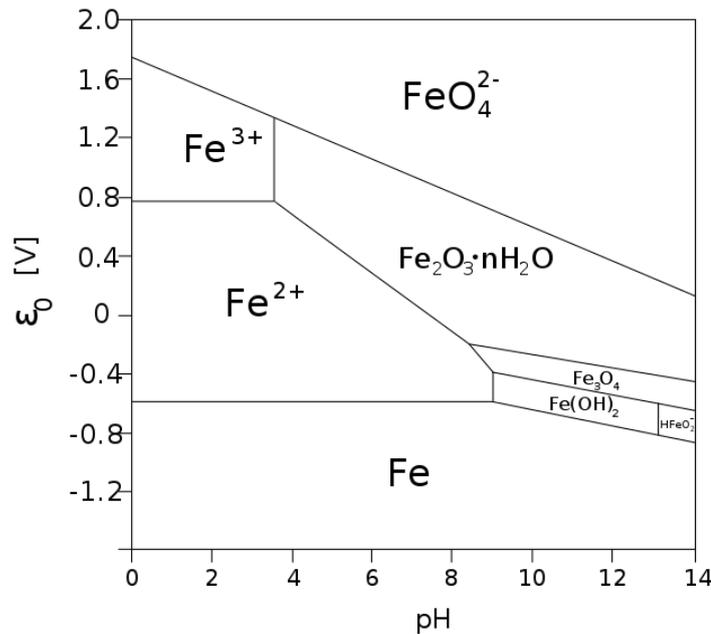


Figura 3.4.1 - Diagrama Pourbaix de distribuição das espécies de ferro na água.
Fonte: Adaptado de MANAHAN, 2000

A concentração de Fe na água varia sazonalmente, sendo maior nas estações quentes e úmida (primavera/verão). A elevação na temperatura e nas precipitações, que ocasiona aumento no volume de água subterrânea e nos níveis de recarga e descarga, impulsiona a atividade de microorganismos redutores nas bacias hidrográficas. A atividade anaeróbia tem papel significativo na transferência de Fe do solo para a água do rio, tendo em vista a redução na intensidade de captação nos solos e nas zonas de mistura (EKSTRÖM *et al.*, 2016; TEMNERUD *et al.*, 2014).

Assim como o Fe, o Mn é um elemento essencial ao organismo vivo. Ele atua na síntese de aminoácidos, lipídeos e proteínas, na proteção contra a oxidação das células, na formação de tecido conjuntivo e ossos (BOUCHARD *et al.*, 2011; GRYGO-SZYMANKO *et al.*, 2016; OULHOTE *et al.*, 2014).

Na natureza, o Mn pode ser encontrado em três diferentes estados de oxidação: Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . O comportamento das espécies de Mn em água está ilustrado na Figura 3.4.2.

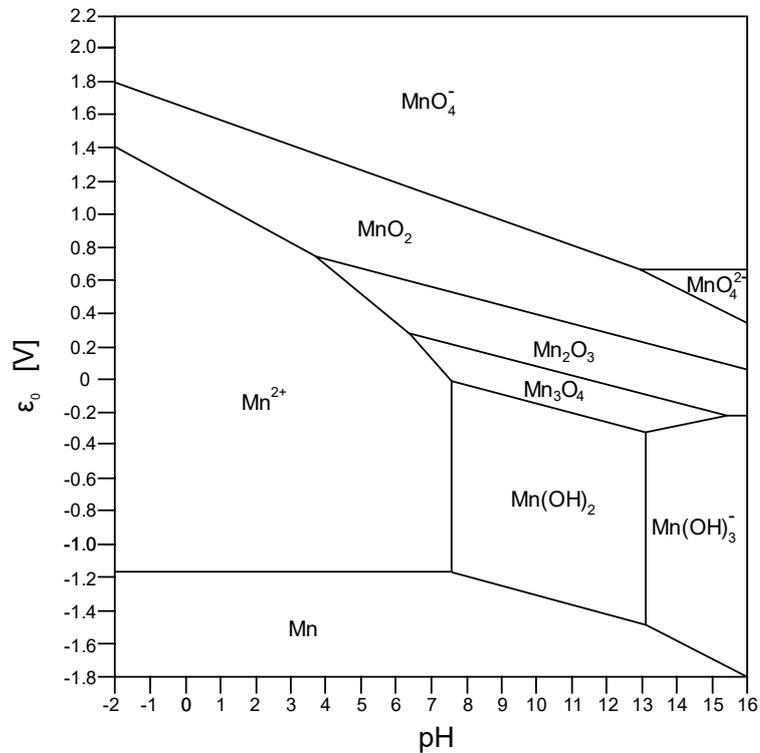


Figura 3.4.2 – Diagrama Pourbaix de especiação de manganês na água.

Fonte: Adaptado de HUANG (2016).

A espécie Mn^{2+} está disponível em uma ampla faixa de pH (0 - 7), tanto em meio redutor quanto em meio oxidativo ($E_H = -1,2$ a $1,4$ V). Em condições aeróbias, os íons Mn^{4+} e Mn^{3+} oxidam a Mn^{2+} , que podem formar compostos como óxido de manganês (MnO_2) e oxi-hidróxido manganoso (MnO(OH)), ambos insolúveis. Haja vista, Mn^{2+} reage com hidroxila (OH^-) e forma dihidróxido de manganês, solúvel em água em pH próximo a neutralidade (BECKLER *et al.*, 2016; EVANGELOU, 1998; KOUZOUR *et al.*, 2017).

Em condições ácidas e anaeróbias, observa-se o aumento da solubilidade de espécies de Mn (II). Sob condições aeróbias, a espécie predominante é MnO_2 (GRYGO-SZYMANKO *et al.*, 2016). As espécies de Mn na água são controladas principalmente por dois processos: i) fotoredução de oxi-hidróxidos de Mn e ii) oxidação biótica de Mn(II) (SUPERVILLE *et al.*, 2018).

O oxidação biótica de Mn (II) é maior no verão, quando a atividade bacteriana aumenta, o que indica que a disponibilidade de espécies de Mn na água é controlada inclusive por variações sazonais (SUPERVILLE *et al.*, 2018). Bactérias *Brevibacillus*, *Bacillus*, *Leptothrix*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix*, *Siderocapsa*, *Siderocystis*, *Hyphomicrobium* e *Metallogenium* presentes na água atuam como catalisadores na reação de oxidação do Mn (II) para Mn (III) ou Mn (IV) (GRYGO-SZYMANKO *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2018).

Mn (III) é encontrado na água na presença de luz solar, porém ele é rapidamente oxidado a Mn (IV) ou reduzido a Mn (II) (ZAW; CHISWELL, 1995). Além disso, a remobilização de sedimentos pode disponibilizar espécies de Mn na coluna de água, seja na forma dissolvida ou particulada. O Mn (II) pode ainda precipitar ao reagir com carbonatos e fosfatos (SUPERVILLE *et al.*, 2018).

Fe e Mn podem formar complexos estáveis com matéria orgânica natural (MON) (substâncias húmicas e fúlvicas) que são mais resistentes à oxidação que a espécie inorgânica sozinha (SAWYER *et al.*, 2003). Áreas úmidas não só favorecem a redução de Fe (III) como também propicia a formação de complexos com a matéria orgânica disponível. Os complexos formados encontram-se na forma coloidal, geralmente. Quando Fe (II) e Fe (III) complexam com substâncias húmicas, a oxidação e hidrólise do Fe tendem a diminuir. Por outro lado, formam-se partículas de Fe nanométricas amorfas, como FeOOH (PÉDROT *et al.*, 2011).

A quantidade e a estabilidade dos complexos Mn-MON aumentam de acordo com a proporção molar carbono/manganês. Substâncias húmicas com mais grupos COO⁻ desprotonados e hidrofílicos são mais estáveis, supostamente devido ao impedimento estérico e a repulsão eletrostática (LI *et al.*, 2019c).

Coloides de Fe e Mn juntamente com carbono orgânico podem controlar metais traços em águas superficiais (REN *et al.*, 2010). Óxidos de Mn, representado genericamente pela forma MnO_x, apresentam elevada área superficial e por isso são capazes de adsorver íons metálicos e outros contaminantes da água (ISLAM *et al.*, 2018). Em águas com pH próximo a 7, os óxidos de Mn são capazes de adsorver inclusive metais tóxicos ao organismo humano (GERKE *et al.*, 2016).

A adsorção da matéria orgânica por MnO_2 é um processo que influencia o transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos em compartimentos aquáticos. A matéria orgânica adsorvida altera as propriedades químicas do MnO_x , o que impacta nas reações de oxirredução, sobretudo quando observado o decréscimo do pH de 7 para 5 (ALLARD *et al.*, 2017).

O Fe e o Mn podem gerar inconvenientes quando presentes em concentrações acima do remediado. Os problemas na rede de distribuição relacionam-se como o acúmulo de metais nas tubulações, o que ocasiona corrosão e diminui a capacidade de escoamento da água. Para os consumidores, Fe e Mn na água podem manchar roupas e vasos sanitário, bem como alterar as propriedades organolépticas da água (ALVAREZ-BASTIDA *et al.*, 2018; CHÉRY LEAL *et al.*, 2015; RAHMAN; HASHEM, 2019; ZHUANG *et al.*, 2019).

Gerke *et al.* (2016) alegaram que concentrações de Mn em água de abastecimento superior a $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode conferir cor negra à água, além de gosto metálico e odor. Ademais, parâmetros como pressão e vazão da água, presença de micro-organismos redutores, pH, Eh, OD e alcalinidade afetam a oxidação da água, o que leva à corrosão de tubulações feitas com latão e chumbo no sistema de distribuição.

Pesquisa recente apontou que o potencial corrosivo do Mn em dutos de distribuição de água aumenta em condições de pH 6, baixa alcalinidade ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCO_3), elevadas temperaturas ($> 25^\circ\text{C}$) e elevadas concentração de SO_4^{2-} ($250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SO_4^{2-}) (ZHANG *et al.*, 2021).

3.4.2 Toxicidade de metais em água de abastecimento

Embora o ferro e o manganês sejam essenciais ao organismo, a ingestão de concentrações acima do recomendável pode levar ao desenvolvimento de patologias. Entende-se por concentrações elevadas aquelas que extrapolam os limites de potabilidade de água e/ou a recomendada para a dieta humana.

A Ingestão Dietética Recomendada, em inglês *Recommended Dietary Allowances* (RDA) estabelece a quantidade de nutriente necessária para um indivíduo. Para o Fe, a RDA varia de 10 a 30 mg/dia, dependendo do sexo, faixa etária e condições específicas como gestantes e

peessoas com deficiência de Fe no organismo (PADOVANI *et al.*, 2006). A Organização Mundial da Saúde (OMS) sugeriu que o valor máximo por massa corporal para se evitar o acúmulo de Fe em tecidos e órgãos seja de 0,8 mg/kg (OMS, 2017). Isso se deve ao fato da taxa de excreção (ou perda) de Fe ser de 1 mg/dia (KSHUNER, 2001).

A RDA de Mn para homens e mulheres em idade adulta é de 2,3 mg/dia e 1,8 mg/dia, respectivamente. Recomenda-se para crianças a ingestão de 1,2 mg de Mn/dia (PADOVANI *et al.*, 2006). Estima-se que a ingestão de água com concentrações de Mn dentro dos padrões de potabilidade corresponde a 20 % do total de Mn consumindo na alimentação. É recomendado que a concentração de Mn na água não ultrapasse 0,4 mg·L⁻¹ (OMS, 2017).

A Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde (MS), antigo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (2017), dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Como propriedades organolépticas, foram estabelecidos os Valores Máximos Permitidos (VPM) de 0,3 mg·L⁻¹ e 0,1 mg·L⁻¹ para ferro e manganês, respectivamente (BRASIL, 2021).

Doenças hepáticas, cardíacas, diabetes, disfunções hormonais e do sistema imunológico, doenças crônicas degenerativas e câncer foram apontadas com acúmulo de Fe em tecidos e órgãos (SIQUEIRA *et al.*, 2006). Hemocromatose é uma doença ocasionada pelo excesso de Fe em órgãos e tecidos (HAMILTON, 2019; KUSHNER *et al.*, 2001). Por serem altamente reativas, nanopartículas de FeOOH causaram a oxidação de células, o que levou a morte celular após 24 horas, além de problemas no fígado, onde o ferro é assimilado (ZHUANG *et al.*, 2019).

Problemas cognitivos, deficiência de aprendizagem e distúrbios neurocomportamentais, como déficit de atenção e hiperatividade, foram observados em crianças como idade escolar que foram expostas a concentrações elevadas de Mn (BJØRKLUND *et al.*, 2017; BOUCHARD *et al.*, 2007, 2011; KULLAR *et al.*, 2019; RAHMAN *et al.*, 2017).

Pesquisa realizada em Montreal, Canadá, com 42 crianças dentro da faixa etária escolar, constatou que 20% das crianças apresentaram problemas neurocomportamentais, embora apenas duas tenham sido diagnosticadas com hiperatividade. A concentração de Mn na água ingerida pela comunidade variou de 160 a 610 µg·L⁻¹, o que sugeriu uma correlação entre a

exposição elevada de Mn e problemas comportamentais (BOUCHARD *et al.*, 2007). Outro estudo realizado com crianças atribuiu o baixo desenvolvimento cognitivo e dificuldade de memorização à ingestão de água subterrânea com elevadas concentrações de Mn ($> 98\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (BOUCHARD *et al.*, 2011).

Kullar *et al.* (2019) avaliaram o quociente de inteligência de meninos e meninas em idade escolar e comparou a concentração de Mn na água. Os resultados mostraram que o quociente de inteligência em meninos diminuiu em 1%, 2% e 5% para as concentrações de Mn de $185\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $375\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $935\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. No entanto, as mesmas perdas de quociente de inteligência aconteceram em concentrações menores, $78\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $95\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $192\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, o que demonstra que meninas são mais vulneráveis à presença de Mn no organismo. A vulnerabilidade de meninas foi atribuída ao fato de as mães terem ingerido água com concentrações elevadas ($> 3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) durante a gestação (RAHMAN *et al.*, 2017).

Em adultos, a exposição excessiva ao Mn pode causar uma doença conhecida como manganismo, que se assemelha ao Mal de Parkinson. O manganismo provoca distúrbios motores e psiquiátricos como comprometimento da fala, espasmos musculares, rigidez dos músculos, desequilíbrio ao andar, irritabilidade, sonolência, dentre outros (FREELAND-GRAVES *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2010).

Recentemente, Valenti e Garner (2019) alertaram para o aumento do risco de doenças cardiovasculares após o rompimento de barragens de rejeito de mineração. Metais como Fe, Mn e Al podem induzir a ocorrência de hipertensão, arritmia e derrame em pessoas expostas ao rejeito, quer seja pela inalação de partículas suspensas ou ingestão de água contaminada. Isso ocorre porque esses metais em contato com a corrente sanguínea podem se depositar nos vasos sanguíneos e/ou causar o estresse oxidativo das células (MOITRA *et al.*, 2018).

3.4.3 Área de Estudo: Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba

O Rio Paraopeba, um dos mais importantes tributários do Rio São Francisco, possui aproximadamente 510 km desde a nascente, localizada no município de Cristiano Ottoni - MG, até sua foz, no lago da represa de Três Marias. Os principais afluentes são os Rios Águas Claras, Macaúbas, Betim, Camapuã e Manso (COBRAPE, 2020). O mapa da bacia hidrográfica do rio

Paraopeba está ilustrado na Figura 3.4.3, com destaque para a região que compreende o trecho da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH).

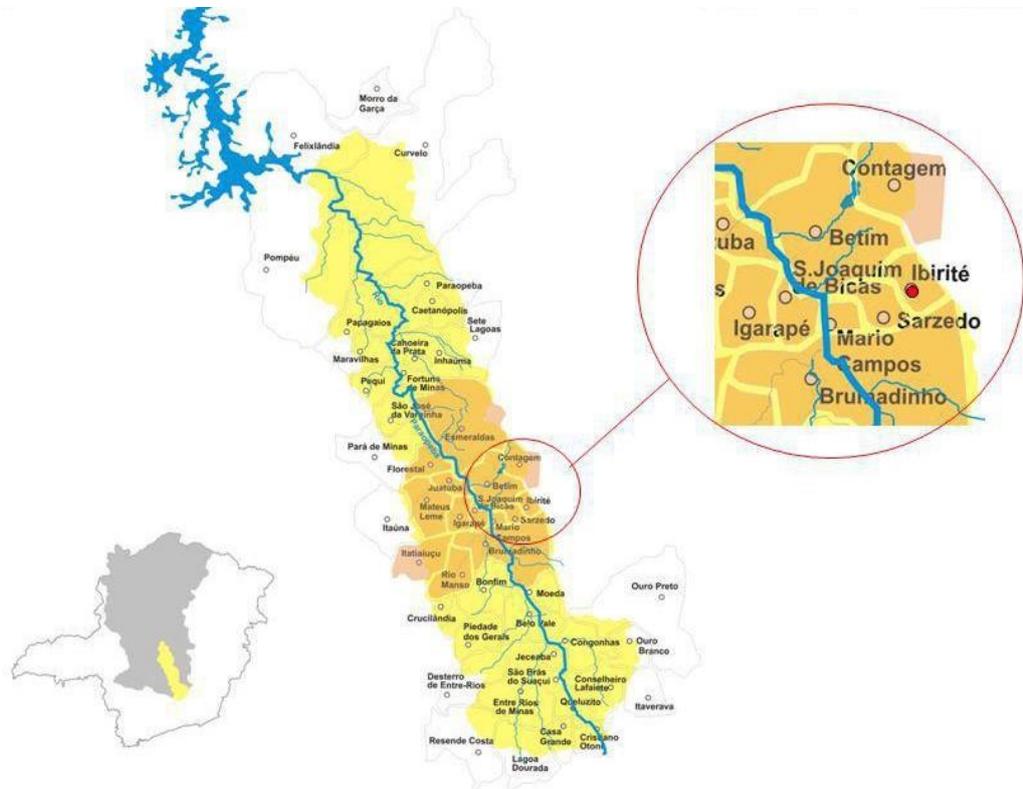


Figura 3.4.3 - Mapa da bacia hidrográfica do rio Paraopeba, com destaque para o trecho que compreende a RMBH.

A bacia hidrográfica do rio Paraopeba é de extrema relevância no âmbito do abastecimento público de água, pois é responsável pelo fornecimento de aproximadamente 53% da população da RMBH, por meio dos sistemas Várzea das Flores, Serra Azul e Rio Manso, e contava com um ponto de captação no próprio rio Paraopeba, instalado em 2015 para reverter a condição de estresse hídrico ao qual estavam submetidos os reservatórios de abastecimento de água (CPRM, 2019; IGAM, 2020).

A região do Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais, onde está inserida a bacia hidrográfica do Paraopeba, se destaca pela sua importância geológica e econômica. A mineração é uma atividade econômica forte, onde há extração de ferro rico em hematita, goethita e siderita-magnetita, como também extração de ouro, manganês, bauxita e outros minerais (LOPES *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2019; SEGURA *et al.*, 2016).

Entretanto, a atividade minerária é uma ameaça à cabeceiras de grandes bacias hidrográficas por colocar em risco a qualidade e segurança dos recursos hídricos (MELLO *et al.*, 2020; TERAMOTO *et al.*, 2021).

Nos últimos 20 anos, o número de desastres envolvendo o rompimento de barragens de mineração dobrou. No Brasil, em pouco mais de 3 anos, pode-se citar dois incidentes do gênero no estado de Minas Gerais: o rompimento da barragem de Fundão em Mariana (2015) e o rompimento da Barragem B1 em Brumadinho (2019). Ressalta-se que duas bacias hidrográficas – Rio Doce e Paraopeba – de extrema importância para o Brasil foram impactadas (ARMSTRONG *et al.*, 2019; SALVADOR *et al.*, 2020).

Para Lopes *et al.* (2019) a degradação ambiental de cursos d'água não acontece apenas em cenários de rompimentos de barragens, como nos incidentes de Mariana e Brumadinho. O que difere os eventos com barragens de rejeitos e outras fontes antropogênicas de metais são a quantidade e a velocidade com a qual a lama atinge o rio, suas margens e sedimentos, solos e planícies aluviais, o que comprometem a qualidade da água, biota e vegetação (CIONEK *et al.*, 2019; HATJE *et al.*, 2017).

O rompimento da barragem de Fundão, em 5 de novembro de 2015, causou 19 mortes e impactou cerca de 1 milhão de pessoas de forma direta e indireta em 41 municípios ribeirinhos. O volume de 43 milhões de m³ de rejeitos da barragem de Fundão atingiu os rios Carmo, Gualaxo do Norte e Doce, onde percorreu um trecho de 665 km até a sua foz no oceano Atlântico, no Espírito Santo. Como impactos pode-se citar: a destruição dos distritos de Bento Rodrigues e Paracatu de Baixo; a devastação de áreas de preservação permanente e áreas nativas de Mata Atlântica, pastos e plantações; interrupção de abastecimento de água e energia elétrica; mortandade de biota aquática e depreciação na qualidade da água (AIRES *et al.*, 2018; FERNANDES *et al.*, 2016; SEGURA *et al.*, 2016).

Em 25 de janeiro de 2019, a barragem B1 do complexo minerário Córrego do Feijão da mineradora Vale S.A., em Brumadinho – MG rompeu, lançando 12 milhões de m³ de rejeito no rio Paraopeba. O rejeito se espalhou pelo leito do rio até o remanso da Usina Hidrelétrica de Retiro Baixo, a 300 km de distância do local de rompimento (IGAM, 2019; THOMPSON *et al.*, 2020).

Houve comprometimento na qualidade da água do rio e o abastecimento de água em algumas cidades teve que ser interrompido, inclusive em comunidades indígenas e quilombola. A turbidez do rio Paraopeba alcançou valor máximo de 34500 NTU, concentração máxima de ferro e manganês totais de $22,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $46,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Além de impactos ambientais, o rompimento da barragem B1 ocasionou a morte de 263 pessoas e 7 pessoas ainda se encontram desaparecidas (CIONEK *et al.*, 2019; GONTIJO, 2021; IGAM, 2019; ROTTA *et al.*, 2020; TERAMOTO *et al.*, 2021; THOMPSON *et al.*, 2020).

Os efeitos negativos do rompimento da barragem podem se perpetuar no tempo, uma vez que há revolvimento do rejeito sedimentado no leito do rio (HATJE *et al.*, 2017). Testes de lixiviação/extração sugeriram que bário, chumbo, estrôncio, alumínio, arsênio, ferro e manganês têm alto potencial de mobilização da pluma de rejeito para a água (SEGURA *et al.*, 2016). Na medida em que há movimento do rejeito ao longo do rio, se reduz os níveis de oxigênio e aumenta as cargas de material particulado em suspensão (CIONEK *et al.*, 2019). As zonas de transição redox às margens dos rios também podem sofrer mudanças biogeoquímicas, o que afeta a oxidação de metais como Fe e Mn e consequentemente a disponibilidade no meio aquático (LYNCH *et al.*, 2014).

Estudo recente feito por Teramoto *et al.* (2021) avaliou a especiação de metais no rio Paraopeba após o rompimento da barragem de rejeito. Experimentos de dessorção mostraram que Mn, As e cobre (Cu) foram liberados para a coluna d'água. As espécies de Fe encontradas foram $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e Fe^{3+} em pequenas concentrações de $0,56 \mu\cdot\text{L}^{-1}$. O Mn foi encontrado em sua forma livre (Mn^{2+}). Os autores concluíram não apenas que o rejeito era composto principalmente por quartzo, goetita e hematita, como também que a sazonalidade e a hidrologia influenciam na qualidade da água do rio e na especiação de metais. O trecho do rio mais impactado está próximo a confluência com o córrego do Feijão, embora haja pontos indicativos de poluição difusa.

Desde o rompimento da barragem, o monitoramento da qualidade da água vem sendo realizado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM, pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA e pelo Serviços Geológicos do Brasil (antiga Companhia de Pesquisa de

Recursos Minerais) - CPRM . Cabe ressaltar que o IGAM já realizava o monitoramento da qualidade da água do rio Paraopeba antes do rompimento da barragem.

3.4.4 Técnicas de remoção de metais em água de abastecimento

Sistemas convencionais de tratamento envolvendo coagulação, floculação, sedimentação e filtração não removem facilmente os metais da água, sobretudo nas formas coloidais e dissolvidas. Por esta razão, geralmente são adotados processos oxidativos. No entanto, quando outras espécies encontram-se presentes na água, tais como ácidos húmicos, fúlvicos ou fosfato, as reações de oxidação se tornam mais complexas devido ao fato de a matéria orgânica presente nos sistemas aquáticos formarem complexos com os metais (CASTAÑEDA, 2010; CHÉRY LEAL *et al.*, 2015; MARSIDI *et al.*, 2018).

Tobiason *et al.* (2016) citaram como técnicas para remover metais em água de abastecimento a oxidação-precipitação, adsorção e oxidação catalítica, tratamento biológico, aeração e tratamento com membranas. Tais processos podem ser conjugados ao sistema convencional de tratamento de água ou empregados separadamente.

Alvarez-Bastida *et al.* (2018) alegaram que é possível remover Mn da água de abastecimento mediante adsorção com zeólitas, de modo que a razão água/adsorvente foi de 10 mL/60 mg de zeólita.

Li *et al.* (2019a) constataram que a adsorção do Mn em carvão ativado foi potencializada após a oxidação com cloro, de modo que ao utilizar dosagem de cloro inferior a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, houve redução na concentração de Mn de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 10 minutos.

A aeração em reator do tipo *Split-Airlift* retangular possibilitou a eficiência de remoção de 90% de Mn (II) insolúvel (concentração inicial entre 5 e $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Mn (IV) solúvel (concentração inicial entre 0 e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em menos de 40 min e pH 9,5. O processo de aeração se mostrou vantajoso por não utilizar agentes oxidantes, ter baixo consumo energético, baixo tempo de mistura e boa homogeneidade da suspensão de partículas de MnO_2 no reator (KOUZOUR *et al.*, 2017).

Cândido (2018) avaliou a eficiência de tratamento biológico na remoção de Mn (II) utilizando a microalga *Chlorella vulgaris*. Após 14 dias, a microalga foi capaz de remover 100% do Mn. Observou-se um aumento do pH de 6,21 para 9,56, de modo que a remoção efetiva aconteceu em $\text{pH} > 8$. Por fim, concluiu-se que o aumento do pH durante o crescimento das microalgas resultou na remoção do Mn, ademais o mecanismo pelo qual o íon foi precipitado compreendeu a oxidação catalisada pelo oxigênio em valores de pH acima de 8,0.

Marsidi *et al.* (2018) sugeriram o uso da técnica de filtro biológico aerado, um tipo de tratamento biológico, para a remoção de Fe e Mn de água de abastecimento. O método utiliza micro-organismos que oxidam íons de Fe e Mn, baseado no processo natural.

A técnica comumente utilizada na remoção de metais é a oxidação, seguida da remoção dos precipitados formados por filtração. Os agentes oxidantes comumente utilizados são: oxigênio, cloro e o permanganato de potássio. Recomenda-se o processo de aeração-filtração para águas com altas concentrações de ferro ($> 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Por outro lado, a cloração-filtração é recomendado para remoção de Fe em concentrações menores ($< 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (MORUZZI; REALI, 2012).

Pires *et al.* (2015) avaliaram o uso da pré-oxidação com cloro associada a clarificação para remover arsênio (As) e Mn, com dosagem de cloro equivalente a $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 120 minutos de contato. Os autores alcançaram remoção de 77% de Mn. Porém, não foi possível alcançar o padrão de potabilidade, o que foi atribuído ao forma dissolvida do metal em pH 7.

Teixeira *et al.* (2017) observaram o efeito do pH na precipitação de Mn (II) ao compararem o uso de agentes oxidantes como oxigênio (O_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio (NaClO), ácido caro (H_2SO_5) e a associação de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio. Ao utilizarem O_2 ou H_2O_2 isoladamente, a precipitação não foi efetiva. Ao utilizarem NaClO , a concentração de Mn obtida foi de $3,25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para pH 6-7 e no caso do $\text{pH} > 8$, a concentração de manganês apresentou valores inferiores à $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O mesmo comportamento foi observado com H_2SO_5 e NaClO associado ao H_2O_2 . Os resultados demonstraram que a precipitação efetiva do Mn foi possível em pH maior ou igual a 8.

Cheng *et al.* (2020) propuseram uma rota de tratamento para água subterrânea contendo Fe ($3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Mn ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O sistema de tratamento composto por aeração, filtração em filtro de areia e UF foi capaz de remover 100% de Fe e 90% de Mn depois de alcançar potencial redox equivalente a 2 mV. Além disso, o filtro de areia reduziu a incrustação que se formava na superfície da membrana.

Castañeda (2010) avaliou a remoção de Fe e Mn em sistemas com membranas de NF. Foram realizados ensaios com vazões de 2 e $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, correspondentes a fluxos de $14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ a $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As rejeições da membrana para o fluxo de $14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ foram de 91% e 96% para Fe e Mn, respectivamente. Para fluxo $28 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ as reduções foram de 89% de remoção de Fe e 92% de remoção de Mn.

Chéry Leal *et al.* (2015) utilizaram um sistema de coagulação-floculação, UF e NF com o objetivo de remover Fe, Mn e substâncias húmicas da água de abastecimento. O Fe foi totalmente removido na primeira etapa do processo. Entretanto, a remoção de Mn foi menor que 50% em todo o processo. Observou-se a remoção de 80% de substâncias húmicas após UF e 90% de remoção após NF. A diferença entre a remoção de Fe e Mn foi atribuída à estabilidade dos complexos metálicos formados com as substâncias húmicas, de modo que complexos Mn-substâncias húmicas são menos estáveis.

Kasim *et al.* (2016) avaliaram o uso de membranas de poliamida de NF (TS40 e TFC-SR3) e UF (GHSP) na remoção de Fe e Mn de águas subterrâneas, cuja concentração inicial era de $7,15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Em pH 7, foi possível remover 96% de Mn, o que equivale a concentração de permeado de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e 97% de Fe (permeado com concentração de $0,18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). No entanto, ao aumentarem a concentração de Mn não foi possível alcançar o padrão de potabilidade para o metal.

Posteriormente, Kasim *et al.* (2017) avaliaram o efeito do pH da solução sintética composta por cloreto ferroso ($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e cloreto de mangânes ($\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} - 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O sistema operou com membrana de NF a 5 bar e fluxo de $10,75 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. A melhor remoção foi alcançada em pH 9, onde a concentração de Mn no permeado foi de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe. Os autores concluíram que o pH da solução de alimentação influencia na

interação carga superficial da membrana-soluto, e por consequência influencia na rejeição dos metais.

Haddad *et al.* (2018) propuseram o tratamento de águas subterrâneas com membranas de NF em comunidades remotas, objetivando a remoção de Fe, Mn e MON, tendo em vista que concentrações elevadas destes metais em águas subterrâneas comprometem a operação do sistema e as propriedades organolépticas da água, além de acarretar problemas de saúde, no caso do Mn. Neste estudo foi possível remover 90% dos contaminantes, assim melhorando as condições operacionais e estéticas da água.

Tang *et al.* (2020, 2021a, 2021b) propuseram uma rota de tratamento com GDM associada à UF para remover Fe e Mn em elevadas concentrações (0,4 - 0,7 mg·L⁻¹). Em 10 dias de operação, foi possível remover 90% de Fe e 58% de Mn, com fluxo estabilizado em 6,9 e 8,4 L·h⁻¹·m⁻². Os autores destacaram que a incrustação observada nesse tipo de sistema é menor do que as incrustações comumente ocasionadas por óxidos de ferro em membranas de UF usadas de forma isolada. O biofilme formado na GDM contribuiu para as remoções iniciais de Fe e Mn, bem como as melhorias na remoção de Mn durante a filtração de longo prazo. Por fim, os autores ressaltaram a importância de sistemas descentralizados com membranas para o tratamento de água potável.

Em virtude de padrões de potabilidade cada vez mais rigorosos, o uso da pré-oxidação associada aos processos de separação por membranas tem sido cada vez mais explorado (CHENG *et al.*, 2020; TANG *et al.*, 2020).

Moreira *et al.* (2021) integraram a UF ao sistema convencional de tratamento de água (pré-oxidação, coagulação-floculação, decantação e filtro de areia) com a finalidade de remover arsênio (As), Fe e Mn. O estudo evidenciou a limitação dos sistemas convencionais na remoção de As e Mn. Entretanto, ao associar a UF, os autores obtiveram rejeições de 96,9%, 88,9% e 99,7% de As, Mn e Fe, respectivamente.

Estudo feito por Cerutti *et al.* (2021) teve como finalidade a otimização do processo de tratamento de água subterrânea com elevada concentração de Fe (4,167 mg·L⁻¹) e Mn (0,7 mg·L⁻¹), para uso em produção de vinho. A planta de tratamento de água contava com os

seguintes processos: aeração, oxidação com hipoclorito de sódio, filtração em filtro de quartzita-pirolusita, adsorção em carvão ativado granular, MF e OI. Os autores perceberam que a dosagem de oxidante estava superestimada, o que comprometia o desempenho da adsorção e do processo de separação por membranas, visto que este apresenta baixa tolerância ao cloro (0,1 ppm). Como otimização, os autores conseguiram reduzir a dosagem de cloro de 21,5 mg·L⁻¹ para 5,6 mg·L⁻¹, sendo possível alcançar o limite de potabilidade para o Fe e Mn. Vale ressaltar que o padrão de potabilidade vigente na localidade onde o estudo foi desenvolvido é de 0,2 mg·L⁻¹ para o Fe e 0,05 mg·L⁻¹ para o Mn.

O emprego de membranas no tratamento de águas é amplamente reconhecido em seus resultados de alta qualidade. Considerando que os processos de separação por membranas citados são pressurizados, portanto com alto requisito energético, a possibilidade de associar fontes renováveis de energia aos sistemas de tratamento com membranas representa um tópico muito convidativo para estudo e prática.

3.5 Sistemas descentralizados de tratamento de água assistidos por Energia Solar Fotovoltaica

O aumento mundial da demanda e consumo de energia, somado ao progressivo esgotamento das fontes de energias não renováveis e aos impactos ambientais adversos por elas gerados, levaram à busca por uma matriz energética diversificada, que inclua fontes de energia renováveis, como a energia solar fotovoltaica (ESF) (CARSTENS; CUNHA, 2019; FERREIRA *et al.*, 2018; HERNÁNDEZ-CALLEJO *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2020; TEMNERUD *et al.*, 2014).

A ESF é resultado do efeito fotovoltaico, que consiste na transformação da energia eletromagnética do sol em energia elétrica mediante a criação de diferença de potencial (ou tensão elétrica), sobre uma célula feita de materiais semicondutores, como o silício (Si) (ANEEL, 2005; VILLALVA, 2015; SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017). O sistema de ESF é composto basicamente por quatro componentes: módulo ou painel fotovoltaico, controlador de carga, inversor e, quando necessário, bateria (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017; BALFOUR *et al.*, 2019).

Para melhor compreensão do sistema de ESF alguns conceitos devem ser definidos, conforme norma ABNT NBR 10899/2013 (ABNT, 2013) e Villalva (2015):

- a) Irradiância: a potência da radiação solar que incide em uma determinada área, expressa em $W \cdot m^{-2}$. É um valor instantâneo, e, portanto, a irradiância é a intensidade da luz do sol em um determinado momento.
- b) Irradiação: irradiância solar integrada durante um intervalo de tempo especificado, normalmente uma hora ou um dia, medida em $Wh \cdot m^{-2}$ (Watt hora por metro quadrado) ou J/m^2 , sendo simbolizada por “I” quando integrada no tempo de uma hora, ou por “H” quando integrado no tempo de um dia.
- c) Potência pico ou nominal: é a potência elétrica máxima que a célula desenvolve quando exposta à radiação direta do sol. A unidade de medida utilizada para a potência de pico ou nominal é o Watt pico (W_p).

O setor de saneamento consome cerca de 7% de toda a energia produzida no mundo (LIMA *et al.*, 2019). Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) apontaram que o consumo de energia elétrica com serviços de saneamento no território brasileiro em 2019 atingiu 13,26 TWh, sendo 11,84 TWh em abastecimento de água, no qual observa-se uma tendência crescente do consumo energético, provavelmente em decorrência do aumento de consumo per capita de água (BRASIL, 2020).

A sustentabilidade em sistemas de tratamento de água em áreas urbanas pode ser alcançada com o uso da ESF. Shao *et al.* (2018) avaliaram o uso da ESF no sistema de tratamento de água da cidade de Xiamem, China, cuja população é de cerca de 3 milhões de habitantes. De modo semelhante, Durin e Margeta (2014) propuseram um sistema fotovoltaico para bombear água do reservatório na área urbana da Croácia. A proposta foi baseada no gasto energético para tratamento de água, sendo que 90% da energia gasta é para bombeamento da água bruta.

Ao longo dos anos, observa-se o crescimento da ESF no Brasil. A potência instalada aumentou de 24 MW, em 2016, para 3 GW em 2019 (EPE, 2018a; JÄGER-WALDAU, 2020). O potencial para uso da energia solar no Brasil se deve ao fato do território nacional se situar, em quase

toda sua totalidade, na região limitada pelos Trópicos de Câncer e de Capricórnio, onde predomina a incidência mais vertical dos raios solares (EPE, 2018a).

Os valores de irradiação solar global incidente em qualquer região do território brasileiro, na faixa de 1500 a 2500 Wh·m⁻², são superiores aos dos países europeus onde os projetos de energia solar são bem difundidos, como Alemanha (900-1250 Wh·m⁻²), França (900-1650 Wh·m⁻²) e Espanha (1200-1850 Wh·m⁻²) (EPE, 2018b; NASCIMENTO, 2017).

Os maiores potenciais de energia solar no Brasil, além dos estados da região Nordeste, localizam-se nos estados de Minas Gerais, Goiás, Tocantins, (EPE, 2018a; NASCIMENTO, 2017). Vale ressaltar que tanto a região Nordeste quanto o Norte de Minas Gerais são regiões semiáridas, e por isso enfrentam problemas de abastecimento de água devido a longos períodos de estiagem. Chaabene *et al.* (2013) já havia observado que a necessidade de água potável é maior em regiões áridas e semiáridas, onde também se concentram a maior irradiação solar.

Sendo assim, a lacuna pelo acesso à água potável pode ser minimizada ao se utilizar sistemas de tratamento de água por membranas associado à ESF (sistema membrana-EFV).

Tanto os sistemas de tratamento de água por membrana quanto sistemas de ESF são modulares, o que permite a adequação de acordo com a necessidade local. A associação desses sistemas possibilita a aplicação em comunidades pequenas, sobretudo em áreas rurais e em locais remotos que não possuem rede de energia elétrica. Além disso, o uso de uma fonte renovável de energia em sistemas de tratamento por membranas reduz os custos de operação da unidade com bombeamento e automação, ampliando a sustentabilidade do processo (BALFOUR *et al.*, 2019; CHAABENE *et al.*; SELLAMI, 2013; LI *et al.*, 2019c; SCHÄFER *et al.*, 2014).

A literatura reporta que sistemas membranas-EFV têm sido utilizados com sucesso em diversos locais do mundo (CALISE *et al.*, 2019; CHAABENE *et al.*, 2013; MENDONÇA *et al.*, 2017; SILVA; SHARQAWY, 2020).

Chaabene *et al.* (2013) propuseram um sistema de tratamento de água salobra para abastecimento público e irrigação que utilizou membranas de OI assistida ESF na Tunísia, cuja irradiância é superior a 500 W·m⁻².

O trabalho realizado na Espanha por García-Vaquero *et al.* (2014) removeu metais, fármacos e trihalometanos da água de abastecimento em escala piloto, com a utilização de membranas de NF e duas fontes de energia renovável - ESF e energia eólica. O sistema de energia eólica contava com dois moinhos de vento de 3,0 kW cada. O sistema fotovoltaico foi composto por 20 painéis de 210W, cada, totalizando 4,2 kW_p. Para evitar flutuações no sistema, uma bateria de 2000 Ah foi utilizada. A instalação produziu 50 m³/dia de água tratada.

Mendonça *et al.* (2017) propuseram uma unidade de desmineralização de água salobra, no Nordeste do Brasil, através de membranas de OI assistidas por ESF (um painel de 160 W). O sistema alcançou permeação de 175,3 L/dia de água potável, com concentração de sólidos totais dissolvidos de 120 mg·L⁻¹ e consumo energético de 2,56 kWh.

Silva e Sharqawy (2020) elaboraram um modelo para avaliar a um sistema de dessalinização de água, com membranas de OI assistida por ESF, na região do semiárido brasileiro. Segundo o modelo, o sistema teria capacidade de produzir 10 m³/dia de água, com custo entre 1,44 e 1,65 US\$/m³. Esse volume de água é suficiente para sustentar as necessidades básicas de água de 250 pessoas por dois dias.

Calise *et al.* (2019) implantaram um sistema de ESF conectada à rede de distribuição para alimentar a unidade de dessalinização por OI, em uma ilha ao Sul da Itália. Para atender a demanda anual de água potável na ilha (766·10³ m³/ano), utilizou-se 2000 painéis fotovoltaicos conectados em paralelo e dois painéis conectados em série com voltagem de 48 V, que foram dispostos em uma área de 1609 m². A produção da sistema EFV foi de 1709 MWh/ano.

Shen *et al.* (2015) propuseram um sistema composto por membranas de NF/OI assistido por ESF para remoção de fluoreto da água de abastecimento em uma comunidade rural ao norte da Tanzânia, com cerca de 22.000 habitantes. O sistema contava com quatro módulos fotovoltaicos, ausência de bateria, cuja capacidade de produção de água potável era de 1000-2500 L/dia. Os autores observaram que flutuações no sistema de energia alteravam o fluxo de permeado, dado que a bomba (força motriz do processo) era acionada diretamente pela energia solar. Com a nebulosidade no período da tarde (próximo às 14h00), a irradiância de 1000 W·m⁻² diminuiu para 200 W·m⁻², com redução no fluxo do permeado de 15 L·h⁻¹·m⁻² para

zero. Por fim, concluiu-se que flutuações no sistema membrana-EFV reduziu a permeação de água, o que fez com que aumentasse a difusão do fluoreto.

Em outro estudo realizado nas comunidades rurais da Tanzânia, a remoção de fluoreto da água de abastecimento foi realizada por membranas de NF assistidas por um sistema de ESF constituído de nove módulos, com potência total de 2,25 kW_p, e duas baterias de 230Ah cada. A produção média diária de energia foi de 10,4 kWh. O consumo de energia por volume (m³) de permeado variou de 3,6 kW a 7,1 kW, para recuperação de 18% e 6%, respectivamente. O uso de ESF por aproximadamente 2,5 h/dia produziu em média 240 L·h⁻¹ de permeado com remoção de 98% de fluoreto (BOUHADJAR *et al.*, 2019).

Como observado, o sistema membrana-EFV pode ser composto ou não por baterias. O uso de bateria evita flutuações na distribuição de energia e o custo extra pode ser compensado pela aquisição de uma quantidade menor de módulos fotovoltaicos. Baterias de íons de lítio apresentaram desempenho satisfatório em uma unidade de OI com capacidade de gerar 5 m³/dia de água dessalinizada e consumo energético de 3 kWh·m⁻³ (MONNOT *et al.*, 2018).

Diante do exposto, o acesso à água potável em comunidades rurais e remotas pode ser viabilizado por meio da utilização dos sistemas de tratamento de água por membranas assistido por energia solar fotovoltaica. O uso de uma fonte renovável de energia contribui ainda para a redução das emissões de gases do efeito estufa.

3.6 Análise estatística de dados ambientais

Como dito anteriormente, em Minas Gerais, o IGAM é o órgão responsável pelo monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. O monitoramento é feito por meio do “Projeto Águas de Minas”, em vigor desde 1997.

O monitoramento da qualidade das águas é essencial para a gestão e gerenciamento dos recursos hídricos, uma vez que permite conhecer a situação atual e propor ações para melhoria. Porém, o monitoramento gera um extenso e complexo banco de dados, que por vezes acaba sendo subutilizado devido à difícil extração de informações úteis e interpretação dos resultados (DANTAS, 2020; GUIMARÃES *et al.*, 2017; TRINDADE *et al.*, 2017).

As ferramentas estatísticas auxiliam no tratamento e interpretação dos dados de monitoramento (DANTAS, 2020). Dados ambientais geralmente são assimétricos à direita, não sendo normalmente distribuídos. Sendo assim, procedimentos estatísticos não paramétricos são recomendados para este tipo de conjunto de dados (HELSEL *et al.*, 2020; NORMANDO *et al.*, 2010).

Os testes não paramétricos, como os testes de Mann-Whitney e Kruskal-Wallis, são ferramentas que possibilitam a avaliação de longas séries de dados de forma resumida e completa (COSTA *et al.*, 2017; FERRÃO *et al.*, 2017; GUIMARÃES *et al.*, 2017).

Costa *et al.* (2017) utilizaram o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para avaliarem a violação do padrão de potabilidade da água do rio São Francisco. Os autores encontraram violação nos parâmetros fósforo e coliformes fecais, ambos indicadores de contaminação por efluente doméstico, com também cor, turbidez e manganês e sólidos suspensos totais, que podem estar relacionado ao processo erosivo.

Guimarães *et al.* (2017) utilizaram o teste paramétrico de Kruskal-Wallis para avaliar o impacto do rompimento da barragem de rejeito na qualidade da água do rio Doce. Os resultados demonstraram que houve impacto na qualidade da água principalmente para os parâmetros turbidez e oxigênio dissolvido.

Ferrão *et al.* (2017) utilizaram o teste de Mann-Whitney para interpretarem os dados de monitoramento da bacia hidrográfica da Lagoa Mirim, no Rio Grande do Sul, e concluíram que não houve variação significativa nas médias anuais dos parâmetros de qualidade da água de um ano para outro, exceto para o nitrogênio total, o que pode estar relacionado com as áreas agrícolas.

O teste não paramétrico de Mann-Whitney é aplicado com o objetivo de comparar duas amostras obtidas de populações independentes entre si (HELSEL *et al.*, 2020).

O teste U de Mann-Whitney foi o primeiramente desenvolvido por Wilcoxon em 1945 para comparar medianas de duas amostras independentes de tamanho igual. Em 1947, Mann e Whitney generalizaram o teste para amostras de tamanhos diferentes. Para este teste, o real os

valores dos dados não são usados, mas sim a ordem dos valores (ou posições assumidas ao classificar os dados em ordem de magnitude). O teste U é uma alternativa não paramétrica ao teste t paramétrico para amostras independentes (VON SPERLING *et al.*, 2020).

O teste pode ser unilateral ou bilateral. Em se tratando de dados de qualidade de água, a maioria dos testes é do tipo bilateral, aplicado quando não se sabe qual grupo é esperado ser maior em relação ao outro. Neste caso, o teste parte da hipótese nula (H₀) de que os grupos não diferem quanto ao valor de tendência central; e da hipótese alternativa (H_A ou H₁) de que os grupos diferem quanto ao valor de tendência central (HELSEL *et al.*, 2020).

Em suma, pode-se dizer que as ferramentas estatísticas são fundamentais para a interpretação de dados ambientais pois auxiliam na tomada de decisão e proposição de melhorias nos sistemas ambientais avaliados.

3.7 Considerações a respeito da revisão de literatura

Mediante o que foi exposto nesta seção de revisão de literatura, esse trabalho busca conciliar lacunas de duas vertentes: a) a minimização dos impactos gerados pelo descarte de membranas de OI em final de vida útil e b) o acesso à água segura e de qualidade.

A reciclagem de membranas via tratamento oxidativo tem sido reportada na literatura nos últimos anos. Estudos antecedentes revelaram que membranas de OI em fim de vida útil, ao passarem pela conversão química, apresentavam desempenho similares às membranas comerciais de UF (LAWLER *et al.*, 2013). A eficiência das membranas recicladas no tratamento de águas superficiais, de água salobra para irrigação e no polimento de efluente secundário já é comprovada (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2018; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2018; LEMOS *et al.*, 2019).

O parâmetro intensidade de contato também foi avaliada a fim de otimizar o tempo de contato, o gasto energético e a concentração do agente oxidativo. Coutinho de Paula *et al.* (2017, 2018) compararam os modos de contato (recirculação *versus* imersão), aplicaram o conceito de intensidade de contato (ppm·h) para os agentes oxidativos estudados e validaram o conceito.

Os autores obtiveram membranas recicladas de UF após imersão por 2,7h e intensidade de contato de 300.000 ppm·h.

García-Pacheco *et al.* (2015, 2018, 2019) identificaram que membranas de OI em fim de vida útil poderiam ser convertidas em membranas recicladas similares à UF ou NF, dependendo da intensidade de contato aplicada. Contudo, existem controvérsias sobre o uso da intensidade de contato e a remoção (total ou parcial) da camada seletiva de poliamida aromática, o que reflete nas propriedades físicas e químicas das membranas recicladas e, portanto, nas possibilidades de sua aplicação.

É fato que a demanda por água potável é superior aos recursos disponíveis. Os sistemas descentralizados de tratamento de água são uma das formas de ampliar o acesso à água segura e de qualidade. Esses sistemas devem ser robustos, visto que a qualidade da água tende a deteriorar cada vez mais devido à ação antrópica e os padrões de potabilidade tornam-se mais restritivos.

Dentre as técnicas utilizadas no tratamento de água, os PSM tem se destacado pela sua modularidade, possibilidade de ajuste de acordo com cada aplicação e produção de água de elevada qualidade (MÓRON-LOPES *et al.*, 2019b). Porém, o custo da aquisição de módulos novos pode ser dispendioso para algumas localidades. Sendo assim, as membranas recicladas tornam-se atrativas no mercado, devido ao baixo custo.

Estudos apontaram que a presença de Fe e Mn em concentrações acima do recomendado, além de gerar problemas estéticos aos consumidores e corrosão em dutos, pode contribuir para o desenvolvimento de patologias, sobretudo em crianças (BJØRKLUND *et al.*, 2017; HONG *et al.*, 2014). Além de ser centralizado, o tratamento convencional de água de abastecimento não é eficiente na remoção de metais (Fe e Mn), sendo necessário a associação com outras tecnologias (MOREIRA *et al.*, 2021a; PIRES *et al.*, 2015; HADDAD *et al.*, 2018).

Portanto, pretendeu-se investigar com essa pesquisa membranas recicladas, obtidas a partir de diferentes intensidades de contato, que sejam capazes de rejeitar contaminantes como Fe e Mn, em especial após evento de rompimento de barragem de rejeito da mineração de ferro, que afetou inclusive o abastecimento de água de comunidades ribeirinhas.

Por fim, ao considerar a baixa eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de água na remoção de metais dissolvidos, bem como a limitação desses sistemas para alcançar comunidades rurais, isoladas e/ou remotas e o descarte de membranas de OI em fim de vida útil, as membranas recicladas se mostram promissoras no tratamento descentralizado de água com vista à remoção de Fe e Mn, devido ao baixo custo em relação aos módulos comerciais disponíveis e à produção de água de qualidade para atendimento ao padrão de potabilidade vigente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido em três etapas, sendo a primeira em escala de bancada e a segunda em escala piloto. A terceira etapa consta da avaliação econômica preliminar. O fluxograma da pesquisa está detalhado na Figura 4.1. Os tópicos estão descritos detalhadamente no decorrer deste capítulo.

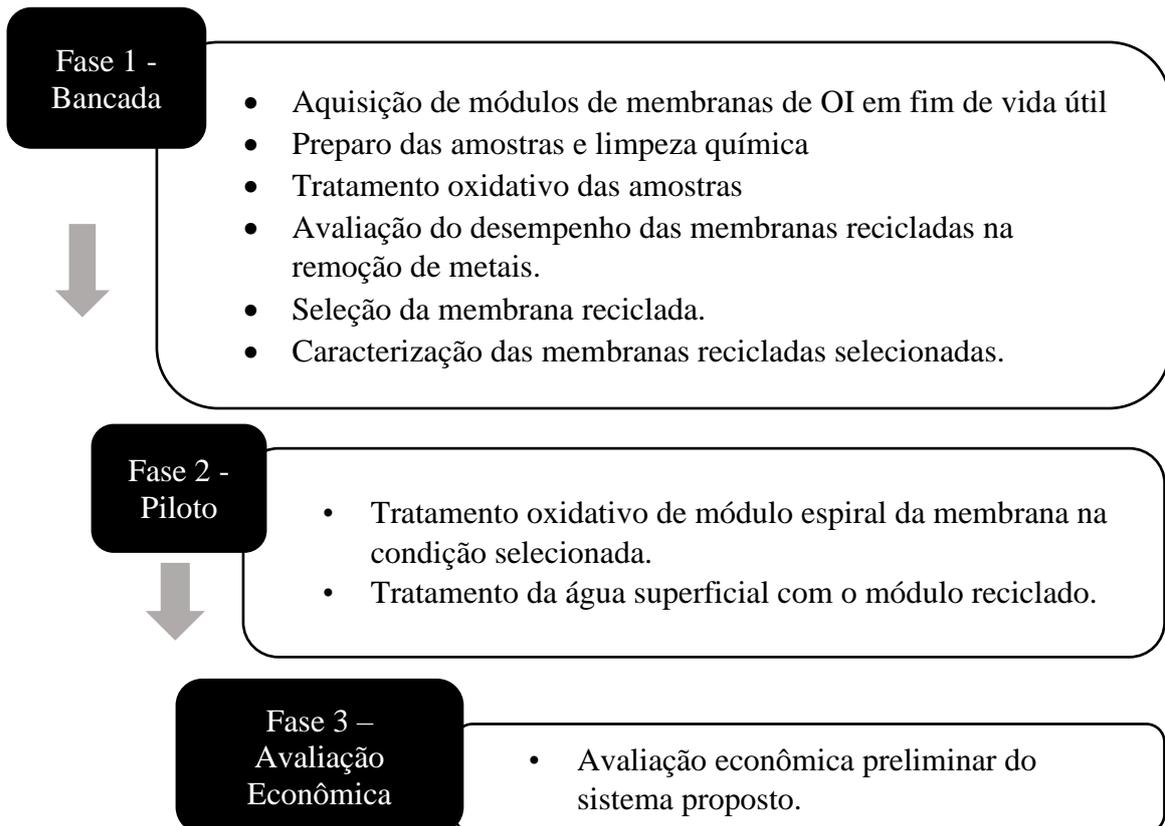


Figura 4.1 - Síntese das etapas metodológicas

4.1 Descrição da área de estudo e amostragem

Para a realização do presente estudo foram coletadas amostras de água nos períodos de seca e de chuva de 2020 do Rio Paraopeba, no trecho localizado na cidade de Brumadinho-MG, cujas coordenadas geográficas são 20°09'07.3"S e 44°10'20.9"W, com o objetivo de otimização do processo de tratamento para implementação, posterior, em comunidades de baixa renda. As Figura 4.1.1 e Figura 4.1.2 ilustram a coleta da água de rio realizadas nos períodos de chuva e de seca, respectivamente.



Figura 4.1.1 - Coleta de água no rio Paraopeba, no período chuvoso.



Figura 4.1.2 - Coleta de água do rio Paraopeba no período de seca.

4.1.1 Avaliação da sazonalidade na qualidade da água do Rio Paraopeba

Como dito anteriormente, o IGAM realiza o monitoramento da qualidade da água do rio Paraopeba desde 1997, por meio do programa Águas de Minas. Avaliou-se então, com base em dados secundários fornecidos pelo órgão, a influência da sazonalidade na qualidade da água do rio. A série histórica fornecida pelo IGAM compreendia o período entre 2000-2019.

Inicialmente, foram selecionadas as estações de monitoramento da bacia do Rio Paraopeba, conforme descrito na Tabela 4.1.1 e ilustrado na Figura 4.1.3. A escolha das estações seguiu o critério de maior número de dados ao longo da série histórica.

Tabela 4.1.1 - Descrição dos pontos de monitoramento de água do rio Paraopeba.

Estação	Município	Latitude	Longitude	Tipo corpo d'água
BP036*	Brumadinho (MG)	-20° 12' 0,922"	-44° 7' 23,632"	Lótico
BP068	Mário Campos (MG), São Joaquim de Bicas (MG)	-20° 5' 58,452"	-44° 12' 36,068"	Lótico
BP070	Betim (MG), São Joaquim de Bicas (MG)	-20° 2' 29,926"	-44° 15' 16,51"	Lótico
BP072	Betim (MG)	-19° 56' 37,612"	-44° 18' 44,741"	Lótico
BP078	Curvelo (MG), Pompéu (MG)	-19° 10' 2,658"	-44° 28' 24,134"	Lótico
BP082	Esmeraldas (MG), São José da Varginha (MG)	-19° 40' 22,901"	-44° 31' 47,226"	Lótico
BP083	Papagaios (MG), Paraopeba (MG)	-19° 22' 20,712"	-44° 47' 54,674"	Lótico
BP099	Felixlândia (MG), Pompéu (MG)	-18° 50' 50,46"	-44° 47' 29,598"	Lótico

*Estação a montante local do rompimento da barragem de rejeitos da mineração, antes da confluência do Ribeirão Ferro-Carvão com o rio Paraopeba.

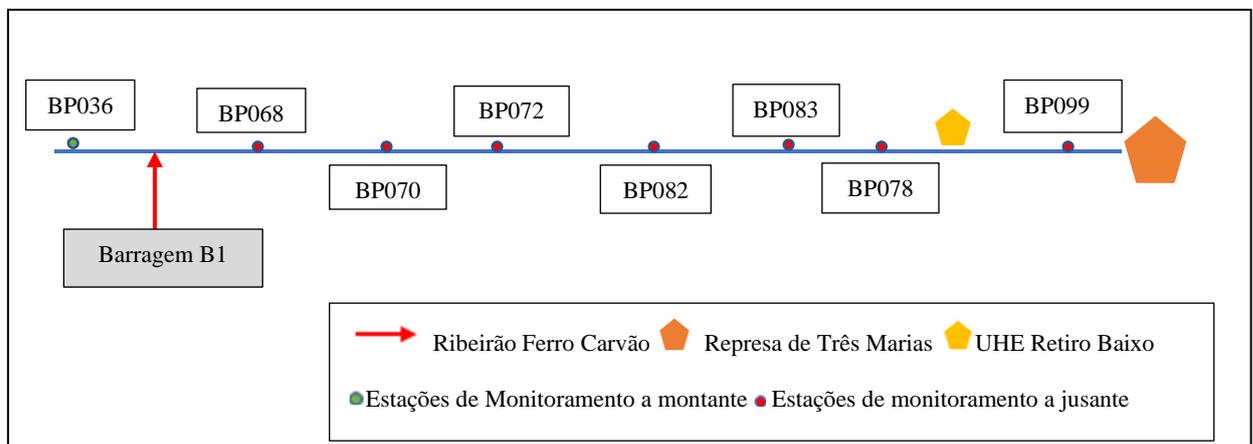


Figura 4.1.3 - Ilustração dos pontos de monitoramento do Rio Paraopeba

Com base nas estações selecionadas, foi organizado o banco de dados, considerando-se os seguintes parâmetros: Condutividade elétrica (Condutividade), Ferro dissolvido (Fe dissolvido), Manganês total (Mn total), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais (ST) e turbidez. Na sequência, deu-se início às análises estatísticas. A princípio, foi feita uma estatística

descritiva dos dados, com o cálculo de número de dados existentes e faltantes por parâmetro; média aritmética, mediana, desvio padrão, percentis de 25% e de 75% e outlier inferior e superior, máximo, mínimo e extremos. Para melhor visualização da variabilidade observada em cada ponto de monitoramento selecionado, os dados foram apresentados na forma de gráfico de Box-Whisker.

A normalidade dos dados foi verificada com o teste gráfico Normal *Probability Plot*. Presumiu-se que os dados seguem uma distribuição assimétrica de direita.

A avaliação comparativa para identificar diferenças significativas entre os períodos seco/chuvoso e os parâmetros analisados em cada estação foi testado por meio do teste não paramétrico de Mann-Whitney, considerando o nível de significância (α) de 5%.

A definição do período chuvoso e seco baseou-se no estudo de Barbieri (2007), em que ficou constatado que a estação chuvosa se inicia no mês de outubro e termina no mês de março. Todos os testes foram executados no software *Statistica 10*.

4.2 Módulos de membrana de OI em fim de vida útil

As membranas recicladas avaliadas no presente estudo foram produzidas a partir de módulos espirais de membranas poliméricas de OI descartadas do Programa Água Doce, do Ministério de Meio Ambiente (MMA), procedentes do estado de Pernambuco. Os módulos de membranas do tipo BW30 de 4" de diâmetro foram recebidos em janeiro de 2017, oriundos do tratamento de água de poços com profundidade aproximada de 50 metros, área de cristalino. As principais características do módulo BW30 estão descritas na Tabela 4.2.1 - Principais características do módulo de membrana de OI modelo BW30. Vale salientar que após o descarte, as membranas não foram armazenadas de maneira adequada (umedecidas), o que levou ao ressecamento da matriz polimérica.

Tabela 4.2.1 - Principais características do módulo de membrana de OI modelo BW30

Material	Compósito de filme fino – poliamida aromática
Configuração	Módulo espiral
Dimensões	4" x 40"
Área (m ²)	7,2
Vazão de permeado (m ³ /dia)	9,1
Temperatura máxima de operação (°C)	45
Pressão máxima de operação (bar)	41
Faixa de pH da alimentação	2-11
Faixa de pH para limpeza de curto prazo (30 min)	1-13
Vazão máxima na alimentação (m ³ /h)	3,6
Rejeição máxima (% NaCl)	99,5
Rejeição mínima (% NaCl)	99,0
SDI máximo da alimentação	5 SDI
Tolerância ao cloro livre (ppm)	<0,1

Fonte: DOW, 2011

Um módulo foi aberto e desmontado, semelhantemente ao realizado na técnica de autópsia de membranas. As folhas de membranas apresentavam área de 7,2 m². A Figura 4.2.1 ilustra a desconstituição do módulo.



Figura 4.2.1 - Módulo de OI descartado após abertura

As folhas de membranas foram adequadamente cortadas para retirada de amostras em formato circular com área aproximada de 0,64 cm², conforme representado na Figura 4.2.2.

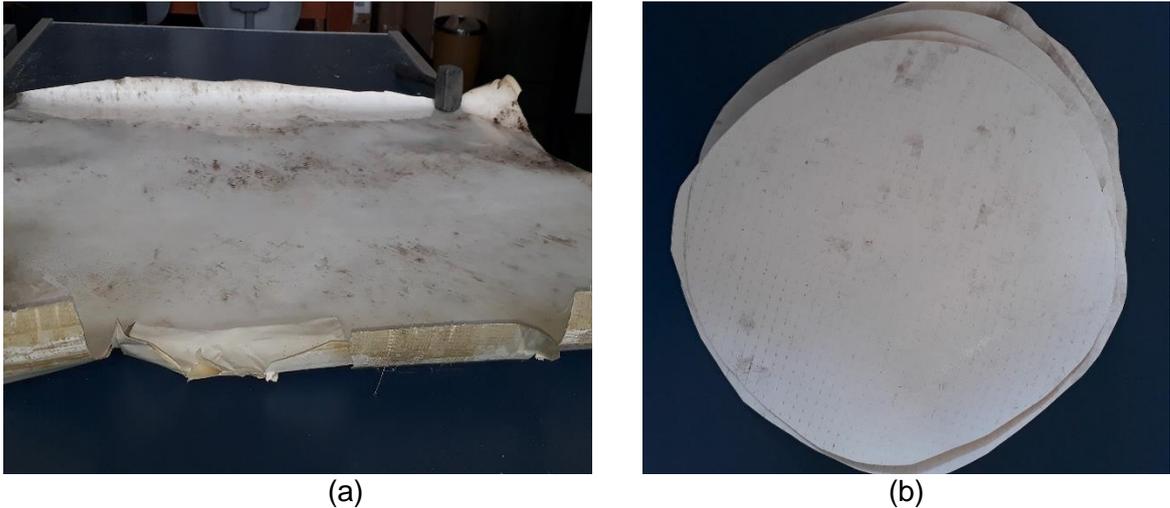


Figura 4.2.2 - Membrana: (a) folha de membrana; (b) membranas recortadas.

4.3 Unidade Experimental

Os ensaios foram realizados em uma unidade de permeação de bancada versátil que pode ser operado tanto com membranas de NF quanto membranas de OI. O sistema é composto por um tanque de alimentação, uma bomba diafragma conectada a um controlador de velocidade, um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, uma válvula para ajuste da pressão, um manômetro e um medidor de temperatura, conforme desenho esquemático na Figura 4.3.1.

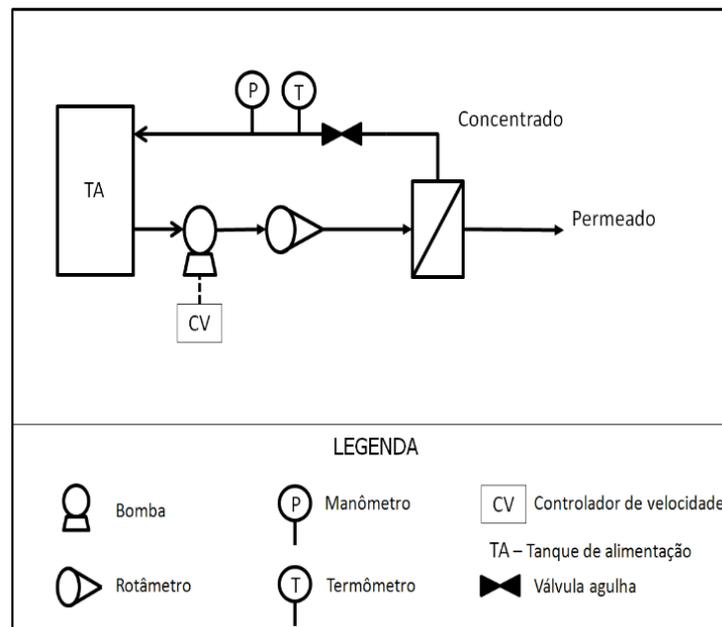


Figura 4.3.1 - Desenho esquemático da unidade de permeação em bancada

A célula de aço inoxidável, ilustrada na Figura 4.3.2, tem um diâmetro de $9 \cdot 10^{-2}$ m, o que proporciona uma área de filtração de $63,60 \cdot 10^{-2}$ m². O raio de entrada radial da célula é de $64 \cdot 10^{-3}$ m e a altura de canal interno de 10^{-3} m. Um espaçador (tela) de alimentação foi colocado sobre a membrana para promover a distribuição uniforme da vazão de alimentação.

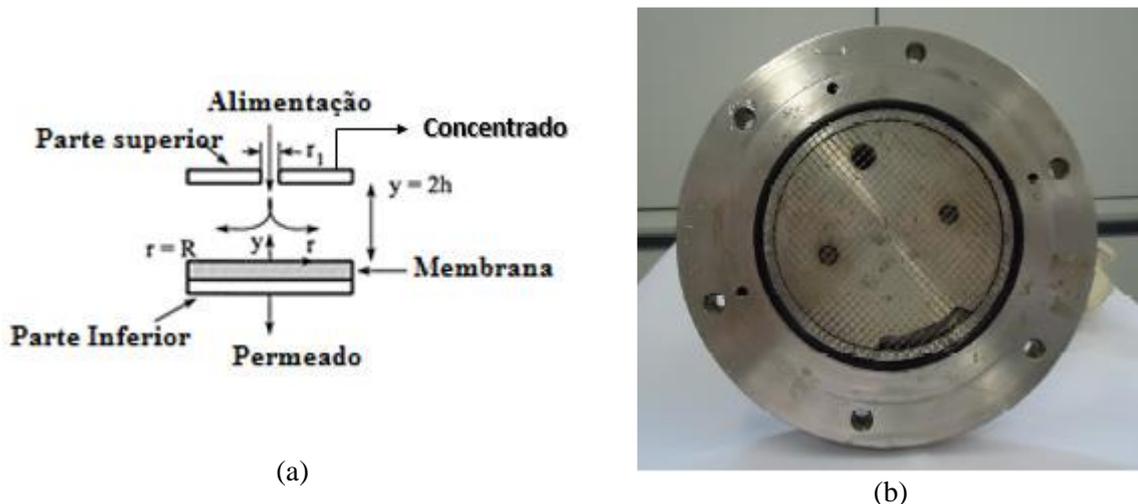


Figura 4.3.2 – Célula de permeação: a) representação esquemática; b) foto frontal
Fonte: Coutinho de Paula, 2017.

4.4 Procedimentos e ensaios em laboratório

Os procedimentos realizados em escala laboratorial estão descritos nesta seção.

4.4.1 Preparo e limpeza das membranas de OI descartadas

Inicialmente, as membranas de OI descartadas receberam limpeza química convencional (alcalina e ácida). Esta limpeza tem a finalidade de remover as incrustações e recuperar o fluxo de permeado.

No primeiro estágio de limpeza, as membranas de OI descartadas foram colocadas imersas em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1% (m/v) pH 11-12. Em seguida, as membranas foram limpas com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,2% (m/m), pH 1-2, tal como descrito em Coutinho de Paula *et al.* (2017). Em cada estágio da limpeza, as membranas ficaram imersas na solução por 12 horas.

Finalizada a limpeza, as membranas foram armazenadas imersas em água destilada até a realização da próxima etapa.

As soluções de limpeza, ácidas e alcalinas, foram neutralizadas entre si para pH entre 7-8, a fim de serem descartadas no sistema público de esgotamento sanitário.

4.4.2 Tratamento Oxidativo

No método de reciclagem via tratamento oxidativo, as membranas podem ser expostas a agente oxidantes de duas maneiras: a) de forma passiva (imersão) ou b) de forma ativa, com recirculação e/ou submetida à pressão. Neste estudo, optou-se pela forma passiva de reciclagem, uma vez que não há gastos de energia para pressurização do sistema, conforme previsto por (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017).

As amostras de membranas de OI descartadas, que passaram anteriormente pela etapa de limpeza, foram submetidas ao tratamento oxidativo. O agente oxidante utilizado foi o hipoclorito de sódio (NaClO) comercial (10-12% de cloro ativo).

As amostras de membranas foram imersas em 500 mL de solução de NaClO (10-12%). A partir da solução de NaClO comercial, diferentes tempos de imersão das amostras de membranas proporcionam diferentes intensidades de contato, expressas em ppm·h, buscando-se obter membranas recicladas com diferentes características. Os tempos de contato entre as amostras de membranas e o agente oxidante foram determinadas a partir dos relatos de García-Pacheco *et al.* (2018) e Coutinho de Paula *et al.* (2017, 2018), e encontram-se descritos na Tabela 4.4.1. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

Tabela 4.4.1 - Condições para reciclagem das membranas

Denominação	Concentração inicial de Cl (ppm)	Tempo de contato (horas)	Intensidade de contato inicial (ppm·h)
Membrana A	120.000	0,66	80.000
Membrana B	120.000	0,50	60.000
Membrana C	120.000	0,33	40.000
Membrana D	120.000	0,25	30.000
Membrana E	120.000	0,16	20.000
Membrana F	7446	4,50	33.507
Membrana G	124	36	4.464

As membranas, após o processo de conversão química, foram lavadas em água deionizada a fim de remover o cloro residual e armazenadas em sacos plásticos com água destilada.

Deve-se considerar que a concentração do NaClO comercial empregado para fins de reciclagem de membranas é um fator crítico, para fins de assegurar a intensidade de contato desejada. Assim, a análise do teor do cloro ativo foi realizada no início e no fim de cada período de reciclagem, realizando-se ajustes no tempo de contato sempre que necessário.

O teor de cloro ativo na solução de NaClO foi determinado por titulação volumétrica. O método baseou-se na norma da ABNT NBR nº 9425: Hipoclorito de sódio - Determinação de cloro ativo – Método Volumétrico (ABNT, 2005).

4.4.3 Avaliação do desempenho das membranas recicladas

O desempenho das membranas recicladas foi avaliado quanto à rejeição de Fe e Mn, permeabilidade hidráulica e de rejeição salina, bem como à seletividade da membrana reciclada em comparação a membranas disponíveis comercialmente.

Antes de serem avaliadas quanto ao desempenho e após passarem pelo tratamento oxidativo, as membranas foram colocadas em uma solução água-álcool (50% v/v) por 15 minutos para fins de propiciar o reumedecimento da matriz polimérica das membranas, tal como descrito em Coutinho de Paula *et al.* (2017).

4.4.3.1 Avaliação do potencial de rejeição de ferro e manganês pelas membranas recicladas

Em caráter exploratório, as amostras de membranas recicladas foram testadas na unidade de permeação em bancada para o tratamento de uma amostra de solução sintética fortificada com sais de ferro e manganês em concentrações conhecidas. O sistema foi alimentado com 3 L de uma solução sintética contendo cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{3+}) e sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Mn^{2+}). A concentração de Fe e Mn na água de estudo foi determinada com base na análise de dados de monitoramento do Rio Paraopeba realizado pelo IGAM, COPASA e CPRM, após rompimento da barragem de rejeito de mineração, em Brumadinho-MG.

O pH da solução de alimentação foi ajustado para 7, com solução NaOH 1% (m/v). O potencial redox (E_H) foi ajustado para ~100 mV com solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) ($2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), simultaneamente ao ajuste do pH. A fim de evitar a precipitação de metais, esses ajustes foram feitos previamente a cada teste de permeação. Após o ajuste do pH e E_H , mediu-se os parâmetros cor aparente (espectrofotômetro Hach DR3900), turbidez (Turbidímetro Hach 2100N), condutividade elétrica (medidor Hanna Edge HI2003).

O sistema operou a diferentes pressões, entre 4 e 12 bar, vazão de $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com recirculação do permeado por 1 h. Após este período, coletou-se 300 mL de permeado para futuras análises. A variação da pressão aplicada ocorreu conforme a necessidade de cada amostra de membrana reciclada, com o objetivo de obter o fluxo permeado em torno de $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

Para quantificar a concentração de metais utilizou-se testes da Hach[®], sendo o Método 8008 FerroVer para o ferro, o Método 8149 1-(2-Piridilazo)-2-naftol para Mn faixa baixa ($0,006$ - $0,700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e o Método 8034 Oxidação do Periodato para Mn faixa alta ($0,1$ - $20,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os procedimentos encontram-se descritos no Apêndice. As amostras de água contaminada e após tratamento (permeado) foram analisadas em um espectrofotômetro Hach[®] modelo DR3900. Amostras de permeado obtido pelas várias membranas recicladas também foi caracterizado p/ os demais parâmetros (pH, E_H , cor aparente, turbidez e condutividade elétrica).

Os resultados deste teste permitiram a comparação de desempenho entre as diferentes amostras de membranas recicladas na remoção dos metais e, portanto, selecionar a condição de intensidade de contato mais adequada para fins de produzir a membrana reciclada com a seletividade desejada para remover os metais em estudo.

4.4.3.2 Integração da pré-oxidação e ultrafiltração

Considerando a necessidade de reduzir custos energéticos e otimizar a remoção de metais, a pré-oxidação foi empregada como uma rota alternativa de pré-tratamento. Os ensaios de pré-oxidação da água de estudo basearam-se nos estudos de Moreira *et al.* (2021) e Pires *et al.* (2015).

Como agente oxidante utilizou-se NaClO. Preparou-se uma solução de 0,1% de Cl₂, de modo a obter a dosagem necessária. As dosagens de agente oxidante utilizadas foram de 4 mg·L⁻¹ e 5 mg·L⁻¹ de Cl₂. Os testes foram conduzidos no equipamento *Jar-test*, por 60 minutos e gradiente de velocidade da mistura de 120 rpm. O pH da solução foi ajustado.

Decorrido o tempo de 60 minutos, a solução oxidada foi tratada pela membrana reciclada, cuja intensidade de contato foi superior a 40000 ppm·h, que apresentou melhor desempenho em termos de fluxo permeado e rejeição de Fe e Mn.

4.4.3.3 Teste de permeabilidade hidráulica

As membranas recicladas que apresentaram melhor desempenho quanto a rejeição de metais e as membranas comerciais de OI e NF tiveram o desempenho avaliado quanto à permeabilidade com água deionizada.

A determinação da permeabilidade hidráulica é precedida de um período de compactação mecânica da membrana, utilizando água deionizada. Quatro condições de pressão (entre 12 e 6 bar) compatíveis a membranas de NF foram testadas, com volume de 2L de água deionizada na alimentação e vazão de 2,4 L·min⁻¹ em regime laminar (número de Reynolds de 848), com recirculação total.

Decorrido o tempo de compactação mecânica, o volume permeado foi coletado em uma proveta a cada 5 minutos, durante um tempo pré-definido (1 a 2 minutos), até que 3 valores de vazão se repetissem. Na sequência, reduziu a pressão do sistema e esperou 10 minutos para repetir o monitoramento do volume. Esse procedimento foi feito para todos os níveis de pressão avaliadas.

Para cada volume permeado coletado, anotou-se a temperatura. O registro de temperaturas é necessário para calcular o valor corrigido da viscosidade do fluido. A temperatura foi controlada por meio de bolsas térmicas no tanque de alimentação e mantida a 25°C.

A permeabilidade da membrana (expressa em L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹) corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado (L·h⁻¹·m⁻²) em função da pressão aplicada (bar).

Os valores de fluxo permeado foram normalizados a 25 °C, conforme Equação (4.1).

$$J_N = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \cdot \frac{\mu(T)}{\mu(25^\circ C)} \quad (4.1)$$

nas quais:

J_N = fluxo normalizado a 25 °C;

$\Delta V/\Delta t$ = volume de permeado pelo tempo ($m^3 \cdot h^{-1}$);

A = área de permeação (m^2);

$\mu(T)$ = viscosidade da água na temperatura do processo (Pa·s);

$\mu(25^\circ C)$ = viscosidade da água na temperatura de 25°C (Pa·s).

4.4.3.4 Teste de rejeição salina

O teste de rejeição salina foi aplicado para as membranas recicladas que apresentaram melhor desempenho em termos de rejeição de Fe e Mn, bem como para a membrana de NF comercial nova, após limpeza química, para fins de comparação.

Segundo recomendação do fabricante, os testes de rejeição salina em membranas de NF devem utilizar como padrão a solução de sulfato de magnésio ($MgSO_4$), $2,0 \text{ g} \cdot L^{-1}$ com recuperação de 15% à pressão de 5 bar, sendo especificada a rejeição $> 97\%$ para Mg^{2+} .

O sistema foi alimentado com 2 L da solução salina padrão. Procedeu-se à ambientação da unidade de permeação mediante circulação da solução salina. É recomendado o descarte de 50% do volume permeado inicial, no caso 1 L.

Na sequência, esvaziou-se a unidade e deu-se início ao teste de rejeição salina com o volume restante da solução. A corrente de permeado foi recolhida em tanque separado até atingir 15% de recuperação. O fluxo e a temperatura foram monitorados a cada 10 minutos. Bolsas de gelo foram utilizadas para manter a temperatura em 25°C.

Medidas de condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) foram tomadas (condutivímetro portátil Hanna HI 20030-02 com sonda de eletrodo modelo HI 763100) da solução salina da alimentação e do permeado, convertidas em concentração de sal ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por meio de uma curva de calibração (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015). A percentagem de rejeição ao sal da membrana é calculada pela redução da concentração de sais do permeado em relação à alimentação, conforme Equação (4.2).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

sendo:

R = rejeição salina (%);

C_p = concentração de sais no permeado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_a = concentração de sais na alimentação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ao finalizar o teste, a unidade de permeação foi esvaziada e lavada com água, mediante circulação.

4.5 Aplicação da membrana reciclada para o tratamento de água superficial em escala piloto de longo período

Para os testes em escala piloto, foi utilizado um módulo descartado de membrana espiral de OI de baixa pressão modelo LP-2540, que fora utilizado em pesquisas anteriores realizadas nos laboratórios do DESA/UFMG. As características do módulo de OI descartado encontram-se descritas na Tabela 4.5.1 e ilustrado na Figura 4.5.1.



Figura 4.5.1 - Módulo de OI descartado configuração espiral, modelo LP-2540.

Tabela 4.5.1 - Principais características da membrana de OI modelo LP-2540

Material	Compósito de filme fino – poliamida aromática
Configuração	Módulo espiral
Dimensões	2,5” x 40”
Área (m ²)	2,6
Vazão do permeado (m ³ /dia)	3,8
Temperatura máxima de operação (°C)	45
Pressão máxima de operação (bar)	41
Faixa de pH da alimentação	2-11
Faixa de pH para limpeza de curto prazo (30 min)	1-13
Vazão máxima na alimentação (m ³ /h)	1,4
Rejeição média NaCl (%)	99,2
Rejeição média MgSO ₄ (%)	99,2
SDI máximo da alimentação	5 SDI
Tolerância ao cloro livre (ppm)	<0,1

Fonte: DOW, 2020.

Para o tratamento oxidativo em escala piloto procurou-se manter a integridade física do módulo espiral de membrana de OI descartada. O módulo descartado passou por limpeza química (alcalina e ácida), conforme descrito no item 4.4.1. A limpeza foi feita por imersão simples, uma vez que já havia sido realizado um procedimento de limpeza após a última aplicação da membrana. Para o caso da membrana não ter recebido limpeza química após a última aplicação, recomenda-se a recirculação da solução de limpeza.

Na sequência, o módulo foi imerso no recipiente contendo NaClO 10-12%. A intensidade de contato empregada foi definida de acordo com o resultado obtido para a remoção de Fe e Mn dissolvidos nos testes em bancada.

Após o tratamento oxidativo do módulo de OI, o mesmo foi mantido imerso em água destilada por 24 h. De modo similar ao que foi feito em escala de bancada, realizou-se o reumedecimento do módulo reciclado com solução água/álcool 50% (v/v) previamente à caracterização quanto ao desempenho do módulo reciclado.

Considerando a necessidade de reduzir gastos com o bombeamento e aquisição de vaso de pressão, a limpeza, o reumedecimento e o tratamento oxidativo foram feitos por imersão, em recipiente de PVC, de tal modo que o módulo espiral ficou totalmente coberto pelas soluções, como pode ser visto na Figura 4.5.2. Vale ressaltar, que dessa forma, outros componentes do módulo também estão em contato com as soluções, o que pode causar algum dano à esses componentes.

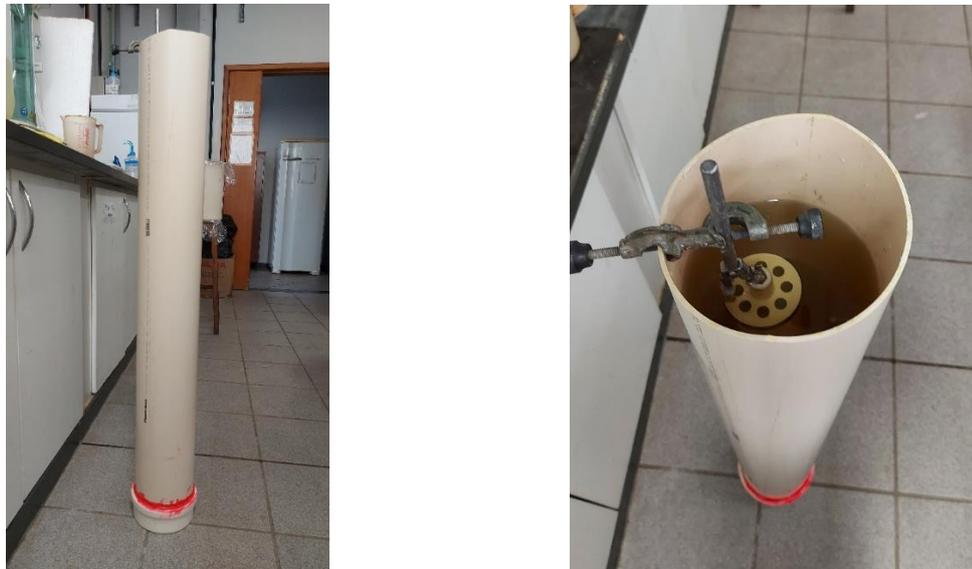


Figura 4.5.2 - Recipiente utilizado para limpeza, reumedecimento e tratamento oxidativo do módulo descartado de OI.

Uma unidade em escala piloto, constituída por um tanque de alimentação, motor, bomba de alta pressão, medidores de vazão, pressão e temperatura, permitiu avaliar o desempenho de um módulo espiral de membrana reciclada, após os tratamentos propostos. O vaso de pressão em aço inoxidável para módulo único de 2,5 por 40 polegadas ($6,25 \cdot 10^{-2}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento) foi instalado na posição vertical.

Testes de permeabilidade hidráulica no módulo foram realizados após a limpeza e após o tratamento oxidativo, como forma de constatar a eficiência da limpeza e da reciclagem. Os ensaios de permeabilidade hidráulica na unidade piloto foram conduzidos tal como descrito para os ensaios de bancada, sendo volume de alimentação de 8 L, vazão de $4,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressões de 2,5 bar a 1,0 bar e temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Após a determinação da permeabilidade da membrana reciclada em escala piloto, realizou-se o teste de rejeição salina com $\text{NaCl } 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 1 bar.

Após caracterização preliminar do módulo reciclado, o teste piloto foi conduzido para o tratamento de água do Rio Paraopeba coletada em campo. A água bruta foi fortificada com os mesmos sais inorgânicos utilizados na escala de bancada, a fim de obter a mesma concentração de metais utilizada previamente ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} e Mn^{2+} , cada).

Utilizou-se 20 L de água na alimentação para cada ciclo de operação, vazão de $4,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão de 1 bar ($1,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$), temperatura ambiente e recirculação total do concentrado. O ensaio foi realizado com operação contínua durante 1000 horas, com interrupções noturnas em alguns momentos. Os parâmetros operacionais foram definidos com base no estudo prévio realizado por Coutinho de Paula *et al.* (2018).

Durante o teste piloto, foram feitas trocas periódicas da água de rio da alimentação. A alimentação e o permeado foram caracterizados com os mesmos parâmetros dos ensaios realizados em bancada: cor aparente, turbidez, Fe, Mn, condutividade elétrica, pH e E_H .

A tendência à incrustação da membrana reciclada selecionada foi avaliada durante a operação de longo período, seguida de limpeza química das membranas. O sistema de permeação foi operado com recirculação total do permeado e concentrado, com medições de fluxo de permeado realizadas periodicamente, bem como o monitoramento de temperatura. Uma alíquota de alimentação foi recolhida imediatamente antes do ensaio. Amostras de permeado foram recolhidas ao início e ao final do ensaio a fim de investigar eventual mudança na qualidade do permeado durante o ensaio de incrustação.

Após a estabilização do fluxo permeado, foi prevista uma parada para limpeza química da membrana quando da ocorrência de diminuição do fluxo permeado em valor superior a 10%. A

reversibilidade da incrustação da membrana também foi avaliada. Para a limpeza alcalina, usou-se solução de NaOH (0,1 % m/m), enquanto a limpeza ácida empregou $C_6H_8O_7$ (2 % m/m) (solução pH ~2,5), conforme prática amplamente comum na indústria. Após cada parada para limpeza química da membrana, é prevista a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana.

4.6 Avaliação preliminar econômica do sistema de tratamento proposto

A avaliação preliminar dos custos foi realizada de acordo com os procedimentos de Engenharia Econômica, considerando os custos de capitais e operacionais envolvidos (CAPEX - *Capital Expenditure* e OPEX - *Operational Expenditure*) para melhor contextualizar a aplicação do sistema de tratamento proposto (CÔRTEZ, 2012; SAMANEZ, 2009).

Baseado no estudo de Coutinho de Paula e Amaral (2018), a avaliação de custos consistiu no levantamento de recursos necessários para o tratamento oxidativo da membrana, o que incluiu reagentes, energia, transporte das membranas, tratamento e disposição de efluentes (soluções oxidantes degradadas). Na sequência, foi realizada uma comparação de custos de mercado de membranas novas e de membranas recicladas, considerando aquisição e principais custos de operação para a rota de tratamento de água proposta.

O custo total de produção de água pela rota de tratamento também foi considerado na análise, conforme Equação (4.3), e corresponde à soma dos custos com a reciclagem da membrana, descarte do concentrado, custos com a aquisição, instalação e manutenção do sistema.

$$CT = C_{TA} + C_{MR} \quad (4.3)$$

No qual:

CT = custo total do processo;

C_{TA} = custo do sistema pré-oxidação + membrana reciclada

C_{MR} = custo da reciclagem de membranas

Para base de cálculo, utilizou-se o dólar como referência, sendo US\$ 1,00 = R\$ 5,05.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da sazonalidade na qualidade do Rio Paraopeba

A avaliação da sazonalidade na qualidade do Rio Paraopeba, bem como o impacto do rompimento da barragem de rejeito de mineração foram analisados a partir de dados secundários, fornecidos pelo IGAM, referentes ao período de 2000 a 2019.

O teste de normalidade comprovou que os dados fornecidos seguem uma distribuição assimétrica de direita para os parâmetros Fe dissolvido e Mn total, conforme ilustra as Figura 5.1.1 e Figura 5.1.3. Nesse caso, deve-se aplicar testes estatísticos não-paramétricos e a mediana é a medida de tendência central mais indicada, visto que a média considera os dados extremos.

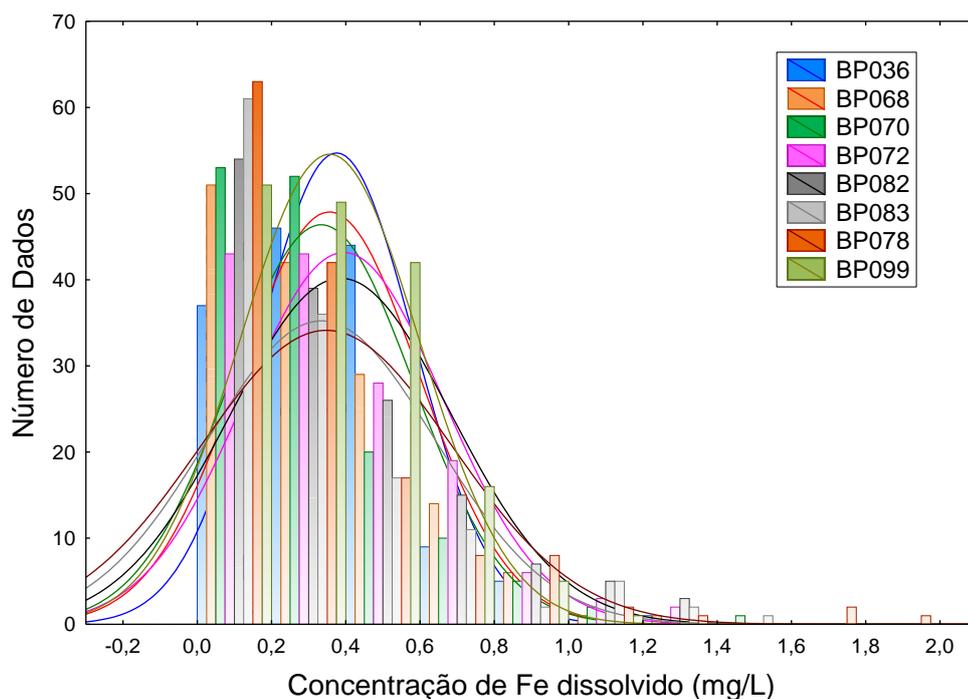


Figura 5.1.1 - Histograma e curva de normalidade para o parâmetro ferro dissolvido.

Por meio da análise gráfica da Figura 5.1.1, pode-se inferir que a maior parte dos dados obtidos no monitoramento do parâmetro Fe dissolvido encontraram-se abaixo do padrão de potabilidade previsto na Portaria nº 888/2021 ($< 0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A análise estatística descritiva para o parâmetro Fe dissolvido está representada na forma de *Box-Whisker*, ilustrado na Figura 5.1.2. Pela análise gráfica, pode-se inferir que a mediana da concentração de Fe está acima do limite previsto pela Portaria de nº 888/2021 ($< 0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) nas estações BP036, BP072 E BP099. Em todas as estações é possível observar valores de *outliers*, enquanto os extremos são observados nas estações a jusante ao ponto de rompimento de barragem.

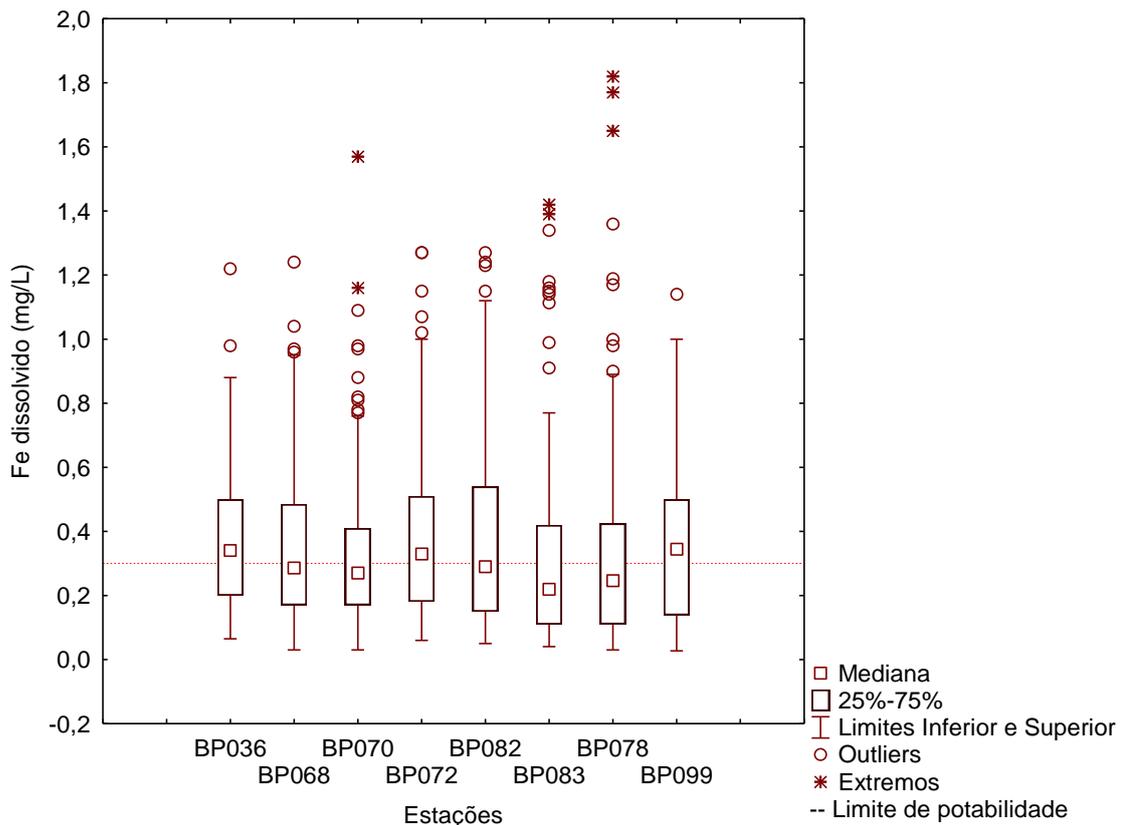


Figura 5.1.2 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal da concentração de ferro dissolvido no rio Paraopeba.

Os valores medianos da concentração de Fe dissolvido anterior ao rompimento são, em geral, mais altos nos pontos mais a montante do que nos pontos mais a jusante, com concentrações entre $0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (IGAM, 2019). Tais resultados podem estar relacionadas às fontes de poluição difusa oriunda da atividade minerária na região.

A análise do histograma como os dados do monitoramento de Mn total, ilustrado na Figura 5.1.3, demonstrou que a violação do padrão de potabilidade do Mn total ocorreu com maior frequência ao longo do período que compreende a série histórica (2000-2019) em comparação

às violações observadas para o Fe dissolvido. Com isso, é possível inferir que o rio Paraopeba já sofria impactos adversos da poluição difusa de Mn, sobretudo ao considerar o trecho da RMBH, onde encontra-se indústrias e mineradoras.

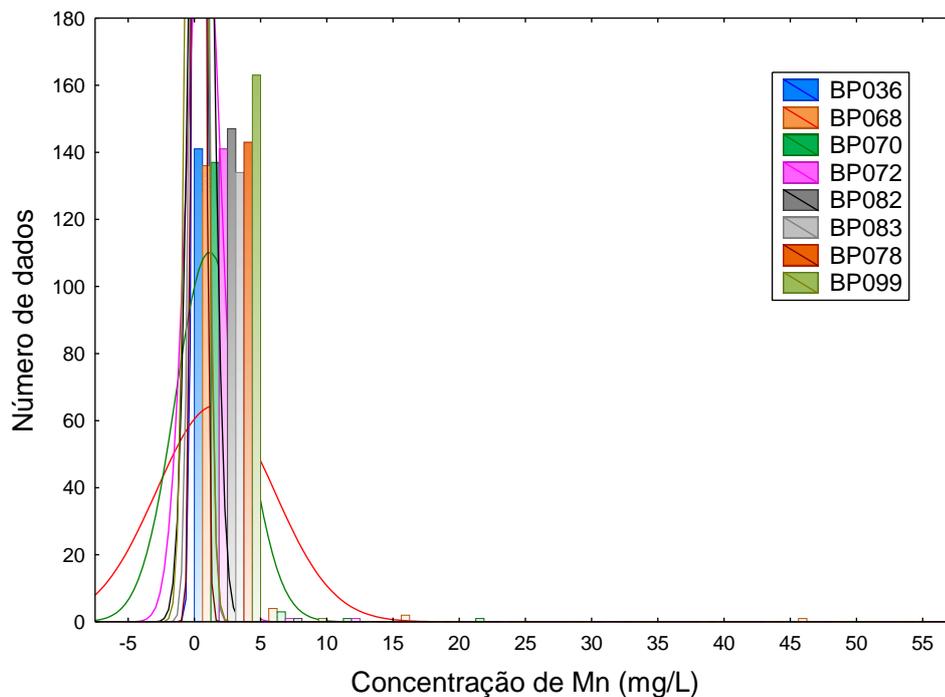


Figura 5.1.3 - Histograma e curva de normalidade para o parâmetros manganês total.

Ao analisar o gráfico *Box-Whisker* para o parâmetro Mn total, Figura 5.1.4, pode-se inferir que a mediana da concentração está acima do estabelecido pela legislação vigente ($< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), em todos os pontos monitorados, o que corrobora com o histograma apresentado na Figura 5.1.3.

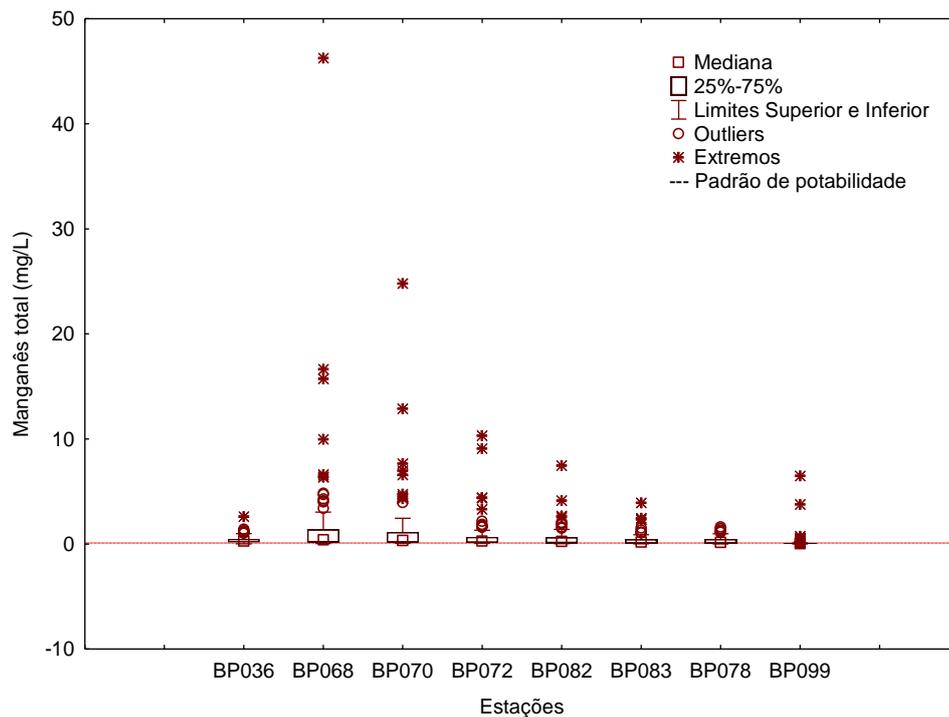


Figura 5.1.4 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal da concentração de manganês total no rio Paraopeba.

Após o rompimento da barragem, o trecho correspondente ao ponto BP068 atingiu concentração de Mn aproximadamente 460 vezes acima do limite legal (IGAM, 2020a). Amparado pela série histórica, percebeu-se a violação nas concentrações Mn em torno de 90% dos dados coletados no período de 2000 a 2018, no trecho do a montante (estação BP036) (IGAM, 2019).

A violação do Mn no trecho a jusante está na ordem de 50%, no período de 2000 a 2018, exceto na estação BP099, a montante a represa de Três Marias (IGAM, 2019b). Destaca-se a presença atividade industrial em alguns municípios que compõe a bacia do rio Paraopeba nesse trecho, que pode ter contribuído com poluição do manancial anteriormente ao rompimento da barragem.

Ainda com base na Figura 5.1.4, observou-se que as estações BP068, BP070 e BP072, mais próximas ao local do rompimento da barragem, foram os trechos mais impactados pela presença de Mn. O mesmo comportamento é observado para a turbidez e sólidos totais, conforme Figura 5.1.5 e Figura 5.1.6.

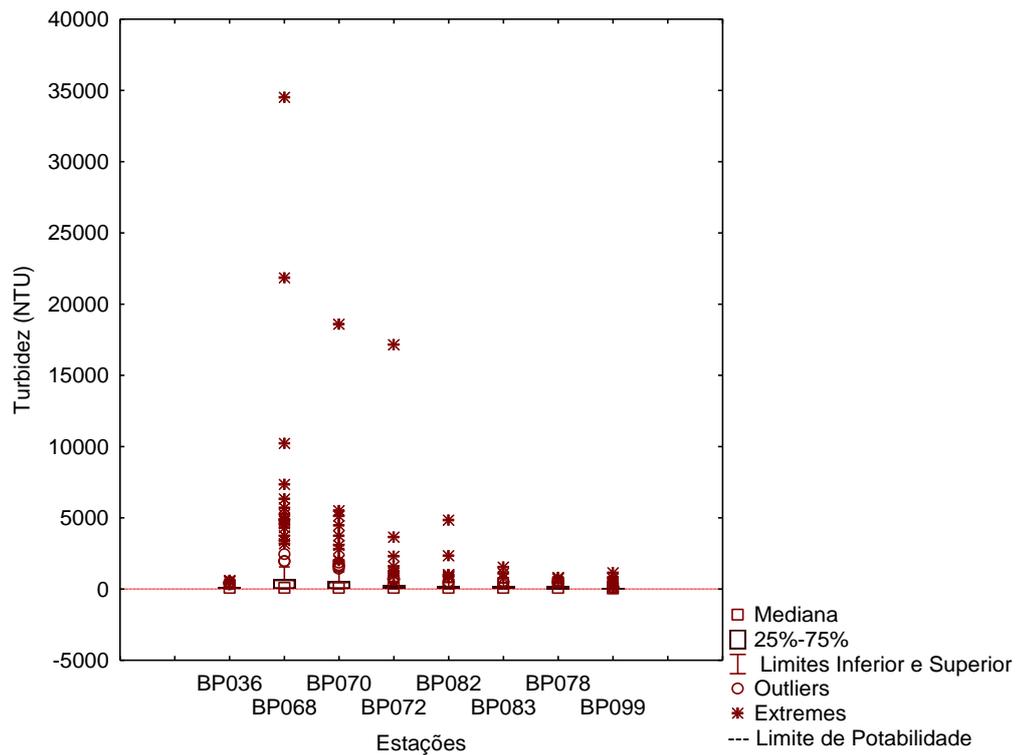


Figura 5.1.5 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal 2000-2019 de turbidez no rio Paraopeba.

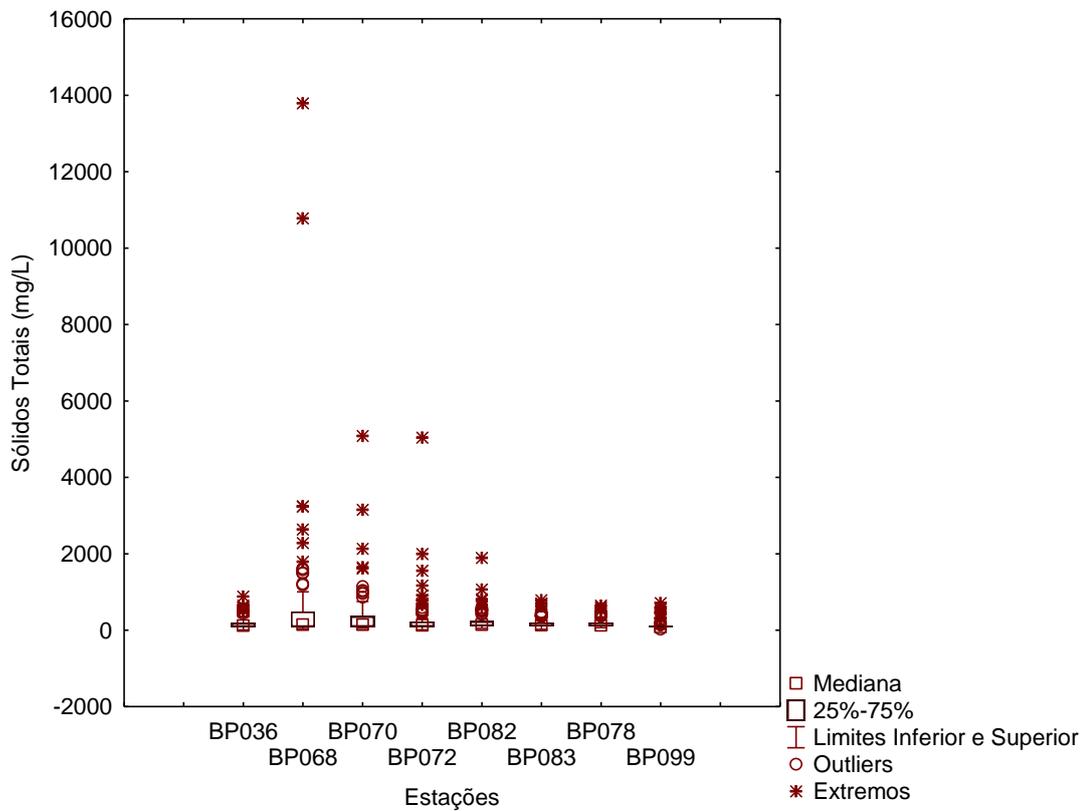


Figura 5.1.6 - Gráfico de Box-Whisker para série temporal 2000-2019 da concentração de sólidos totais no rio Paraopeba.

Os maiores níveis de turbidez, sólidos totais (ST), Fe e Mn foram registrados nos 60 dias subsequentes ao rompimento da barragem, bem como nos períodos chuvosos de 2019 e 2020, uma vez que o aumento do escoamento superficial e da vazão do rio acarretam a remobilização do material depositado no leito e novos aportes de rejeitos no rio Paraopeba (IGAM, 2020b, 2021).

A influência da sazonalidade na qualidade do rio Paraopeba foi avaliada. Os resultados da aplicação do teste estatístico de Mann-Whitney para todas as estações, cujos dados amostrais foram separados entre período seco e chuvoso, estão apresentados na Tabela 5.1.1. As células em branco indicam que a hipótese de existência de diferença significativa foi rejeitada e as assinaladas com “X” indicam as situações em que foi constatada diferença significativa entre as medianas dos parâmetros nos períodos seco e chuvoso para nível de significância (α) de 5%.

Tabela 5.1.1 - Resultados do teste de Mann Whitney para verificação de diferença significativa entre períodos seco e chuvoso

Parâmetro	Estações							
	BP036	BP068	BP070	BP072	BP082	BP083	BP078	BP099
Condutividade elétrica							X	
Fe dissolvido	X	X	X		X	X	X	
Mn total	X	X	X	X	X	X	X	X
OD	X	X	X	X	X	X	X	
pH						X	X	
ST	X	X	X	X	X	X	X	X
Turbidez	X	X	X	X	X	X	X	X

Foram identificadas 40 diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso, nos 56 testes executados (8 estações vezes 7 parâmetros). A condutividade elétrica e o pH foram os parâmetros que apresentaram menos diferenças significativas. Em contrapartida, os parâmetros Mn total, ST e turbidez apresentaram diferença significativa em todas as estações, o que sugeriu que a sazonalidade interfere na qualidade da água.

O teste de Mann Whitney também foi aplicado com o intuito de testar se havia diferença significativa no período seco e chuvoso após o rompimento da barragem, com 95% de confiança. Os resultados dos testes estão demonstrados na Tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2 - Resultados do teste de Mann Whitney para verificação de diferença significativa entre períodos seco e chuvoso após o rompimento da barragem

Parâmetro	Estações							
	BP036	BP068	BP070	BP072	BP082	BP083	BP078	BP099
Condutividade elétrica		X	X	X				
Fe dissolvido	X	X						
Mn total	X	X	X	X	X		X	X
OD					X	X	X	X
pH								
ST	X	X	X	X	X			X
Turbidez	X	X	X	X	X	X	X	X

Os resultados apontam 30 diferenças significativas dentre os 56 testes realizados. Os parâmetros que apresentaram diferença significativa em grande parte das estações foram Mn total, ST e turbidez. No caso do Fe, foi encontrada diferença significativa nos pontos a montante e a jusante ao ponto de confluência do rio Paraopeba como o Ribeirão Ferro Carvão (estações BP036 e BP068).

A turbidez mostra-se como um dos principais indicativos da presença do impacto decorrente do avanço dos rejeitos (IGAM, 2020a).

Nos períodos de chuva, ocorre o revolvimento de sedimentos depositados no fundo do leito do rio. Tais sedimentos possuem a capacidade de adsorver ou desorver metais. Na adsorção, metais da coluna d'água são armazenados nos sedimentos, nos quais se mantém menos disponíveis, enquanto no processo de desorção, os metais retornam para a coluna d'água e se tornam disponíveis, podendo ser transportado para outro local (CORINGA *et al.*, 2016; HERNDON *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2019).

A concentração de Fe na água varia sazonalmente, sendo maior nas estações quentes e úmida (primavera/verão). As elevações na temperatura e nas precipitações, que ocasiona aumento no volume de água subterrânea e nos níveis de recarga e descarga, impulsionam a atividade anaeróbia de micro-organismos redutores nas bacias hidrográficas (EKSTRÖM *et al.*, 2016; TEMNERUD *et al.*, 2014). A existência de diferença significativa entre os períodos seco e chuvoso para o Mn pode ser atribuído à oxidação biótica de Mn (II), que é maior no verão,

quando a atividade bacteriana aumenta, o que indica que a disponibilidade de espécies de Mn na água é controlada inclusive por variações sazonais (SUPERVILLE *et al.*, 2018).

Na medida em que há movimento do rejeito ao longo do rio, ocorre diminuição dos níveis de oxigênio e aumenta as cargas de material particulado em suspensão (CIONEK *et al.*, 2019). As zonas de transição redox às margens dos rios também podem sofrer mudanças biogeoquímicas, o que afeta a oxidação de metais como Fe e Mn e, conseqüentemente, a disponibilidade no meio aquático (LYNCH *et al.*, 2014). As precipitações influenciam diretamente nos valores de material em suspensão em um corpo hídrico, devido ao carreamento de material particulado, sendo a turbidez considerada uma medida indireta dos sólidos em suspensão.

Mediante o exposto, pode-se concluir, com base nas análises estatísticas realizadas e nível de significância de 5%, que há diferença significativa na qualidade da água do rio Paraopeba entre os períodos seco e chuvoso para os parâmetros avaliados. Os parâmetros que mais apresentaram diferença significativa foram Mn, ST e turbidez, o que pode ser atribuído ao revolvimento de sedimentos e carreamento de materiais depositados às margens do rio.

5.2 Desempenho da membrana reciclada

5.2.1 Fluxo permeado e permeabilidade operacional das membranas recicladas

As membranas recicladas apresentaram fluxo satisfatório ($> 3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ao tratarem a solução sintética composta por sais de ferro e manganês. O fluxo ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) médio normalizado a 25°C das diferentes membranas recicladas encontra-se representado na Figura 5.2.1.

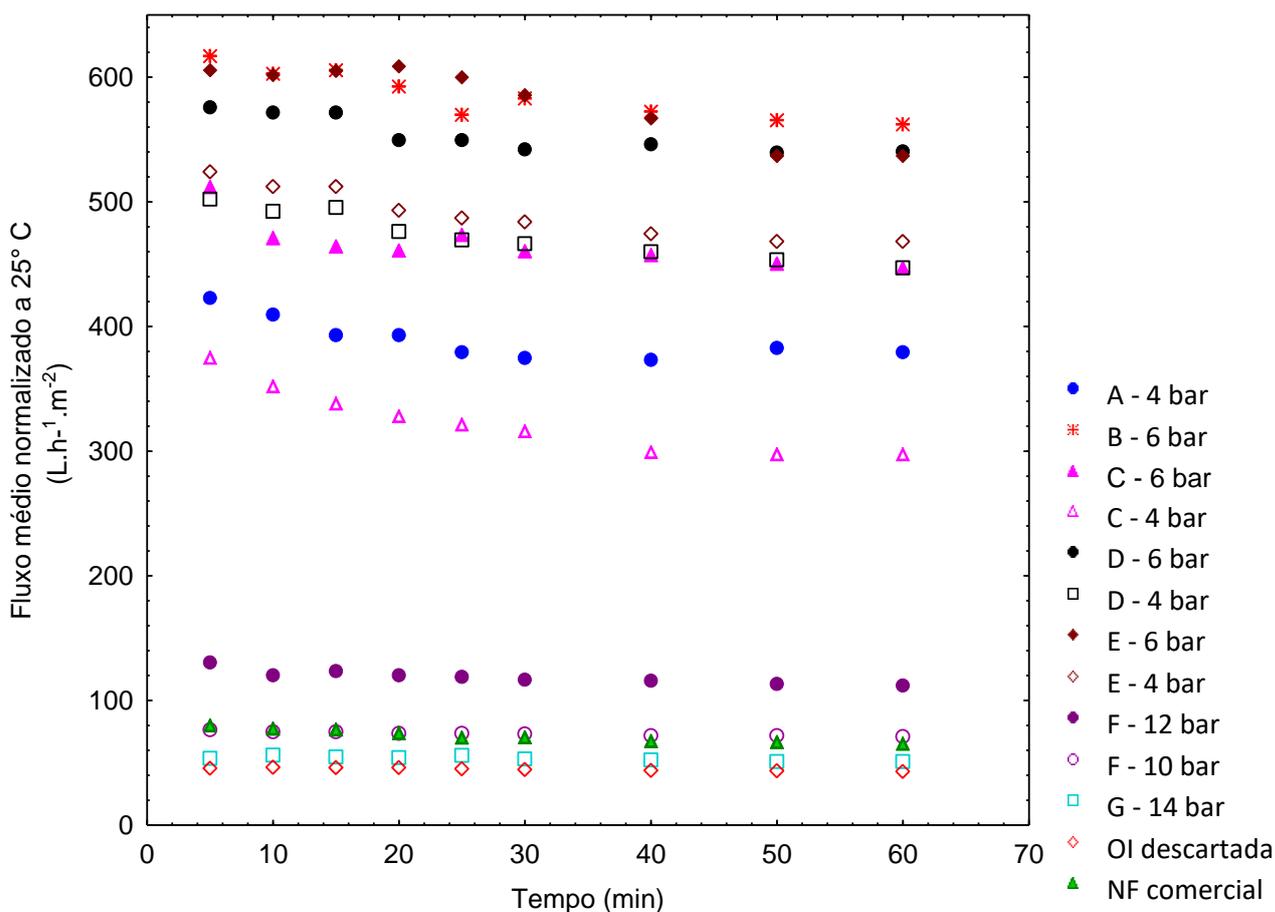


Figura 5.2.1 - Resultados experimentais de fluxo permeado médio normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo.

De modo geral, pode-se dizer que as membranas recicladas A-E apresentaram maior fluxo do que as membranas recicladas F e G, o que significa que as membranas A-E tiveram a camada seletiva de poliamida aromática mais degradada pelo NaClO.

As membranas A-E foram oxidadas com NaClO (10-12%) puro, o que favoreceu ainda mais a degradação da camada seletiva. Já as membrana F e G foram oxidadas com NaClO (10-12%) diluído (fator de diluição foi de 6,5% e 2,1%, respectivamente) e por isso a oxidação nessas membranas foram menos intensas em relação às membranas recicladas com NaClO comercial.

Supõe-se que a degradação da camada seletiva da membrana de OI descartada quando expostas por mais tempo e menor concentração de cloro torna-se mais susceptível à deterioração do NaClO (perda de cloro), o que pode ter favorecido a degradação parcial da camada seletiva.

Pode-se dizer ainda que o mecanismo de reação é mais lento e com isso a degradação da camada seletiva da membrana acontece de forma gradual.

Ao comparar o fluxo médio normalizado a 25°C da membrana de NF90 ($65,48 \pm 4,94 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) com a membrana reciclada F ($71,20 \pm 0,86 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), a pressão de 10 bar, é possível afirmar que a membrana reciclada F tem fluxo similar ao da membrana de NF90, conforme demonstra a

Figura 5.2.2.

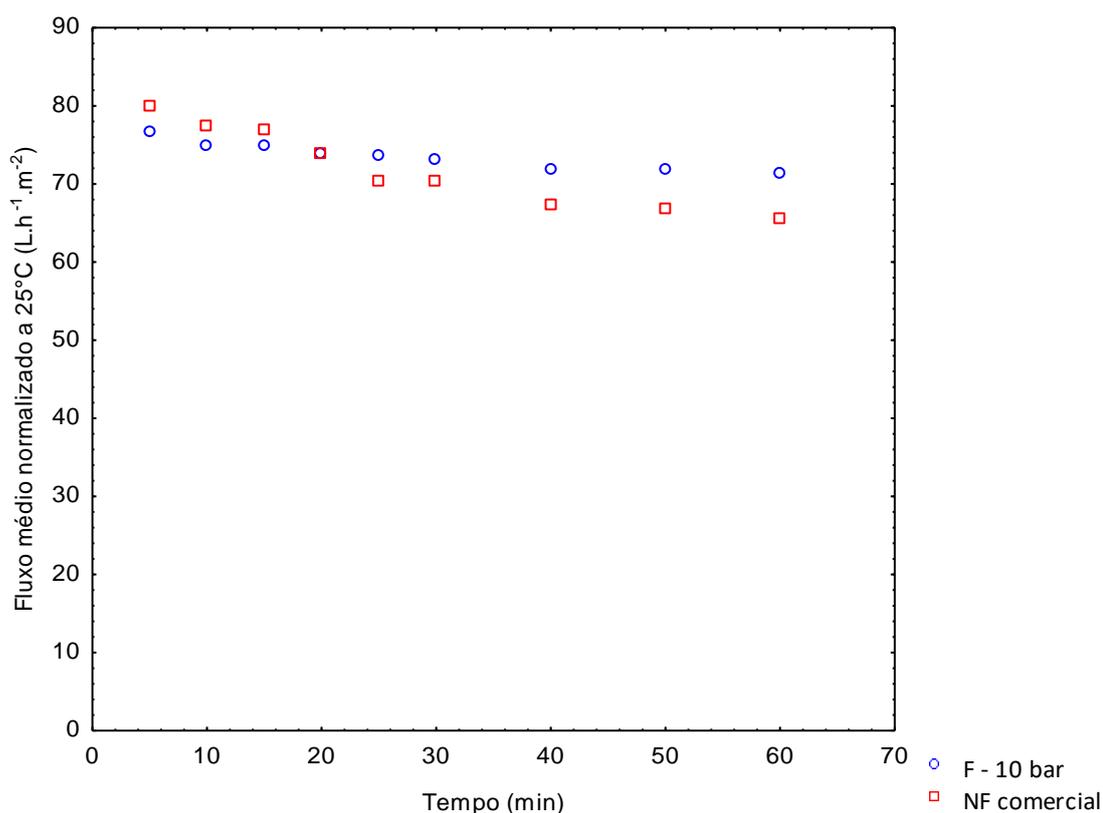


Figura 5.2.2 - Resultados experimentais de fluxo permeado médio normalizado a 25 °C ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função do tempo para membranas de NF comercial e membrana reciclada F a 10 bar.

A permeabilidade operacional média e os desvios-padrão das membranas testadas podem ser analisados pela Figura 5.2.3 e Tabela 5.2.1.

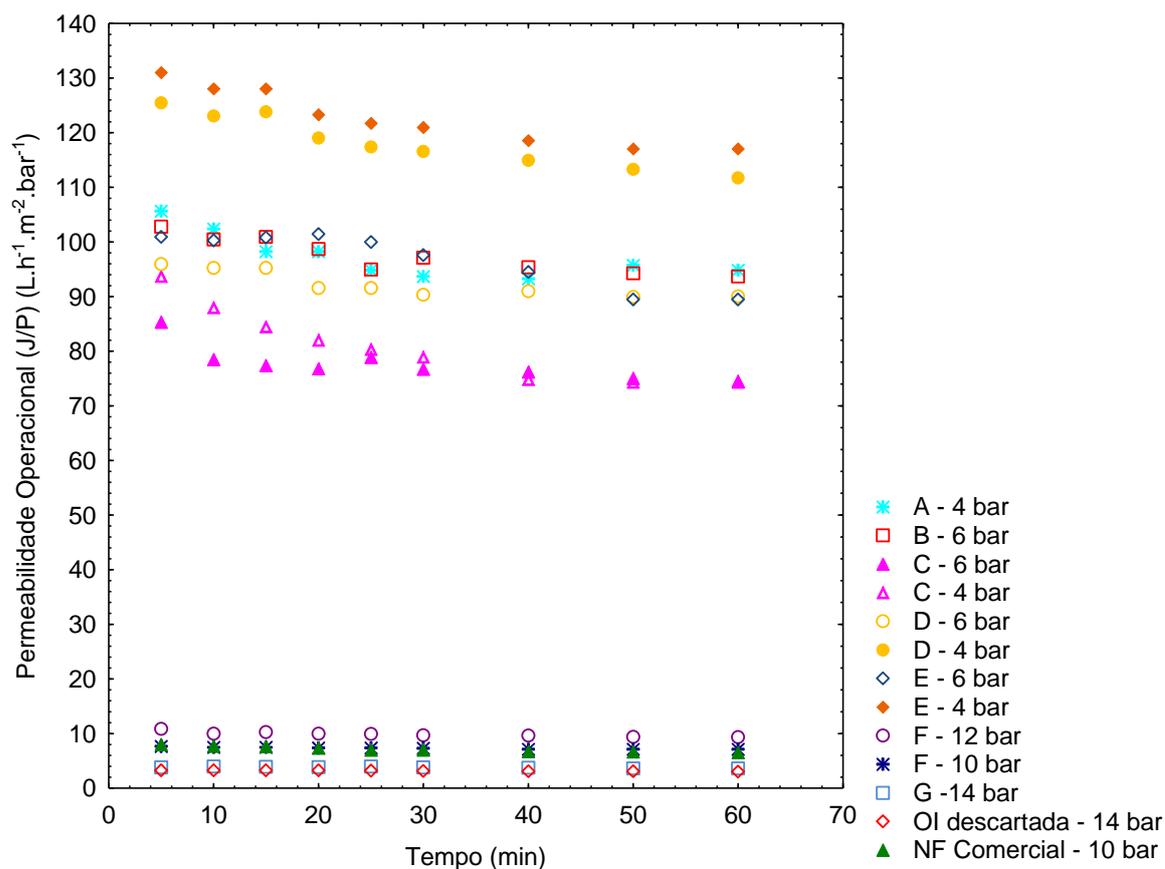


Figura 5.2.3 - Permeabilidade operacional (J/P) das membranas avaliadas.

Tabela 5.2.1 – Permeabilidade operacional das membranas (J/P).

Membrana	Intensidade de contato final (ppm · h)	Pressão (bar)	Permeabilidade operacional ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar$)
A	81386	4	$97,44 \pm 4,20$
B	60736	6	$97,60 \pm 3,29$
C	40085	6	$77,72 \pm 3,19$
		4	$81,25 \pm 6,66$
D	30367	6	$92,33 \pm 2,45$
		4	$118,38 \pm 4,85$
E	20650	6	$97,16 \pm 4,86$
		4	$122,87 \pm 5,13$
F	33260	12	$9,92 \pm 0,47$
		10	$7,35 \pm 0,17$
G	4464	14	$3,82 \pm 0,13$
OI descartada	-	14	$3,21 \pm 0,09$
NF comercial (nova)	-	10	$7,20 \pm 0,52$

As membranas A-E apresentaram permeabilidade maior do que as membranas F-G, devido ao fato do NaClO comercial (10-12%) ser mais efetivo na degradação da camada seletiva em comparação ao NaClO diluído.

Esperava-se que as membranas recicladas A, B e C apresentassem permeabilidade maior do que as membranas recicladas D e E, já que foram recicladas com intensidades de contato maiores.

As membranas F e G apresentaram as menores permeabilidades, o que reforça que a degradação da camada seletiva pelo NaClO diluído é menos efetiva. A permeabilidade das membranas NF90 e da membrana reciclada F também foram semelhantes, sendo $7,20 \pm 0,52 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$ e $7,35 \pm 0,17 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$, respectivamente. Assim como a membrana reciclada G apresentou permeabilidade similar a membrana de OI descartada, $3,82 \pm 0,13 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$ e $3,21 \pm 0,09 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$, nessa ordem, o que significa que a intensidade de contato utilizada (4464 ppm·h) não favoreceu a degradação da camada seletiva.

Apesar de intensidades de contato próximo a 30000 ppm·h, as membranas recicladas D e F apresentaram permeabilidade operacional distintas. A membrana D quando operada a 6 bar apresentou permeabilidade média de $92,33 \pm 2,45 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$ e a membrana reciclada F operada a 10 bar alcançou permeabilidade de $7,35 \pm 0,17 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}$, o que indica que a camada seletiva a membrana D foi mais degradada que a da membrana F.

Cabe ressaltar que a membrana F foi obtida a partir da diluição do NaClO, enquanto na membrana D foi usado NaClO comercial. Durante a reciclagem da membrana F, houve 10,36% de perda de cloro, o que sugere que a intensidade de contato não pode considerada de forma isolada, é preciso avaliar o tempo e a concentração do agente oxidante. Sabe-se que quanto maior o tempo de contato, mais perdas de cloro haverá.

García-Pacheco *et al.* (2019) alertaram que intensidades de contato devem ser usadas com cautela dentro dessa faixa, uma vez que foram observados desempenhos diferentes para as membranas testadas. Os autores observaram que membranas submetidas a uma concentração de cloro mais baixa por maior período tiveram a camada seletiva completamente degradada, enquanto as membranas expostas a uma concentração maior de cloro em um período menor

tiveram a camada seletiva parcialmente degradada. Porém, neste estudo observou-se o contrário do que foi relatado anteriormente.

5.2.2 Eficiência de remoção de ferro e manganês dissolvidos

Todas as membranas recicladas avaliadas mostraram-se eficientes na remoção de Fe dissolvido (> 98%), visto que o permeado de todas as amostras alcançaram concentração de Fe menor que o previsto pela Portaria nº 888/2021 (< 0,3 mg·L⁻¹). Por outro lado, embora tenham sido observadas expressivas remoções de Mn dissolvido mediante emprego de algumas membranas recicladas, em nenhum caso foi possível atingir até o momento o valor de 0,1 mg·L⁻¹ estabelecido pela legislação. Para alcançar o limite de potabilidade seria necessário uma remoção superior a 98%.

A membrana F apresentou melhor eficiência de remoção de Mn, com média de 0,6 mg·L⁻¹. A remoção de Fe e Mn pela membrana reciclada F se mostrou superior em relação a membrana de NF comercial, sobretudo se operada a 10 bar.

Acredita-se que a membrana reciclada se mostrou mais eficiente na remoção do Fe por ele ser mais eletronegativo e possuir raio iônico maior que o Mn, o que está relacionado às interações eletrostáticas entre a membrana e os íons em solução (JUSOH *et al.*, 2005; KASIM *et al.*, 2016), bem como a exclusão por tamanho de partícula. O fato do Fe²⁺ oxidar mais rápido que Mn²⁺ também pode explicar a maior remoção de Fe em relação ao Mn (KASIM *et al.*, 2017).

A rejeição de Mn pelas membranas recicladas C e E foram próximas, na ordem de 50-60%. Esses resultados assemelham-se aos que foram obtidos por Chery-Leal *et al.* (2015), em que membranas comerciais de NF alcançaram ~50% de remoção de Mn e remoção de Fe superior a 99%. A diferença na remoção de Fe e Mn por membranas foi atribuída à estabilização e configuração dos complexos formados com substâncias húmicas (CHÉRY LEAL *et al.*, 2015).

As eficiências de remoção de Fe e Mn dissolvidos pelas diferentes membranas recicladas são mostradas na Tabela 5.2.2.

Tabela 5.2.2 - Eficiência média de remoção de ferro e manganês dissolvidos em função da pressão aplicada.

Membrana	Intensidade de contato final (ppm.h)	Pressão (bar)	Remoção Fe (%)	Remoção Mn (%)	Análise do permeado		
					Turbidez (UNT)	Cor aparente (mg·L ⁻¹ Pt-Co)	Condutividade elétrica (μS·cm ⁻¹)
A	81386	4	98,98 ± 1,22	29,35 ± 9,96	0,33 ± 0,16	4 ± 1,53	99,2 ± 7,4
B	60736	6	99,49 ± 0,26	31,52 ± 14,03	0,18 ± 0,12	4 ± 4,36	91,6 ± 10,3
C	40085	6	99,46 ± 0,42	48,30 ± 22,01	0,12 ± 0,01	2 ± 2,31	68,4 ± 7,7
		4	98,48 ± 1,04	63,40 ± 4,08	0,14 ± 0,04	1 ± 0,58	87,4 ± 21,1
D	30367	6	99,33 ± 0,42	33,33 ± 7,63	0,30 ± 0,05	4 ± 2,52	85,5 ± 2,2
		4	98,72 ± 0,46	29,25 ± 28,16	0,22 ± 0,08	1 ± 1,00	89,4 ± 6,9
E	20650	6	99,40 ± 0,23	65,73 ± 26,10	0,16 ± 0,64	10 ± 12,52	84,4 ± 6,0
		4	97,40 ± 2,55	54,24 ± 6,30	0,31 ± 0,11	0 ± 0,00	87,7 ± 1,2
F	33260	12	99,29 ± 0,34	80,58 ± 10,46	0,21 ± 0,14	4 ± 2,65	40,6 ± 11,2
		10	99,87 ± 0,09	87,82 ± 2,94	0,18 ± 0,06	6 ± 3,21	41,4 ± 3,1
G	4464	14	99,06 ± 0,61	72,54 ± 10,37	0,14 ± 0,03	3 ± 1,00	44,9 ± 3,5
OI descartada	-	14	99,46 ± 0,31	76,16 ± 14,82	0,44 ± 0,21	3 ± 4,16	50,9 ± 3,1
NF comercial (nova)	-	10	98,15 ± 0,54	81,04 ± 14,18	0,13 ± 0,06	2 ± 1,53	47,1 ± 19,6

Haddad *et al.* (2018) conseguiram remover em torno de 90% de Fe, Mn e MON ao utilizarem membranas de NF com configuração fibra oca e solução com pH 7. Em outro estudo, Haddad e Barbeau (2019) removeram 90% de Fe e Mn e MON com membranas NF90, configuração espiral. Para os autores, a diferença da remoção de metais ao utilizar uma membrana de fibra oca foi maior que a membrana NF90 devido ao grupo funcional contido na superfície da membrana, principalmente se a água a ser tratada apresentar concentrações de Mg e Ca.

As membranas A e B apresentaram menor eficiência na remoção de Mn. Isso pode ser atribuído ao fato de que essas membranas tiveram a maior intensidade de contato, na ordem de 80000 ppm·h e 60000 ppm·h, respectivamente, o que sugere uma degradação demasiada da camada seletiva para os fins desejados no presente estudo.

Embora as membranas D e F tenham intensidades de contato próximas (~30000 ppm·h), a eficiência de remoção do Mn foram diferentes, o que pode ser explicado pela degradação da camada seletiva e permeabilidade, discutidos anteriormente.

As membranas recicladas D apresentaram remoção de Mn semelhante à membrana A, quando operada a 4 bar e semelhante à membrana B, quando operada a 6 bar, embora tenham intensidades de contato diferentes. Isso demonstra que outros fatores influenciam a rejeição de metais.

Para Morón-Lopez *et al.* (2019a), o processo de oxidação química modifica características superficiais das membranas, como carga, hidrofobicidade e rugosidade. Essas características podem influenciar o mecanismo de rejeição das membranas. Os autores alegaram que membranas recicladas com desempenho típico de NF possuem superfície mais hidrofílica. Kasim *et al.* (2017) consideram que membranas hidrofílicas apresentam rejeição maior que membranas hidrofóbicas.

Baseado na Tabela 5.2.2, a rejeição de Fe e Mn aumentou com o incremento da pressão, o que pode ser explicado pelo efeito diluição. Maior fluxo resulta na diluição do permeado e proporciona um aumento na rejeição de metais, visto que o fluxo de permeado aumenta e a concentração de íons não se altera (GHERASIM; MIKULÁŠEK, 2014; SEIDEL; WAYPA; ELIMELECH, 2001). Kasim *et al.* (2016) perceberam que no caso do Fe houve diminuição da

rejeição com o aumento da pressão, que pode ter sido provocado pelo aumento do fluxo e o transporte de Fe não foi impedido pelo efeito estérico.

Embora tenha sido mantida as mesmas condições de escoamento, observou-se a formação de torta na superfície das membranas de que foram operadas com menor pressão (4 e 6 bar), ilustrado na Figura 5.2.4. Nesses casos, considera-se que a solução de alimentação excedeu o limite de solubilidade e fez com que os metais precipitassem na superfície da membrana (KASIM *et al.*, 2016).

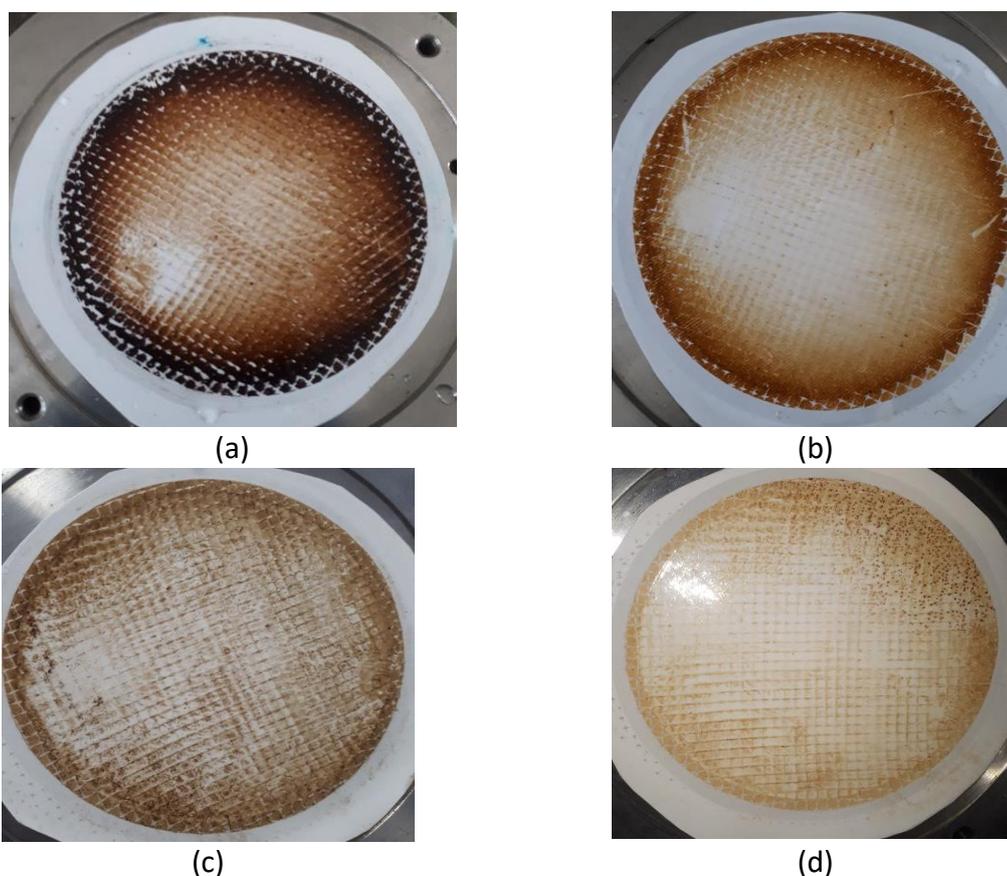


Figura 5.2.4 - Formação de torta nas membranas: a) membrana A operada a 4 bar; b) membrana C operada a 6 bar; c) membrana F operada com 10 bar de pressão; d) membrana de NF comercial operada a 10 bar.

A formação de torta favorece o efeito da polarização da concentração durante a permeação e faz com que diminua o efeito da carga da superfície da membrana em relação ao soluto, como consequência, haverá diminuição da rejeição do soluto (KASIM *et al.*, 2016, 2017). Esse fato pode justificar a baixa remoção de Mn pelas membranas A-E.

As análises do permeado mostraram que as membranas recicladas foram eficientes na remoção de turbidez e cor, como apresentado nas Figuras Figura 5.2.5 e Figura 5.2.6, em conformidade com o padrão de potabilidade brasileiro, estabelecido pela Portaria MS nº 888/2021. A variação de turbidez e cor na alimentação pode ser explicada pela adição de NaHSO_3 usado para diminuir o E_H . A coloração escura observada na solução de estudo indica que houve a oxidação dos metais dissolvidos.

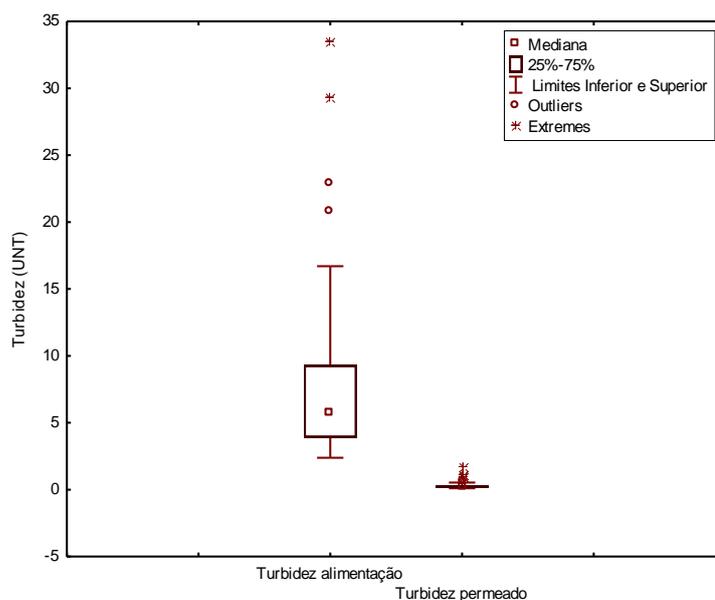


Figura 5.2.5 - Gráfico de Box-Whisker para os resultados de turbidez da alimentação e do permeado.

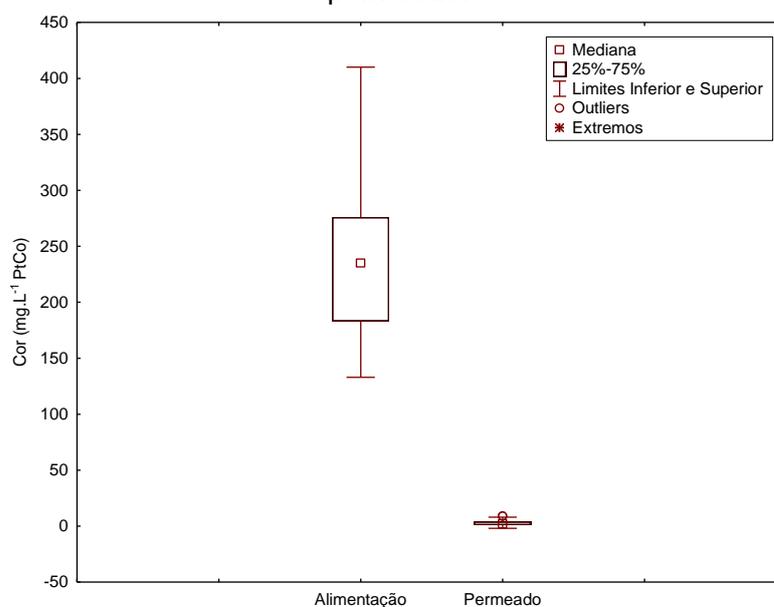


Figura 5.2.6 - Gráfico de Box-Whisker para os resultados de cor da alimentação e do permeado.

5.2.2.1 Efeito pH e E_H

Nos ensaios de seleção da membrana reciclada, procurou-se manter o pH da solução fortificada próximo de 7. A solução fortificada inicialmente apresentava pH em torno de 3. Para que não houvesse precipitação de metais, o ajuste de pH foi feito simultaneamente ao ajuste de E_H , que inicialmente variava de 400-500 mV. De acordo com Atta *et al.* (1996), a diminuição do E_H gera o aumento no pH.

Sabe-se que o pH da alimentação pode alterar a carga e as espécies dissolvidas (AL-RASHDI *et al.*, 2013). A elevação do pH da solução de alimentação contribui para a oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} . As espécies oxidadas Fe^{3+} e Mn^{4+} são insolúveis, mais estáveis e precipitam mais facilmente na superfície da membrana (KASIM *et al.*, 2017). Sendo assim, o pH juntamente com o E_H interferem na concentração e espécies ionizáveis de Fe e Mn (ATTA *et al.*, 1996; HUANG E ZHANG, 2020). Dessa forma, o pH e E_H são fatores importantes na rejeição de metais pela membrana.

Os resultados de pH e potencial oxirredução (E_H) estão apresentados nas Figura 5.2.7 e Figura 5.2.8

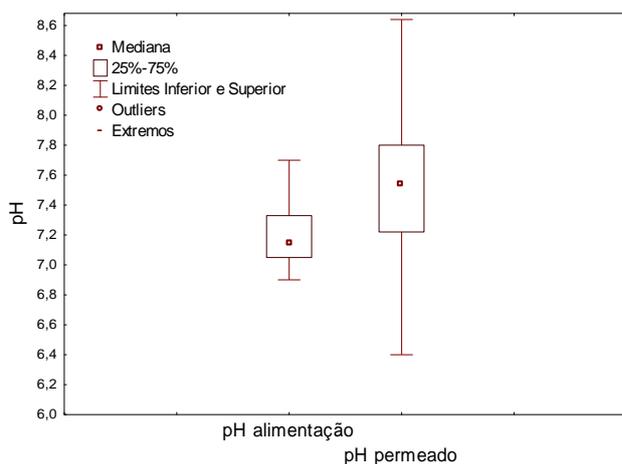


Figura 5.2.7 - Gráfico de Box-Whisker para pH da alimentação e do permeado.

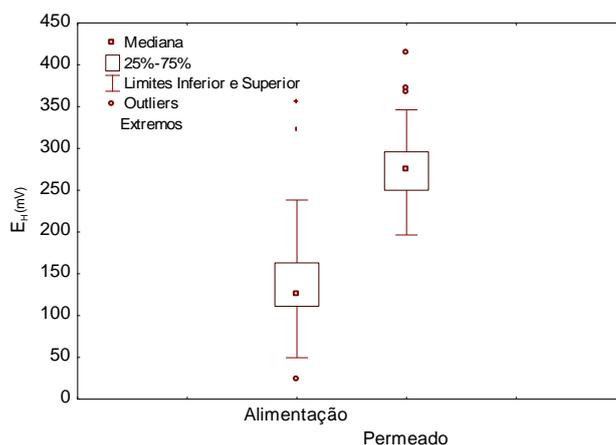


Figura 5.2.8 - Gráfico de Box-Whisker para E_H da alimentação e do permeado.

Percebe-se em 75% das amostras, na alimentação o pH e E_H se mantiveram próximo 7 e 100 mV, respectivamente. Não obstante, a análise de permeado constatou a elevação do E_H e uma faixa mais ampla (pH 6,2 a 8,4).

A difícil estabilização do E_H já foi apontada por Gezahegne *et al.* (2017), sendo atribuída à presença de oxigênio ou processos microbiológicos. Espécies de Fe são mais sensíveis a oscilações do E_H do que espécies de Mn, visto que a faixa de oxidação do Mn é pequena (PATRICK JR., HENDERSON, 1981; GONCHARUK *et al.*, 2010). Segundo Atta *et al.* (1996), o Fe reduz entre +300 e +100 mV, em pH 6-7, prevalecendo na forma dissolvida.

Por meio do diagrama Pourbaix para as espécies de Fe, ilustrado na Figura 5.2.9, foi possível inferir que na alimentação predominou-se os íons Fe^{2+} . Após ajuste do pH e o E_H da alimentação, observou-se a formação de óxidos de Fe, o que favoreceu a elevada remoção (> 98%).

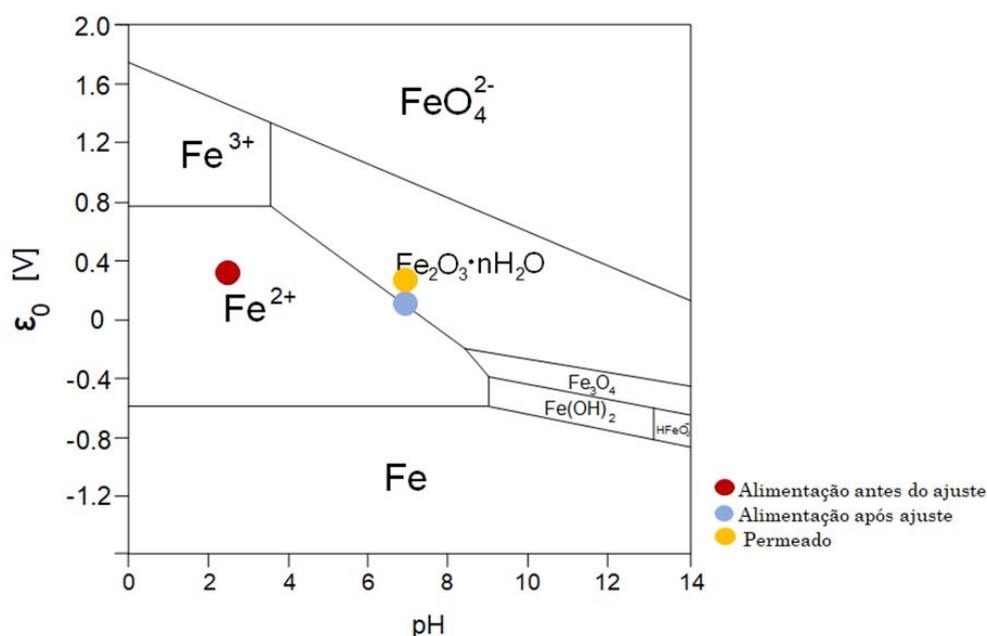


Figura 5.2.9 - Diagrama Pourbaix de especiação de Fe para alimentação e permeado.

A rejeição de Fe em pH maior que 7 se dá predominantemente pelo mecanismo de exclusão por tamanho de partículas, visto que a espécie $Fe(OH)_3$ prevalece no meio e se precipita na superfície da membrana (KASIM *et al.*, 2016). Kasim *et al.* (2017) perceberam que com a

elevação de pH de 9 para 11, a concentração de Fe no permeado aumentou de $0,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $0,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Desse modo, os autores recomendaram a faixa de pH 7-9 para remoção de Fe.

O diagrama Pourbaix para espécies de Mn, representado pela Figura 5.2.10, demonstrou que antes do ajuste do pH e E_H , o meio era composto por espécies de Mn^{2+} , solúvel em água. Mesmo com o ajuste do pH e E_H , não ocorreu a oxidação completa dos íons de Mn^{2+} . A fração que oxidou encontra-se na forma de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 .

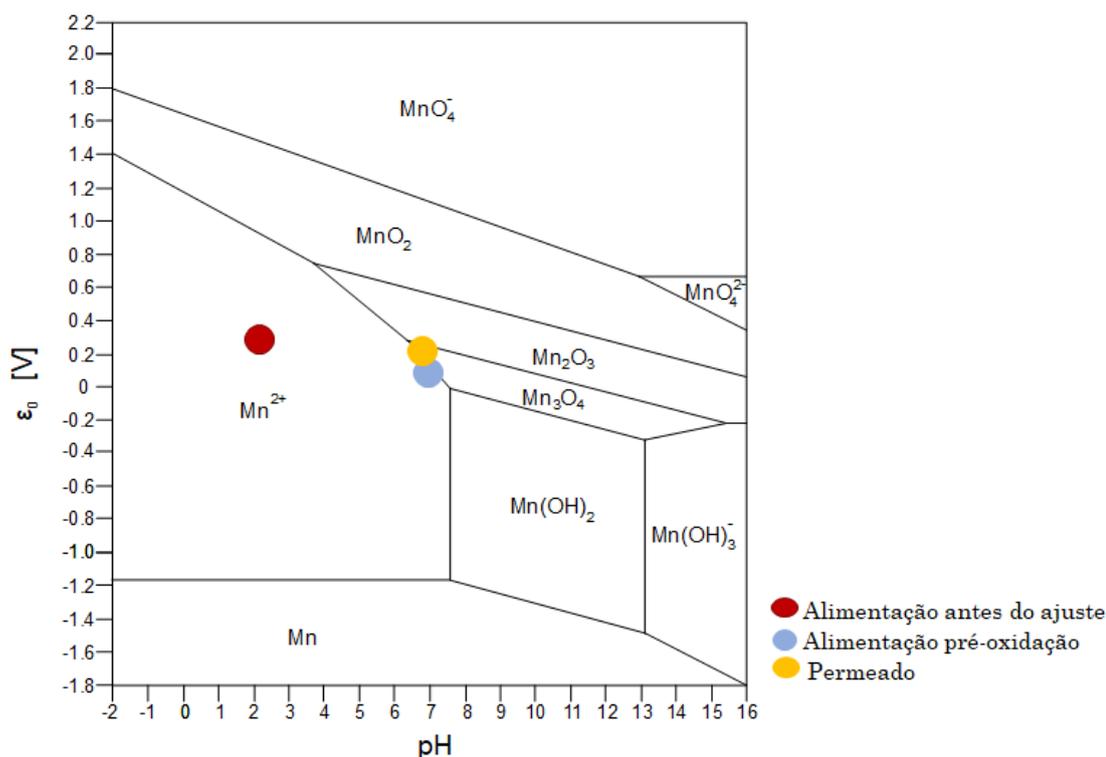


Figura 5.2.10 - Diagrama Pourbaix de especiação de Mn para a alimentação e permeado.

A solubilidade do Mn depende mais do pH do que do E_H (ATTA *et al.*, 1996), visto que oxidação do Mn^{2+} acontece em $\text{pH} > 7$. Tal fato explica a baixa remoção de Mn pelas membranas avaliadas em relação ao Fe.

Estudo realizado Munari e Schäfer (2010) mostrou que em pH próximo à neutralidade, as membranas de NF tipo TFC-SR2 e TFC-SR3 apresentaram rejeição de Mn 45% e 90%, nessa ordem. Os autores consideraram que o mecanismo de exclusão por tamanho de partícula foi

predominante para a membrana NF TCF-SR3, em contrapartida na membrana NF TFC-SR2 o efeito do pH foi predominante.

A melhor remoção de Mn alcançada por Kasim *et al.* (2017) foi em pH 9, no qual a concentração de Mn no permeado foi $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o que corresponde à rejeição de 80%. Os autores alegaram que na faixa de pH entre 3 e 7, Mn^{2+} consegue passar pelos poros da membrana de NF. Por outro lado, em $\text{pH} > 9$, Mn^{4+} e MnO_2 precipitaram na superfície da membrana ou causaram bloqueio de poro.

5.2.3 Permeabilidade hidráulica e Rejeição salina

Os ensaios de permeabilidade hidráulica e rejeição salina foram feitos com as membranas recicladas F e C. A membrana C foi selecionada dentre as membranas que foram tratadas com intensidade de contato superior a $30.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ (membranas mais “abertas”), pois apresentou desempenho satisfatório em termos de fluxo permeado e rejeição de Fe e Mn. A seleção da membrana F foi atribuída à melhor rejeição de Mn dentre todas as membranas avaliadas.

Para fins de comparação, avaliou-se ainda a permeabilidade hidráulica das membrana de OI descartada e da membrana de NF comercial, mediante limpeza química prévia.

A permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado normalizados ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função da pressão aplicada (bar). Os resultados apresentados na Tabela 5.2.3 são as médias e os desvios-padrão de cada triplicata da membrana.

Tabela 5.2.3 – Resultados médios de permeabilidade hidráulica ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

Membrana	Intensidade de contato final (ppm.h)	Permeabilidade Hidráulica ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)
C	40.085	$26,08 \pm 8,26$
F	33.260	$5,34 \pm 0,87$
NF comercial (nova)	-	$5,50 \pm 0,27$
OI descartada	-	$1,67 \pm 0,19$
NF90 ^a	-	$8,81 \pm 0,93$
NF90 ^b	-	7,69
NF Reciclada ^c	33.000	4,5
NF Reciclada ^c	6.200 – 12.500	7,9
UF Reciclada ^c	42.000	30,2 - 43,0
UF Reciclada ^d	-	27,1
UF Reciclada ^e	300.000	80,9

Nota: ^a Bueno *et al.* (2016)

^b Yang *et al.* (2017)

^c Garcia-Pacheco *et al.* (2018)

^d Molina *et al.* (2015)

^e Coutinho de Paula *et al.* (2018)

Conforme resultados experimentais, a membrana de OI descartada apresentou permeabilidade hidráulica de $1,67 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, valor esse que corrobora com a perda de desempenho da membrana, visto que se encontra abaixo do especificado pelo fabricante ($3,0 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) (COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2017)

A membrana de NF comercial (NF90) apresentou permeabilidade hidráulica de $5,50 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, valor próximo ao que foi encontrado por Bueno *et al.* (2016) - $8,81 \pm 0,93 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, e por Yang *et al.* (2017) - $7,69 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$. Todos os valores se encontram dentro da especificação do fabricante $1 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ a $14 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ (DUPONT, 2020).

As membranas recicladas F e C apresentaram, respectivamente, permeabilidades hidráulicas de $5,34 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ e $26,08 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$. García-Pacheco *et al.* (2018) utilizaram intensidades de contato 6200-12500 ppm.h e 33000 ppm.h e classificaram as membranas obtidas como membranas de NF recicladas, apresentando permeabilidade de 7,9 e $4,5 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, respectivamente.

A permeabilidade hidráulica da membrana C se assemelha à permeabilidade da membrana reciclada produzida por Molina *et al.* (2015) ($27,1 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$), que foi caracterizada como

membrana reciclada de UF. García-Pacheco *et al.* (2018) obtiveram membranas recicladas de UF à intensidade de contato próxima a 42000 ppm·h sendo que permeabilidade hidráulica variou de 30,2 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ a 43 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, enquanto Coutinho de Paula *et al.* (2017) obtiveram membranas recicladas mais abertas, também caracterizadas como de UF mediante intensidade de contato de 300.000 ppm·h, cuja permeabilidade hidráulica foi de 80,9 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹.

Portanto, pode-se possível afirmar com base nos resultados obtidos de rejeição de metais, fluxo permeado e permeabilidade hidráulica que a membrana reciclada F é semelhante à membrana de NF comercial e a membrana C é semelhante à uma membrana de UF.

Os testes de rejeição salina foram realizados com as membranas recicladas F e C, bem como com a membrana de NF comercial nova, sendo a última após limpeza química, para fins de comparação. Utilizou-se solução padrão MgSO₄ (2 g·L⁻¹). Os resultados apresentados na Tabela 5.2.4 são a média de cada duplicata da membrana e os respectivos desvios-padrão.

Tabela 5.2.4 - Resultados médios de rejeição de MgSO₄

Membrana	Intensidade de contato final (ppm·h)	Rejeição Salina média (%)
C	40085	29,31 ± 6,32
F	33260	65,07 ± 10,58
NF comercial (nova)	-	97,15 ± 0,14

A rejeição de MgSO₄ pela membrana NF90 foi superior a 97%, o que está de acordo com as especificações do fabricante (DUPONT, 2020).

As membranas recicladas apresentaram rejeição salina inferior a 97%. A baixa rejeição salina pela membrana reciclada se justifica pela degradação parcial da camada seletiva, isto é quanto mais degrada ela estiver, menor será a rejeição de sais. Quanto maior a intensidade de contato da membrana descartada com a solução oxidante, menor será a rejeição salina (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2018). Além do mais, o tipo de incrustação e a origem da membrana descartada de OI são alguns fatores que afetam a reciclagem da membrana e consequentemente a rejeição salina.

5.2.4 Resultados da integração da pré-oxidação e ultrafiltração

Diante da necessidade de reduzir gastos energéticos e atingir o padrão de potabilidade para o Mn, realizou-se a pré-oxidação como pré-tratamento da água de estudo seguida da filtração com a membrana reciclada. A membrana C foi selecionada para esta rota de tratamento pois obteve desempenho satisfatório quando operada a 4 bar em relação à permeabilidade ($74,06 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) e à remoção de Mn ($\sim 68\%$).

A pré-oxidação envolve a troca de elétrons entre as espécies envolvidas, com efeito na mudança do estado de oxidação do Fe(II) para Fe (III) e Mn(II) para Mn(III) e/ou Mn(IV). O NaClO foi utilizado como agente oxidante.

Durante a oxidação, foi possível visualizar a formação de material em suspensão, como demonstrado na Figura 5.2.11, o que significa que os metais sofreram oxidação e deixaram a forma dissolvida para a forma coloidal e/ou particulada.

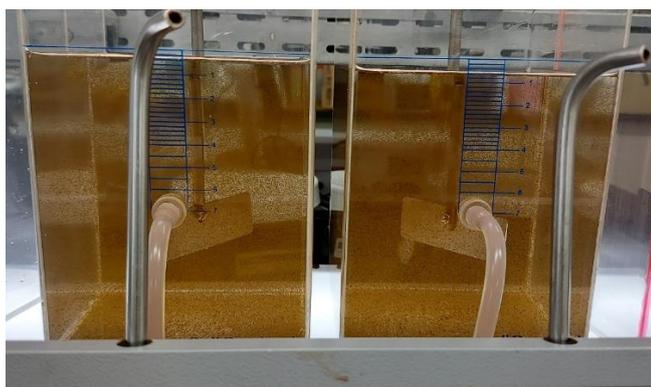


Figura 5.2.11 - Formação de material em suspensão durante a execução do ensaio de pré-oxidação.

Os resultados do permeado obtidos a partir da pré-oxidação da água de estudo fortificada seguida da filtração com a membrana C reciclada estão mostrados na Tabela 5.2.5.

Tabela 5.2.5 - Eficiência de remoção do Fe e Mn pela membrana reciclada C após pré-oxidação da água de estudo

Dosagem de Cloro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ¹⁾	pH	Eficiência de remoção do Fe (%)	Eficiência de remoção do Mn (%)
4	7	$98,39 \pm 0,57$	$74,00 \pm 2,83$
5	8	$99,60 \pm 0,28$	$98,47 \pm 0,95$

Primeiramente, avaliou-se a condição de pH 7 e dosagem de cloro equivalente a $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nessa condição, constatou-se que não houve ganhos satisfatórios na remoção do Mn, uma vez que concentração média de Mn obtida no permeado foi de $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto a concentração do Mn sem a pré-oxidação foi de $1,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao utilizar a membrana reciclada C.

O diagrama Pourbaix de especiação do Mn, ilustrado na Figura 5.2.12, auxilia no entendimento do efeito do pH na pré-oxidação e na rejeição de Fe e Mn pela membrana reciclada C.

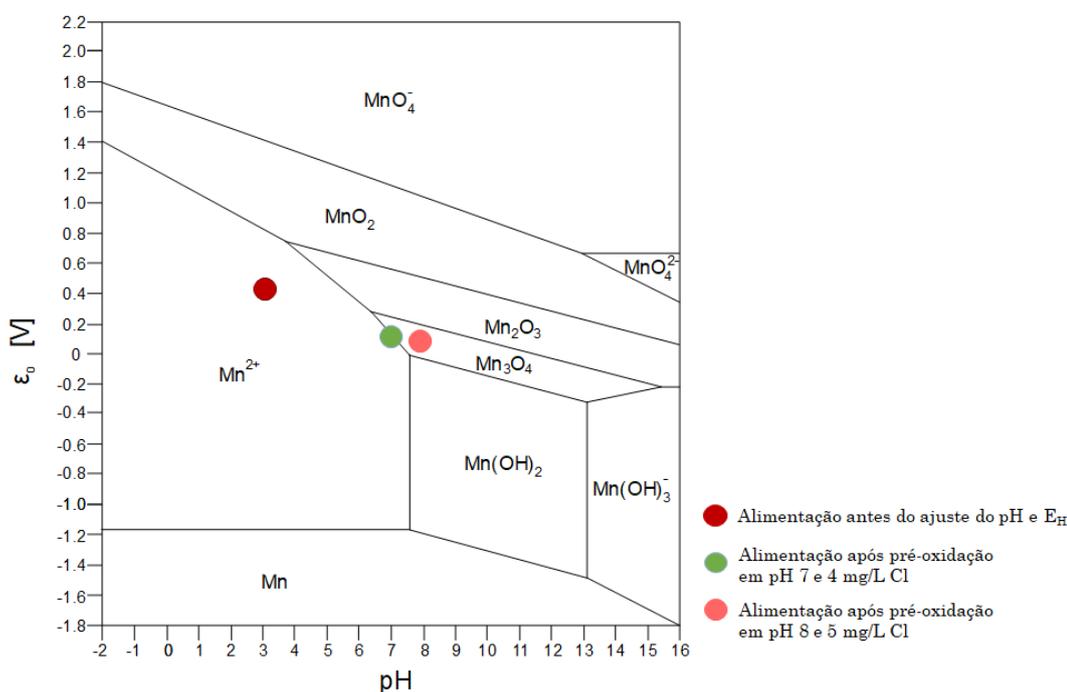


Figura 5.2.12 - Diagrama Pourbaix para Mn após a pré-oxidação da água de estudo

A baixa remoção do Mn em pH 7 pode ser explicada pelo fato da forma reduzida do Mn ser mais estável do que a do Fe, o que dificulta a oxidação do Mn (PIRES *et al.*, 2015). Li *et al.* (2019a) constataram que o cloro não foi efetivo na remoção de Mn (II) em pH 7, então consideraram que a oxidação de Mn (II) por cloro é fortemente dependente do pH alcalino.

Embora tenha sido alcançado o padrão de potabilidade do Fe, a primeira condição avaliada na pré-oxidação (pH 7 e dosagem de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro) não influenciou a remoção desse metal, visto que com a rota de pré-tratamento a concentração de Fe foi $0,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto a concentração de Fe no permeado da membrana C, aplicada isoladamente, foi de $0,07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Logo, não houve ganho na remoção do Fe com a pré-oxidação, já que na faixa de pH e E_H avaliada, o Fe encontra-se na forma insolúvel.

As reações que descrevem a oxidação do Fe e do Mn pelo NaClO estão apresentadas nas Equações 5.1. e 5.2 , respectivamente.



Por estequiometria, para oxidar cada mg de Mn^{2+} é preciso 0,65 mg de Cl^- , enquanto para oxidação de 1 mg de Fe é necessário 0,32 mg de Cl^- . Sendo assim, a dosagem de Cl^- indicada para a oxidação de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe e Mn é $4,85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Embora seja suposto que o Fe em pH 8 encontra-se na forma coloidal ou particulada, optou-se por elevar o pH da solução de estudo para 8 e a dosagem de cloro para $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cabe destacar que no presente estudo, a forma coloidal já é suficiente para elevar a remoção, não sendo necessária a oxidação completa do Mn. Caso fosse, seria melhor optar pelo tratamento convencional (oxidação-coagulação-floculação-sedimentação-filtração). Porém, ao considerar os sistemas descentralizados, deve-se levar em conta a facilidade de operação e manutenção.

Após a pré-oxidação em pH 8 e $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a eficiência de remoção dos metais pela membrana reciclada C foi superior a 98%, sendo a concentração final média de $0,04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $0,06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para o Fe e Mn, respectivamente. Dessa forma, foi possível alcançar o padrão de potabilidade estabelecido para o Fe ($< 0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e o Mn ($< 0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Esses resultados evidenciam a influência do pH na oxidação do Mn.

Como observado na Figura 5.2.12, em pH 8 toda a fração de Mn^{2+} foi oxidada, o que favoreceu a rejeição por tamanho de partículas pela membrana C. Além disso, o permeado apresentou turbidez de 0,1 NTU e ausência de cor (0 uC). Remoções semelhantes de Fe e Mn foram relatadas por Cheng *et al.* (2020) e Acar *et al.* (2017).

A formação de torta foi observada na membrana ao fim do processo, tal qual apresentado na Figura 5.2.13. A formação da torta indica que os sólidos formados na pré-oxidação ficaram depositados na superfície da membrana. Acar *et al.* (2017) constataram que na presença de hidróxido de ferro houve formação de torta na membrana de UF.

É possível perceber que a coloração da torta na Figura 5.2.13 (b) está mais escura que a da Figura 5.2.13 (a), que pode ser atribuída à formação de MnO_2 (sólido) após a oxidação de Mn^{2+} (PIRES *et al.*, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2017).

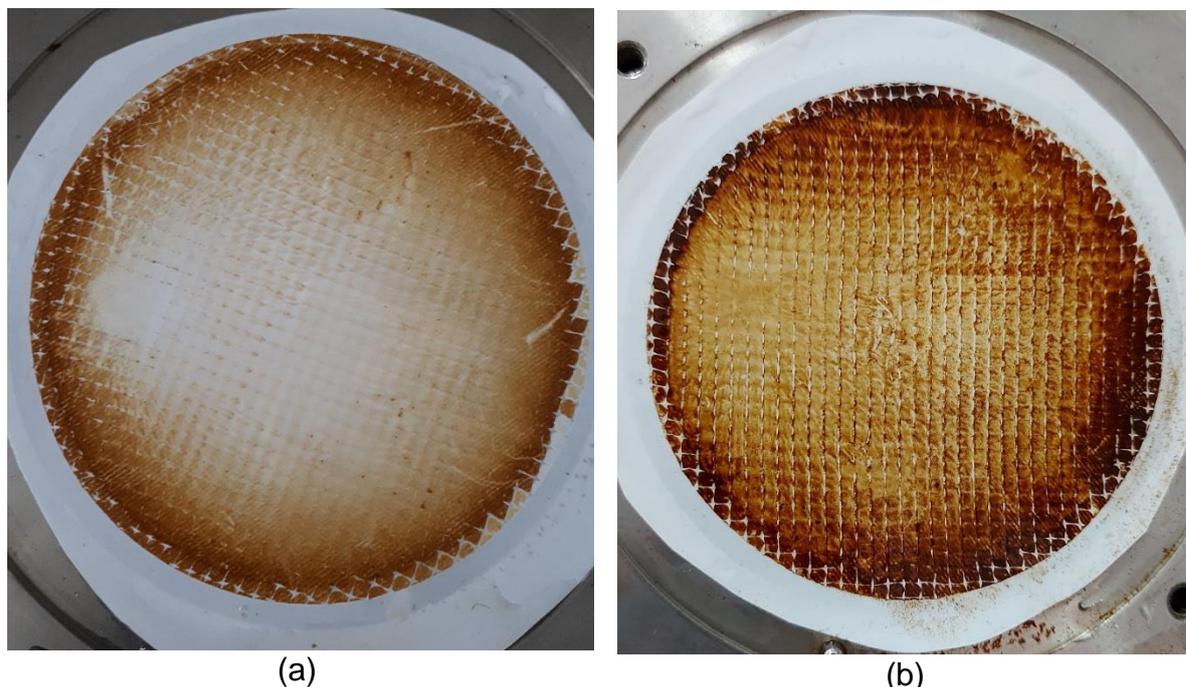


Figura 5.2.13 - Torta formada na superfície da membrana reciclada C (a) ao tratar apenas a água fortificada e (b) após pré-oxidação da água fortificada.

Por conseguinte, essa rota de tratamento (pré-oxidação + membrana reciclada C) foi selecionada para aplicação no tratamento da água superficial em escala piloto, diante das melhores condições de remoções de metais obtidos em escala de bancada.

5.3 Ensaio com água superficiais em escala piloto em longo período

Os testes em escala piloto foram conduzidos com um módulo espiral de OI descartado, modelo LP-2540, de 2,5 por 40 polegadas ($6,35 \cdot 10^{-2}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento), área ativa de membrana de $2,6 \text{ m}^2$, tal como descrito no item 4.5 (Tabela 4.5.1),

Em virtude dos resultados obtidos na etapa de bancada, a membrana reciclada C foi a que melhor removeu metais dissolvidos após pré-oxidação da água de estudo. Portanto, a intensidade de contato selecionada para tratamento oxidativo do módulo piloto descartado foi 40000 ppm·h.

5.3.1 Tratamento oxidativo do módulo de OI piloto

A membrana descartada de OI utilizada em escala piloto - modelo LP-2540 - passou por limpeza química (alcalina + ácida) e reumedecimento com solução água + etanol (50% v/v) antes de receber o tratamento oxidativo com NaClO (10-12%). Manteve-se as mesmas condições adotadas para os ensaios em escala de bancada. Para o teste em escala piloto, foram gastos aproximadamente 10 L de cada solução de limpeza e 10 L de NaClO.

Durante a limpeza e tratamento oxidativo do módulo piloto, foi possível observar a presença de material suspenso e a alteração na coloração da solução oxidante, conforme ilustrado na Figura 5.3.1. A mudança de coloração do NaClO não foi observada no tratamento oxidativo feito em escala de bancada, sobretudo pelos diferentes tipos de módulos de OI em fim de vida útil que originaram cada membrana.



Figura 5.3.1 - Presença de sólidos na solução de limpeza da membrana (a); coloração escura observada no NaClO durante o tratamento oxidativo do módulo (b).

A coloração marrom indica o consumo imediato do NaClO durante a oxidação. Pressupõe que a matéria orgânica incrustada não foi totalmente removida durante a limpeza química prévia da

membrana, sendo então removida durante o contato com o NaClO, fato já constatado por Coutinho *et al.* (2018). Apesar da mudança na coloração do NaClO, houve perda apenas de 0,25% do teor de cloro ativo, o que possibilita a reutilização do NaClO.

Após a limpeza química do módulo, realizou-se o reumedecimento com solução água-álcool 50% (v/v), visto que a permeabilidade hidráulica do módulo foi avaliada antes e após o tratamento oxidativo, como descrito no item 4.5. Cabe pontuar que em escala de bancada a permeabilidade hidráulica foi avaliada para as membranas que obtiverem melhor desempenho na rejeição de Fe e Mn. Já a rejeição salina foi avaliada somente após o tratamento oxidativo em escala piloto. Vale ressaltar que o reumedecimento da membrana é feito quando ocorre o armazenamento inadequado após o descarte.

Os resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição salina com NaCl (2 g·L⁻¹) são apresentados na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 - Resultados da caracterização módulo de OI descartado antes e após o tratamento oxidativo

Situação	Permeabilidade Hidráulica (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Rejeição Salina (%)
Após limpeza química e reumedecimento	4,02	Não se aplica
Após tratamento oxidativo	40,33	21,11

Segundo dados do fabricante, a membrana LP-2540 rejeita 99,2% de NaCl (DOW, 2020). O módulo reciclado apresentou permeabilidade hidráulica de 40,33 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ e rejeição salina de 21,11%, o que indica a degradação da camada de poliamida aromática e perda da seletividade da membrana.

Garcia Pacheco *et al.* (2018) obtiveram membranas recicladas de UF a 42000 ppm·h com permeabilidade hidráulica semelhante – 43,04 ± 0,5 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹. Ao utilizarem intensidade de contato de 3.520.000 ppm·h, em escala piloto, para reciclagem do módulo descartado de NF proveniente de refinaria de petróleo, Coutinho de Paula *et al.* (2018) obtiveram módulo reciclado cuja permeabilidade hidráulica foi de 68,9 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, similar à membrana de UF comercial. Analogamente, García-Pacheco *et al.* (2018) obtiveram módulos reciclados de UF com permeabilidade hidráulica de 48,8 ± 1,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ e 44,7 ± 1,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, para as respectivas intensidade de contato, 800.000 ppm·h e 1.000.000 ppm·h, na devida ordem.

Embora tenha sido utilizada a mesma intensidade de contato da membrana reciclada C em escala de bancada, a permeabilidade hidráulica da membrana reciclada C foi menor ($26,08 \pm 8,26 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) do que a do módulo piloto reciclado.

Como já destacado por Coutinho de Paula *et al.* (2018) e García-Pacheco *et al.* (2019), a reciclagem dos módulos espirais via tratamento oxidativo não apresenta a mesma eficiência encontrada pelos testes de bancada, em virtude das condições hidrodinâmicas, da resistência imposta pelas folhas duplas de membranas, dos espaçadores, da aplicação e do tipo de incrustação, que certamente influenciam no contato com o agente oxidante.

Além disso, a diferença nas permeabilidades hidráulicas das membranas em escala de bancada e piloto foi atribuída ao modelo de cada módulo de OI em final de vida útil, que originaram as membranas e o módulo reciclado. A membrana reciclada C foi obtida a partir do tratamento oxidativo da membrana descartada de OI modelo BW30, enquanto a membrana que originou o módulo reciclado foi o modelo LP-2540, ou seja, membranas com características e contaminantes distintos.

A membrana BW30, de alta pressão, possui camada seletiva de poliamida aromática mais espessa quando comparada à camada seletiva da membrana LP-2540, de baixa pressão. Por esse motivo, a camada de poliamida aromática da membrana LP-2540 sofreu maior oxidação pelo hipoclorito de sódio e foi mais degradada quando aplicada a intensidade de contato de 40.000 ppm·h, o que resultou em uma permeabilidade hidráulica maior que o esperado.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que o módulo reciclado é similar a uma membrana de UF. Ao comparar com o módulo reciclado por Coutinho de Paula *et al.* (2018), é possível afirmar que a membrana de UF obtida neste estudo é moderadamente aberta, ou seja, intermediária entre uma membrana de UF aberta e uma membrana de nanofiltração.

5.3.2 Aplicação do módulo reciclado na rota de tratamento da água superficial

Atestado o desempenho da membrana reciclada em termos de fluxo e remoção metais dissolvidos (Fe e Mn) com a rota de pré-oxidação, deu-se sequência aos ensaios em escala piloto.

Amostras de água do Rio Paraopeba coletadas nos períodos seco e chuvoso foram tratadas no sistema com membrana reciclada. Vale ressaltar que as coletas da água do rio foram realizadas após o rompimento da barragem de rejeitos da mineração ocorrido no ano de 2019. Os parâmetros analisados foram os mesmos avaliados em escala de bancada. A análise da água bruta consta na Tabela 5.3.2.

Tabela 5.3.2 - Análise da água bruta do Rio Paraopeba

Água Bruta	Turbidez (NTU)	pH	E _H (mV)	Cor Aparente (uC)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Período Seco	39	7,53	138,2	135	124,4	0,94	0,242
Período Chuvoso	456	6,71	307,4	2880	65,1	9	1,69
Valores de referência ^a	< 100	6,0-9,0	-	<75	-	< 0,3	< 0,1

^a Limite estabelecido pela Deliberação Normativa COPAM/CERH nº01/2008 para rios classe 2 (MINAS GERAIS, 2008).

É possível perceber a presença de metais acima do recomendado, principalmente no período chuvoso, indicativo da contaminação do rio por rejeitos da mineração após o rompimento da barragem. A elevação dos metais, cor e turbidez no período chuvoso se deve ao revolvimento do rejeito depositado ao fundo do leito do rio, bem como o aumento da vazão provocado pelas precipitações, que arrasta sedimentos das margens (CORINGA *et al.*, 2016; HERNDON *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2019).

Para fins de comparação com os ensaios em bancada, foi feita a fortificação da água do rio com cloreto férrico ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) até atingir a concentração de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada metal, sendo que a amostra coletada no chuvoso foi fortificada apenas com Mn, já que a concentração de Fe na água bruta era de $9,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Devido à limitação de tempo, o ensaio em escala piloto teve duração de 51h e não 1000h, como previsto inicialmente. Após ser pré-oxidada com NaClO, a água do rio foi tratada pelo módulo reciclado na unidade de permeação, com vaso de pressão de aço inoxidável, à pressão de 1 bar e vazão de $4,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 51h.

O fluxo permeado foi monitorado periodicamente. O fluxo ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) normalizado a 25°C está representado na Figura 5.3.2.

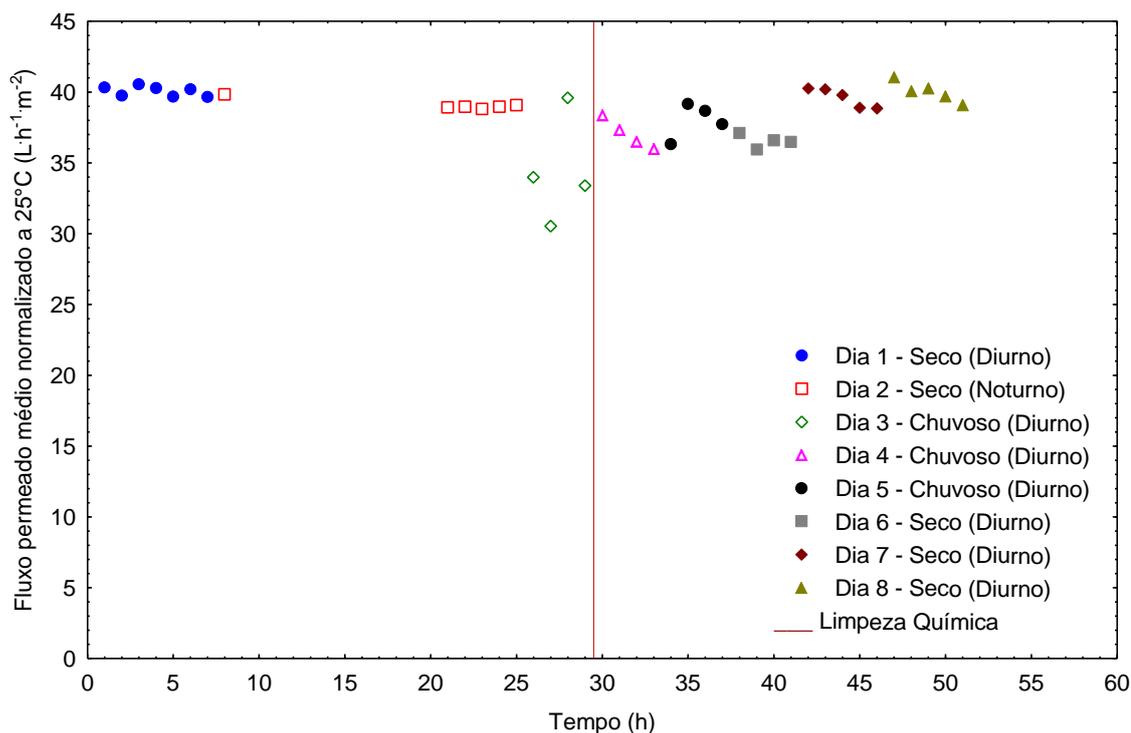


Figura 5.3.2 - Fluxo de permeado normalizado a 25°C durante a operação contínua do módulo reciclado para tratamento da água do Rio Paraopeba dos períodos seco e chuvoso.

O módulo reciclado apresentou fluxo permeado de $39 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ao tratar água de rio do período seco. No período de 12h a 25h, o ensaio foi realizado durante a noite, o que justifica o período sem monitoramento de dados. Observou-se que não houve redução do fluxo nesse período. Moreira *et al.* (2021) obtiveram fluxo de $64,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ao utilizarem membrana de UF comercial no tratamento de água de rio. Já Mierzwa *et al.* (2012) obtiveram fluxo de $15,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. A diferença do fluxo se justifica pelo tipo de membrana e pelas características da água bruta.

Ao tratar água do período chuvoso (a partir de 24h), o fluxo permeado foi de $36,14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. O fluxo um pouco menor em relação ao período seco se justifica pelo aumento de material particulado contido na água, bem como pelo aumento da turbidez. A água do rio do período chuvoso apresentou turbidez 10 vezes maior do que a água do período seco, conforme apresentado na Tabela 5.3.2. Na Figura 5.3.3 é possível observar o aspecto da água do rio Paraopeba.

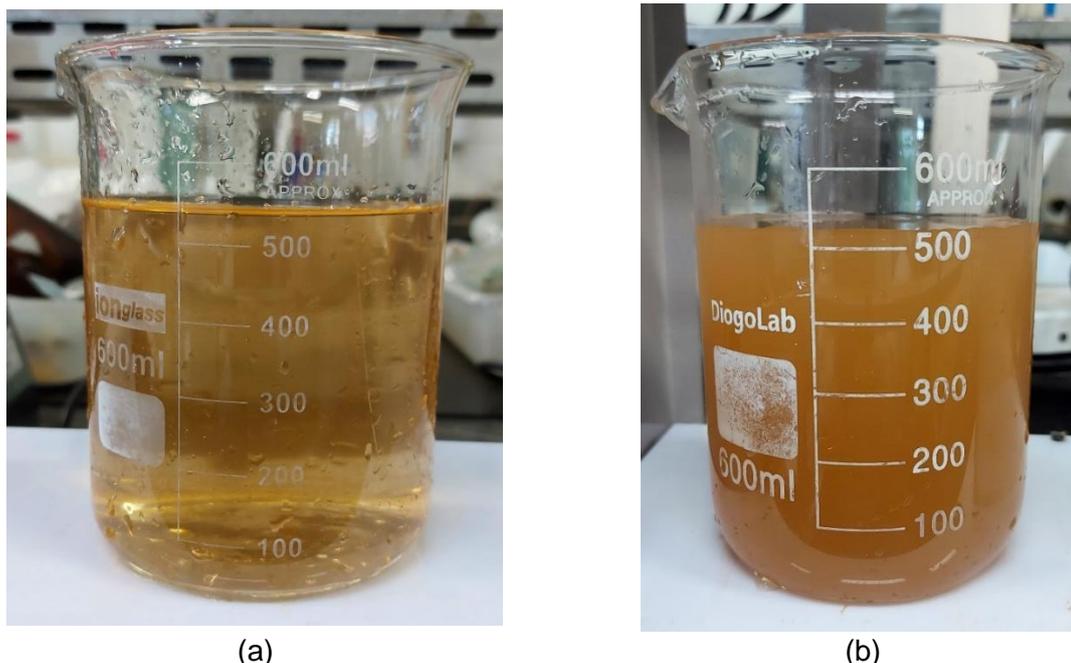


Figura 5.3.3 - Aspecto da água coletada no rio Paraopeba no período (a) seco e (b) chuvoso.

Nota: ^a Turbidez do período seco – 38,9 NTU

^b Turbidez do período chuvoso – 459 NTU

Após 4 h de operação da água do período chuvoso, houve declínio do fluxo de $36,14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ para $27,44 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, o que indica incrustação da membrana. Os fabricantes de membranas recomendam que a alimentação de membranas OI/NF deve ter turbidez $<1 \text{ NTU}$ e a alimentação de membranas de UF $< 300 \text{ NTU}$ (DUPONT, 2019, 2020). A presença de sólidos e a elevada concentração de metais, principalmente a de Fe, pode ter favorecido a incrustação da membrana.

A fim de recuperar o fluxo permeado, realizou-se um ciclo de limpeza química, com NaOH (0,1 % m/m) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (2 % m/m). Na sequência avaliou-se a permeabilidade hidráulica.

A permeabilidade hidráulica obtida após a limpeza química foi de $39,81 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, o que corresponde a recuperação de 98% da permeabilidade hidráulica inicial. Como houve perda de apenas 2% na permeabilidade hidráulica e a incrustação foi facilmente removida, acredita-se que a incrustação predominante foi formação de torta.

Coutinho de Paula *et al.* (2018) obtiveram fluxo de $\sim 16 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ após 250h de ensaio contínuo ao tratarem água de rio com turbidez de 10,5 NTU, em módulo espiral reciclado, a pressão de 1 bar e vazão de $3,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A limpeza química da membrana foi necessária após 1650h de teste.

Alíquotas de permeado para análise foram recolhidas em ensaio, a cada 15 minutos até completar 1h e após o fim de cada etapa. Os resultados da caracterização do permeado estão apresentados na Tabela 5.3.3. A água bruta e tratada referente ao período chuvoso está representada na Figura 5.3.4.



Figura 5.3.4 – Comparativo entre a água de rio após pré-oxidação (à esquerda) e o permeado obtido.

Tabela 5.3.3 - Resultados da caracterização do permeado

Dia/Período	Amostra	Turbidez (NTU)	pH -	Eh (mV)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cor Aparente (uC)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Eficiência de Remoção Fe %	Eficiência de Remoção Mn %
1 – Seco (Diurno)	Alimentação fortificada	45	8,20	120,4	182,6	240	4,98	5,4	-	-
	15min	0,21	8,63	256,2	197,6	3	0,02	0,814	99,60	84,93
	30 min	0,03	8,62	242,8	193,3	0	0,06	0,812	98,80	84,96
	45 min	0,06	8,36	253,3	201,9	0	0,02	0,823	99,60	84,76
	60 min	0,03	8,07	246,5	202,2	0	0,03	0,849	99,40	84,28
	Final	0,17	8,32	233,2	207,4	1	0,03	0,922	99,40	82,93
2 – Seco (Noturno)	15min	0,15	7,73	265,8	200,1	5	0,01	0,693	99,80	87,17
	30 min	0,11	7,85	292,3	199,2	2	0,02	0,673	99,60	87,54
	45 min	0,07	8,33	271,9	203,3	1	0,01	0,706	99,80	86,93
	60 min	0,02	8,12	235,9	200,4	1	0,01	0,692	99,80	87,19
	Final	0,06	7,94	240,3	192,7	1	0,02	0,961	99,60	82,20
3 – Chuvoso (Diurno)	Alimentação Fortificada	456	8,4	307,4	65,1	2880	9	5,4	-	-
	15min	0,13	7,98	324,1	183,9	1	0,03	0,296	99,67	94,52
	30 min	0,17	7,9	261,3	146	1	0,07	0,302	99,22	94,41
	45 min	0,09	7,73	274,1	149,8	1	0,05	0,316	99,44	94,15
	60 min	0,05	7,54	270,8	142,3	1	0,05	0,339	99,44	93,72
	Final	0,06	7,83	236,8	156,6	1	0,01	0,457	99,89	91,54

Tabela 5.3.3 - Resultados da caracterização do permeado

Dia/Período	Amostra	Turbidez (NTU)	pH -	Eh (mV)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cor Aparente (uC)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Eficiência de Remoção Fe %	Eficiência de Remoção Mn %
	Alimentação fortificada	45	8,20	120,4	182,6	240	4,98	5,4	-	-
4 – Chuvoso (Diurno)	15min	0,06	7,93	623	218,5	0	0,02	0,423	99,78	91,87
	30 min	0,07	7,87	589,1	158,4	0	0,02	0,392	99,78	92,46
	45 min	0,08	7,83	614,4	157,7	0	0,02	0,321	99,78	93,83
	60 min	0,07	7,77	565,2	163,2	0	0,01	0,384	99,89	92,62
	Final	0,10	7,95	574,5	159,3	0	0,02	0,444	99,78	91,46
5 – Chuvoso (Diurno)	15min	0,01	8,1	307,1	122,8	2	0,02	0,459	99,78	91,17
	30 min	0,08	8,02	278	126,1	0	0,04	0,378	99,56	92,73
	45 min	0,08	7,83	265,4	126,8	0	0,01	0,401	99,89	92,29
	60 min	0,04	7,98	259,4	128,7	0	0,05	0,381	99,44	92,67
	Final	0,03	8,1	294	156,5	1	0,02	0,425	99,78	91,83
	Alimentação Fortificada	45	8,20	120,4	182,6	240	4,98	5,4	-	-
6 – Seco (Diurno)	15min	0,06	7,98	324,1	211,3	0	0,01	0,288	99,80	94,67
	30 min	0,09	7,9	261,3	207,1	0	0,01	0,197	99,80	96,35
	45 min	0,07	7,73	274,1	214,4	0	0,03	0,169	99,40	96,87
	60 min	0,07	7,54	270,8	260,2	1	0,02	0,172	99,60	96,81
	Final	0,06	7,83	236,8	244,6	0	0,02	0,192	99,60	96,44

Tabela 5.3.3 - Resultados da caracterização do permeado

Dia/Período	Amostra	Turbidez (NTU)	pH -	Eh (mV)	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Cor Aparente (uC)	Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mn ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Eficiência de Remoção Fe %	Eficiência de Remoção Mn %
7 – Seco (Diurno)	15min	0,12	7,71	282,5	214,9	3	0,01	0,238	99,80	95,59
	30 min	0,1	7,69	213,5	219,1	0	0,01	0,289	99,80	94,65
	45 min	0,1	7,59	277,9	220,6	0	0,04	0,226	99,20	95,81
	60 min	0,09	7,63	253,5	222,4	0	0,02	0,147	99,60	97,28
	Final	0,04	7,72	267,2	237,5	1	0,01	0,160	99,80	97,04
8 – Seco (Diurno)	15 min	0,11	7,98	391,8	210,8	2	0,01	0,288	99,80	94,67
	30 min	0,09	7,9	315,5	215	0	0,01	0,251	99,80	95,35
	45 min	0,06	7,73	377,4	220,2	0	0,01	0,197	99,80	96,35
	60 min	0,05	7,54	369,1	221,5	0	0,02	0,172	99,60	96,81
	Final	0,08	7,83	400,6	246,3	1	0,03	0,207	99,40	96,17

De modo geral, pode-se dizer que a remoção do Fe foi superior a 99% e a remoção de Mn foi ~95%. Cheng *et al.* (2020) obtiveram remoções de 100% e 90% para o Fe e Mn, respectivamente. Moreira *et al.* (2021) conseguiram remover 99,7% de Fe e 88,9% de Mn, após realizarem coagulação, pré-oxidação e UF.

Com base nos resultados obtidos, o Fe alcançou o padrão de potabilidade ($< 0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), de maneira que não foram observadas variações expressivas na concentração de Fe, o que significa que a remoção de Fe foi estável durante a operação.

Com relação à potabilidade do Mn, nenhuma amostra de permeado alcançou o padrão de potabilidade ($< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), mesmo com a pré-oxidação. A partir do sexto dia de operação, observou-se o declínio da concentração de Mn. A menor concentração de Mn foi de $0,147 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no sétimo dia de operação, o que corresponde a remoção de 97%. Acredita-se que a formação de torta favoreceu a remoção de Mn.

Além disso, a diferença na remoção de Mn entre a escala de bancada e a escala piloto se justifica pelo tipo da membrana reciclada avaliada e pela presença de outros compostos na água do rio, como por exemplo matéria orgânica natural (MON), sulfatos e nitratos. Teramoto *et al.* (2021) apontaram a presença de complexos de Mn formados com íons sulfato (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}) na água do rio Paraopeba.

A MON presente em águas superficiais forma complexos com os metais. A adsorção de MON pode alterar as propriedades químicas da superfície dos óxidos metálicos e com isso alterar o processo de oxirredução (ALLARD *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019c).

A diferença na remoção desses complexos se deve à estabilidade e configuração dos mesmos. O Mn possui menor capacidade de formar complexos do MON, sendo os complexos formados instáveis. A instabilidade dos complexos Mn-MON sugere a presença de Mn^{2+} na água (CHÉRY LEAL *et al.*, 2015; HUANG; ZHANG, 2020).

Os complexos Fe-MON são estáveis e por isso, são facilmente depositados na superfície ou nos poros da membrana, o que pode ocasionar declínio do fluxo e incrustação da membrana (HADDAD *et al.*, 2018). A incrustação por Fe-MON favoreceu a retenção de Mn, já que os

resultados demonstraram que quanto maior o tempo de permeação, maior a incrustação e consequentemente, maior a retenção de metais. Paralelamente, a fração não oxidada de Mn^{2+} pode passar pela membrana e causar bloqueio de poro (ACAR *et al.*, 2017)

Outro fator que contribui com redução de Mn é a presença de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) na água, uma vez que eles podem se ligar à superfície da membrana e afetar a interação da carga da superfície da membrana (HADDAD *et al.*, 2018). A presença de sulfato e nitrato na água também limitam a capacidade oxidativa do Mn (HUANG; ZHANG, 2020).

Pode-se atribuir a maior remoção de Mn após o tratamento da água do período chuvoso (Dia 6) à maior concentração de Fe presente na água. Em $pH > 8$, hidróxido de Fe tem carga negativa e interfere não apenas na redução do Mn^{2+} , como também na adsorção (ACAR *et al.*, 2017; BROWN *et al.*, 2019). Ademais, elevadas concentrações de Fe auxiliam na remoção de MON, seja pela complexação do Fe com a MON, seja pela absorção de hidróxido precipitado (CHÉRY LEAL *et al.*, 2015).

Percebe-se que houve elevação no E_H para ~ 200 mV nas amostras de permeado. Para Cheng *et al.* (2020), essa elevação se dá por causa da mudança das espécies de Fe e Mn, da forma solúvel para a forma insolúvel, após a oxidação. Analogamente, a variação do pH pode estar associada ao consumo de cloro durante a pré-oxidação e à elevação do potencial redox.

Ademais, o aumento da condutividade elétrica pode estar relacionado à adição de $NaHSO_3$ para redução do E_H , bem como o $NaClO$ utilizado na pré-oxidação.

A turbidez menor que 0,1 demonstra que a membrana reciclada foi efetiva na separação de óxidos de Fe e Mn (CHENG *et al.*, 2020). Os resultados obtidos para cor e turbidez indicaram que o módulo reciclado foi efetivo na remoção desses parâmetros, sendo possível atender o padrão de potabilidade previsto na Portaria MS nº 888/2021, turbidez $\leq 0,1$ NTU e cor ≤ 15 uC.

Por fim, o módulo reciclado apresentou desempenho satisfatório no tratamento da água do rio Paraopeba, após a pré-oxidação da água de estudo, sendo possível remover metais, cor e turbidez. Assim sendo, o sistema de membrana reciclada tem potencial para ser aplicado em

sistemas descentralizados de tratamento de água para fins de abastecimento, em comunidades de baixa renda.

5.4 Avaliação econômica preliminar da rota de tratamento

A avaliação econômica preliminar foi feita a partir do levantamento dos custos para obtenção de uma membrana reciclada, a fim de comparar com os custos de aquisição de módulos novos de membranas comerciais, bem como os custos envolvidos na rota de tratamento utilizada em escala piloto.

Primeiramente, avaliou-se os custos dos insumos para limpeza, reumedecimento e reciclagem do módulo espiral, conforme listado na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1 - Custos de insumos utilizados no tratamento oxidativo do módulo reciclado

Etapa	Insumos	Valor (US\$/Kg ou US\$/L) ^e	Quantidade Gasta	Unidade	Valor final (US\$)
Limpeza ^a	NaOH (0,1%)	3,7624	0,012	Kg	0,04515
	HCl 37% (0,2%)	1,3585	0,043	L	0,05842
Reciclagem ^a	NaClO (10-12%) ^c	1,1089	8	L	8,87129
	KI	175,5743	0,006	Kg	1,05345
Análise de Cloro ^b	Ácido acético	13,6634	0,0015	L	0,02050
	Na ₂ S ₂ O ₃	8,5149	0,00261	Kg	0,02222
	Amido	17,9604	0,00003	Kg	0,00054
	Água ^d	0,0008	20	L	0,01600
Total (US\$)					10,09
Reumedecimento	Álcool 70%	1,245	4	L	4,98000
	Álcool 46%	1,087	4	L	4,34800
	Etanol (automotivo)	0,851	4	L	3,40400
	Água	0,0008	4	L	0,00782
Total (US\$)					3,42 a 4,99
Tratamento de água	NaOH (1%)	3,7624	0,000015	L	0,00006
	NaHSO ₃	6,7327	3,75E-08	Kg	0,00000
	NaClO (10%)	1,1089	0,00025	L	0,00028
Ciclo de limpeza	NaOH (0,1%)	3,7624	0,0045	Kg	0,01693
	C ₆ H ₈ O ₇	3,8918	0,0060	Kg	0,02335
Total (US\$)					0,041

Notas: ^a Quantidade necessária para reciclar um módulo

^b Quantidade necessária para fazer uma triplicata de análise de cloro, conforme ABNT NBR 9425/2005.

^c Solução pode ser reutilizada 36 vezes, segundo Coutinho de Paula e Amaral (2018).

^d Valor do m³ de água, conforme resolução ARSAE nº 154 de 28/06/2021.

^e 1 US\$ = R\$ 5,05

Os custos de reagentes para a reciclagem de um módulo de membrana foi de US\$ 10,09. Caso fosse necessário o reumedecimento do módulo, o custo pode variar de US\$ 13,51 a 15,08. Vale ressaltar que o reumedecimento é feito quando a membrana de OI descartada é armazenada de forma incorreta, o que leva ao ressecamento da matriz polimérica.

Coutinho de Paula e Amaral (2018) consideraram que o custo operacional de mão de obra é de US\$ 0,114 por massa (Kg) de módulo de membrana e o custo de transporte equivale a 12% do valor estimado do módulo reciclado.

Segundo dados do fabricante, o módulo espiral modelo LP 2540 tem massa seca estimada de 1,5 Kg e massa úmida de 3,0 Kg (DOW, 2020). Sendo assim, o custo operacional para o módulo reciclado corresponde a US\$ 0,171. Logo, o custo do módulo reciclado é US\$ 11,50 (US\$ 4,42/m²), incluso mão de obra e logística.

No mercado, membranas comerciais de nanofiltração (NF90 - 2540) são comercializadas por ~US\$ 313,00 (SERV-A-PURE, 2021). Já membranas de UF (GE polietersulfona) são comercializadas a ~US\$ 560,00 (STERLITECH, 2021). Dessa forma, a membrana reciclada custa 97% menos que as membranas comerciais.

Para analisar os custos totais (C_T) da rota de tratamento proposta e da reciclagem de membrana, foram contabilizados os equipamentos necessários, bem como os custos operacionais e de manutenção. O valor do CapEX foi equivalente à US\$ 841,86, conforme detalhado na Tabela 5.4.2.

Tabela 5.4.2 – Custos de investimento para o sistema de tratamento de água proposto

	Equipamento	Quantidade	Valor total (US\$)
CapEX	Bomba ^a	1	217,05
	Vaso de pressão ^a	1	246,35
	Medidores de fluxo e pressão, válvulas, tubos e conexões	-	60
	Tanque para alimentação	1	120
	Tanques (permeado, concentrado)	2	120
	Tanque para armazenar NaClO após a reciclagem	1	51,46
	Membrana reciclada	1	11,50
Total CapEX (US\$)			853,36

Nota: ^a Baseado em US WATER SYSTEMS (2021)

O valor do OpEX foi equivalente à US\$ 11,88, conforme itens listados na Tabela 5.4.3.

Tabela 5.4.3 - Custos de manutenção e operação da rota de tratamento avaliada

	Parâmetro	Quantidade (Unidade)	Valor Unitário	Valor total (US\$)
OpEX	Custo capital de amortização ^a		0,153	0,2295
	Água e reagentes químicos ^a	1,5	0,147	0,2205
	Mão de obra (um técnico e um auxiliar) ^a	(Kg/módulo)	0,228	0,342
	Manutenção ^a		0,028	0,042
	Energia ^b	6,25 (kWh)	0,1224	0,7650
	Reposição	-	0,5	0,5
	Descarte efluente	20 (Kg)	0,489	9,78
Total OpEX (US\$)				11,88

Notas: ^a Baseado em Coutinho de Paula e Amaral (2018).

^b Baseado no custo de energia conforme CEMIG (2021).

Sendo assim, o sistema proposto no presente estudo tem custo total (CT) de US\$ 865,24, incluindo a reciclagem da membrana, o pré-tratamento, custos com equipamentos, operação e manutenção.

Portanto, a uso de membranas recicladas mostrou-se viável economicamente, o que permite a sua aplicabilidade em comunidade isoladas, de baixa renda, como meio assegurar uma água segura e de qualidade.

6 CONCLUSÕES

O estudo parte do contexto da necessidade de sistemas descentralizados de tratamento de água que possam minimizar a lacuna de acesso à água segura e de qualidade para uma grande parcela da população.

Ressalta-se que os processos de separação por membranas são promissores no tratamento descentralizado de água, não apenas pela modularidade, como também pela qualidade da água produzida em um contexto de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos e fontes de água mais impactadas por atividades antrópicas, com destaque para os incidentes de rompimento de barragens de rejeito da mineração.

O uso difundido de membranas de osmose inversa para a dessalinização de água salina e salobra tem levado ao aumento do número de módulos descartados ao final da vida útil da membrana. Desse modo, a reciclagem de membranas descartadas de OI, via tratamento oxidativo, atende os princípios da PNRS e corrobora para a economia circular no setor.

Por meio de uma série de ensaios em escala de bancada, foi possível constatar que as membranas recicladas, obtidas a partir de membranas de OI (modelo BW30), foram eficientes na remoção de metais dissolvidos (Fe e Mn) e por isso podem ser aplicadas no tratamento de águas superficiais.

As membranas recicladas que apresentaram melhor desempenho na remoção de Fe e Mn foram a “membrana F” (intensidade de contato de 33.000 ppm·h) e a “membrana C” (40.000 ppm·h). Ambas as membranas foram eficientes na remoção de Fe (permeado $< 0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe). A menor concentração de Mn foi obtida pela “membrana F”, $0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A membrana reciclada F apresentou permeabilidade hidráulica de $5,34 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e 65,07 % de rejeição salina. Já a membrana reciclada C apresentou permeabilidade hidráulica de $26,08 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e rejeição salina de 29,30%. Portanto, a membrana F foi caracterizada como uma membrana reciclada similar à membrana de NF comercial em termos de permeabilidade hidráulica e eficiência de remoção dos metais. A membrana reciclada C pode ser considerada uma membrana de UF moderadamente aberta.

Ainda em escala de bancada, a potabilidade para o Mn foi alcançada pela rota de tratamento - pré-oxidação da água de estudo com NaClO $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 8, seguida da filtração pela membrana C, na qual foi possível alcançar concentrações de $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Fe e Mn, respectivamente. Em virtude desses resultados, a membrana C foi selecionada para aplicação no tratamento da água superficial do rio Paraopeba em escala piloto.

Por meio do monitoramento da qualidade da água do rio Paraopeba e a análise estatísticas desses dados, constatou-se que há diferença significativa ($\alpha = 5 \%$) na qualidade da água do rio Paraopeba entre os períodos seco e chuvoso para os parâmetros avaliados, bem como a qualidade da água do rio ainda sofre os impactos do rompimento da barragem de rejeito da mineração. Os parâmetros que mais apresentaram diferença significativa foram Mn total, ST e turbidez, o que pode ser atribuído ao revolvimento de sedimentos e carreamento de materiais depositados às margens do rio.

Para o tratamento da água superficial em escala piloto, fez-se a reciclagem do módulo de OI em fim de vida útil modelo LP-2540. O módulo espiral reciclado para os ensaios piloto ($40000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$) apresentou permeabilidade hidráulica de $44 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, fluxo médio de $39 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e rejeição de 21% de NaCl, sendo considerado similar a uma membrana de UF moderadamente aberta. Os valores se diferem dos resultados obtidos em bancada em razão do tipo de módulo que recebeu o tratamento oxidativo (BW30 x LP-2540).

A rota de tratamento proposta (pré-oxidação da água bruta seguida da permeação no módulo reciclado) apresentou desempenho satisfatório no tratamento da água do rio Paraopeba. No sistema em escala piloto, o módulo reciclado mostrou-se eficiente na remoção de cor ($\leq 15 \text{ uC}$), turbidez ($\leq 0,1 \text{ NTU}$) e Fe ($> 99\%$ de remoção de Fe), o que está em conformidade com o padrão de potabilidade estabelecido na Portaria MS nº 888/2021.

Contudo, não foi possível alcançar o padrão de potabilidade para o Mn ($< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em escala piloto. Nos primeiros 2 dias de operação do sistema, houve rejeição de 85% de Mn pelo módulo reciclado. Após tratamento da água do período chuvoso, a rejeição de Mn foi superior a 90%, com aumento gradual ao longo dos dias de operação. A menor concentração de Mn obtida no permeado foi de $0,147 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (97% de remoção de Mn), no sétimo dia de permeação. Nesse caso, acredita-se que a formação de torta no módulo reciclado favoreceu a rejeição de Mn.

Com base na avaliação preliminar de custos, o módulo reciclado custa US\$ 11,50. Dessa forma, pode-se inferir que o custo da membrana reciclada é 97% menor em comparação à membrana comercial. O custo total da rota de tratamento proposta neste estudo de US\$ 865,24.

Assim sendo, a partir do conjunto de resultados obtidos neste estudo, conclui-se que a aplicação das membranas recicladas é satisfatória no tratamento de água superficial com elevada concentração de ferro e manganês, tendo em vista a remoção desses metais, sobretudo ao considerar a necessidade da universalização do acesso à água segura e de qualidade, restrições nos padrões de potabilidade e situações emergenciais que colocam em risco a qualidade de rios e mananciais.

Logo, as membranas recicladas não somente preenchem os requisitos para utilização em sistemas descentralizados de tratamento de água para populações de baixa renda em comunidades rurais, isoladas e assentamentos informais nos centros urbanos, mas ainda é uma alternativa para minimizar os impactos gerados pelo descarte de módulos de osmose inversa e contribuir para a economia circular no setor de membranas.

7 RECOMENDAÇÕES

Como recomendações para trabalhos futuros sugere-se:

- Investigar, a longo prazo, os efeitos dos metais contidos na água de abastecimento na saúde da população afetada, direta e indiretamente, pelos eventos de rompimentos de barragem de rejeitos da mineração, sobretudo em crianças, de modo a correlacionar elevadas concentrações de Mn em água e a ocorrência de problemas neurocomportamentais.
- Caracterizar as membranas recicladas quanto às propriedades físicas e químicas por meio de técnicas avançadas como: Espectroscopia de Absorção do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia de Absorção Atômica (AFM) e Medida do Ângulo de Contato (MAC).
- Caracterizar as membranas recicladas quanto ao tamanho de poro, estabilidade e envelhecimento.
- Monitorar o fluxo de permeado em escala piloto durante maior tempo de operação.
- Avaliar a eficiência da pré-oxidação em $\text{pH} > 8$ e menor dosagem de agente oxidante na remoção de Mn, após permeação pela membrana reciclada.
- Investigar a possível formação de sub-produtos da pré-oxidação com cloro, tais como ácidos haloacéticos e trihalometanos.
- Avaliar o desempenho da membrana reciclada na remoção de outros contaminantes, inclusive contaminantes emergentes.
- Aplicar o sistema piloto de tratamento de água com membrana reciclada em uma comunidade rural e/ou isolada, bem como avaliar o desempenho do sistema *in loco* (prova de conceito).

- Associar a energia solar fotovoltaica ao sistema de membranas recicladas para tratamento de água superficiais para fins de abastecimento, inclusive os efeitos de variação de irradiância solar na qualidade do permeado gerado.
- Realizar a avaliação econômico-financeira do tratamento de água *in loco*.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, F. A.; SAMPAIO, A. C. F. Os novos princípios e conceitos inovadores da economia circular. *Entorno geográfico*, n. 15, p. 82–102, 2018.

ACAR, T. O.; DURAK, S. G.; TÜFEKCI, N. Effects of fulvic acid and ferric hydroxide on removal of Fe²⁺ and Mn²⁺ by oxidation and aerated/submerged ultrafiltration membrane system. *Water Supply*, v. 17, n. 6, p. 1712–1721, 2017.

ACHILIAS, D. S.; ANDRIOTIS, L.; KOUTSIDIS, I. A.; LOUKA, A. D.; NIANIAS, N. P.; SIAFAKA, P.; TSAGKALIAS, I.; TSINTZOU, G. Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers. In: ACHILIAS, D. S. (Ed.). *Material Recycling - Trends and Perspectives*. IntechOpen, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2ª ed. Brasília, 2017.

AHMED, J.; JAMAL, Y. A pilot application of recycled discarded RO membranes for low strength gray water reclamation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.

AIRES, U. R. V.; SANTOS, B. S. M.; COELHO, C. D.; SILVA, D. D.; CALIJURI, M. L. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil. *Land Use Policy*, v. 70, n. September 2017, p. 63–70, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.10.026>>

AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, v. 315, p. 2–17, 2013.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.

AL MAMUN, M. A.; BHATTACHARJEE, S.; PERNITSKY, D.; SADRZADEH, M. Colloidal fouling of nanofiltration membranes: Development of a standard operating procedure. *Membranes*, v. 7, n. 1, 2017.

ALI, A.; TUFA, R. A.; MACEDONIO, F.; CURCIO, E.; DRIOLI, E. Membrane technology in renewable-energy-driven desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, n. July 2017, p. 1–21, 2018.

ALKAISI, A.; MOSSAD, R.; SHARIFIAN-BARFOROUSH, A. A Review of the Water Desalination Systems Integrated with Renewable Energy. *Energy Procedia*, v. 110, n. December 2016, p. 268–274, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.138>>

ALLARD, S.; GUTIERREZ, L.; FONTAINE, C.; CROUÉ, J. P.; GALLARD, H. Organic

matter interactions with natural manganese oxide and synthetic birnessite. *Science of the Total Environment*, v. 583, p. 487–495, 2017.

ALVAREZ-BASTIDA, C.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; SOLACHE-RÍOS, M.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; TEUTLI-SEQUEIRA, A.; VÁZQUEZ-MEJÍA, G. Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2119–2125, 2018.

AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Study on Potassium Permanganate Chemical Treatment of Discarded Reverse Osmosis Membranes Aiming their Reuse. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, v. 48, n. 10, p. 1537–1543, 2013.

AMY, G. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination*, v. 231, n. 1–3, p. 44–51, 2008.

ANG, W. S.; ELIMELECH, M. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*, v. 296, n. 1–2, p. 83–92, 2007.

ANTONY, A.; BRANCH, A.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Impact of membrane ageing on reverse osmosis performance – Implications on validation protocol. *Journal of Membrane Science*, v. 520, p. 37–44, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.036>>

ARMSTRONG, M.; PETTER, R.; PETTER, C. Why have so many tailings dams failed in recent years?. *Resources Policy*, v. 63, n. November 2018, 2019.

ARNAL, J. M.; GARCÍA-FAYOS, B.; SANCHO, M. Application of ultrafiltration for drinking water production in decentralised systems: 20 years of the AQUAPOT project. *Desalination and Water Treatment*, v. 103, n. June 2017, p. 296–306, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10899: Energia solar fotovoltaica - Terminologia*. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9425: Hipoclorito de sódio - Determinação de cloro ativo – Método Volumétrico*. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

BAKER, R. W. Reverse Osmosis. In: BAKER, R. W. (Ed.). *Membrane Technology and Applications*. 3. ed.. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. a. p. 207–251.

BAKER, R. W. Overview of Membrane Science and Technology. In: BAKER, R. W. (Ed.). *Membrane Technology and Applications*. 3 ed.. John Wiley & Sons, 2012. b. p. 1–14.

BALAKRISHNAN, P.; SREEKALA, M. S. Recycling of Plastics. In: FRANCIS, R. (Ed.). *Recycling of polymers: Methods, characterization and applications*. 1 ed.. Wiley-VCH, 2017. p. 115–139.

BALFOUR, J.; SHAW, M.; NASH, N. B. *Introdução ao projeto de sistemas fotovoltaicos*. 1 ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

BARBIERI, P. R. B. . *Caracterização da estação chuvosa nas regiões sul e sudeste do brasil associado com a circulação atmosférica*, INPE, 2007.

BARTL, A. The EU Circular Economy Package: A genius programme or an old hat?. *Waste Management and Research*, v. 36, n. 4, p. 309–310, 2018.

BECKLER, J. S.; KIRIAZIS, N.; RABOUILLE, C.; STEWART, F. J.; TAILLEFERT, M. Importance of microbial iron reduction in deep sediments of river-dominated continental-margins. *Marine Chemistry*, v. 178, p. 22–34, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2015.12.003>>

BELLONA, C. Nanofiltration – Theory and Application. In: KUCERA, J. (Ed.). *Desalination*. 2nd. ed. : Scrivener Publishing LLC, 2019. p. 163–207.

BI, F.; ZHAO, H.; ZHOU, Z.; ZHANG, L.; CHEN, H.; GAO, C. Optimal design of nanofiltration system for surface water treatment. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 12, p. 1674–1679, 2016.

BJØRKLUND, G.; CHARTRAND, M. S.; AASETH, J. Manganese exposure and neurotoxic effects in children. *Environmental Research*, v. 155, n. February, p. 380–384, 2017.

BOUCHARD, M. F.; SAUVÉ, S.; BARBEAU, B.; LEGRAND, M.; BRODEUR, M. È.; BOUFFARD, T.; LIMOGES, E.; BELLINGER, D. C.; MERGLER, D. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, n. 1, p. 138–143, 2011.

BOUCHARD, M.; LAFOREST, F.; VANDELAC, L.; BELLINGER, D.; MERGLER, D. Hair manganese and hyperactive behaviors: Pilot study of school-age children exposed through tap water. *Environmental Health Perspectives*, v. 115, n. 1, p. 122–127, 2007.

BOUHADJAR, S. I.; KOPP, H.; BRITSCH, P.; DEOWAN, S. A.; HOINKIS, J.; BUNDSCHUH, J. Solar powered nanofiltration for drinking water production from fluoride-containing groundwater – A pilot study towards developing a sustainable and low-cost treatment plant. *Journal of Environmental Management*, v. 231, n. November 2017, p. 1263–1269, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.067>>

BOULAHFA, H.; BELHAMIDI, S.; ELHANNOUNI, F.; TAKY, M.; EL FADIL, A.; ELMIDAOU, A. Demineralization of brackish surface water by reverse osmosis: The first experience in Morocco. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 2, p. 102937, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102937>>

BOUSSOUGA, Y.; FREY, H.; SCHÄFER, A. I. Removal of arsenic (V) by nanofiltration : Impact of water salinity , pH and organic matter. *Journal of Membrane Science*, v. 618, n.

August 2020, 2021.

BPF. *Plastics Recycling*. 2021. Disponível em: <http://www.bpf.co.uk/sustainability/plastics_recycling>.

BRASIL. *Lei nº12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências*. Brasília, 2010.

BRASIL. Saída pelo mar: aumenta o uso de água dessalinizada. *Em discussão*, v. 23, n. 5, p. 45–47, 2014.

BRASIL. *Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2019*. Brasília: SNS/MDR, 2020.

BRASIL. *Portaria nº888, de 04 de maio de 2021: Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Brasília, 2021.

BROWN, C. J.; BARLOW, J. R. B.; CRAVOTTA, C. A.; LINDSEY, B. D. Factors affecting the occurrence of lead and manganese in untreated drinking water from Atlantic and Gulf Coastal Plain aquifers, eastern United States—Dissolved oxygen and pH framework for evaluating risk of elevated concentrations. *Applied Geochemistry*, v. 101, n. April 2018, p. 88–102, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.017>>

BRUGGEN, B. Van Der. Nanofiltration. In: HOEK, E. ri. M. V.; TARABARA, V. V.. *Encyclopedia od membranes science and technology*. Jonh Wiley & Sons, 2013. p. 1–22.

BUENO, M. Z.; CORAL, L. A.; SENS, M. L.; LAPOLLI, F. R. Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 21, n. 3, p. 447–458, 2016.

CALISE, F.; CAPPIELLO, F. L.; VANOLI, R.; VICIDOMINI, M. Economic assessment of renewable energy systems integrating photovoltaic panels, seawater desalination and water storage. *Applied Energy*, v. 253, n. July, p. 113575, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113575>>

CÂNDIDO, G. C. *Remoção de íons manganês (Mn (II)) utilizando a microalga Chlorella vulgaris*. 2018. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

CARSTENS, D. D. S.; CUNHA, S. K.. Challenges and opportunities for the growth of solar photovoltaic energy in Brazil. *Energy Policy*, v. 125, n. October 2018, p. 396–404, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.10.063>>

CASTAÑEDA, D. M. A. *Remoção de sulfato de hidrogênio, ferro e manganês de águas de abastecimento através dos processos de dessorção gasosa, nanofiltração e oxidação com permanganato de potássio*. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CERUTTI, A.; CAMPO, G.; ZANETTI, M.; RUFFINO, B. Optimization of the water treatment process in an Italian winery: A case study. *Journal of Water Process Engineering*, v. 41, n. December 2020, p. 102013, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102013>>

CHAABENE, A. B.; ELKAROUI, M. F.; SELLAMI, A. Efficient Design of a Photovoltaic Water Pumping and Treatment System. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 6, n. 2, p. 226–232, 2013.

CHENG, L. H.; XIONG, Z. Z.; CAI, S.; LI, D. W.; XU, X. H. Aeration-manganese sand filter-ultrafiltration to remove iron and manganese from water: Oxidation effect and fouling behavior of manganese sand coated film. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, n. August, p. 101621, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101621>>

CHÉRY LEAL, M. J.; AMARAL, P. A. P.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LOBO-RECIO, M. Á.; LAPOLLI, F. R. Aquatic humic substances, iron, and manganese removal by ultrafiltration and nanofiltration membranes combined with coagulation–flocculation–sedimentation. *Desalination and Water Treatment*, v. 55, n. 6, p. 1662–1671, 2015.

CHON, K.; CHO, J. Fouling behavior of dissolved organic matter in nanofiltration membranes from a pilot-scale drinking water treatment plant: An autopsy study. *Chemical Engineering Journal*, v. 295, p. 268–277, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.057>>

CHU, K. H.; OH, B. G.; KOOK, S.; KO, J.; LIM, J.; KIM, H. K.; CHAE, K. J.; HWANG, M. H. Operational strategies for brackish water desalination plants in island regions of South Korea. *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 123540, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123540>>

CIONEK, V. M.; ALVES, G. H. Z.; TÓFOLI, R. M.; RODRIGUES-FILHO, J. L.; DIAS, R. M. Brazil in the mud again: lessons not learned from Mariana dam collapse. *Biodiversity and Conservation*, v. 28, n. 7, p. 1935–1938, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10531-019-01762-3>>

COMPANHIA BRASILEIRA DE PROJETOS E EMPREENDIMENTOS. *Plano diretor de recursos hídricos da bacia hidrográfica do Rio Paraopeba*. São Paulo: COBRAPE, 2020.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS. *Economia circular: oportunidades e desafios para a indústria brasileira*. Brasília: CNI, 2018.

CORINGA, J. do E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E. de A. O.; WEBER, O. L. dos S. Distribuição

geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica*, v. 46, n. 2, p. 161–174, 2016.

CÔRTEZ, J. G. P. *Introdução à Economia da Engenharia - Uma visão do processo de gerenciamento de ativos de engenharia*. Cengage Learning, 2012.

COSTA, E. P.; PINTO, C. C.; SOARES, A. L. C.; MELO, L. D. V.; OLIVEIRA, S. M. A. C. Evaluation of violations in water quality standards in the monitoring network of São Francisco River basin, the third largest in Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 189, n. 11, 2017.

COUTINHO DE PAULA, E. *Avaliação técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa descartadas*. 2017. 333f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: A review. *Waste Management and Research*, v. 35, n. 5, p. 456–470, 2017.

COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. Environmental and economic evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion. *Journal of Cleaner Production*, v. 194, p. 85–93, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.099>>

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J. C. L.; AMARAL, M. C. S. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes by oxidative treatment: A technical evaluation. *Water Science and Technology*, v. 76, n. 3, p. 605–622, 2017.

COUTINHO DE PAULA, E.; MARTINS, P. V.; FERREIRA, I. C. de M.; AMARAL, M. C. S. Bench and pilot scale performance assessment of recycled membrane converted from old nanofiltration membranes. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 41, n. 10, p. 1232–1244, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1526218>>

CUHORKA, J.; WALLACE, E.; MIKULÁŠEK, P. Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes. *Science of the Total Environment*, v. 720, 2020.

DANTAS, M. S. *Análise integrada do tratamento de esgotos domésticos e da qualidade das águas superficiais nas bacias do rio das Velhas e dos rios Jequitá e Pacuí - MG*. 2020. 245f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

DELGADO-TORRES, A. M.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, L.; DEL MORAL, M. J. Preliminary assessment of innovative seawater reverse osmosis (SWRO) desalination powered by a hybrid solar photovoltaic (PV) - Tidal range energy system. *Desalination*, v. 477, n. December 2019, p. 114247, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114247>>

DOW. *Reverse Osmosis Membranes: Technical Manual*, 2011. Disponível em: <<http://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/products/reverse-osmosis#/accordion/F36C1D89-9385-480A-9242-575D600E6F81>>. Acesso em: 18 jul. 2021

DOW. *Datasheet membrana osmose inversa LP-2540*, 2020.

DUPONT. IntegraPac™ Ultrafiltration Module and Skid Product Manual. 2019.

DUPONT. FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. 2020.

DURIN, B.; MARGETA, J. A bird-eye view of optimization algorithms. *Water*, v. 6, p. 1546–1561, 2014.

EGEA-CORBACHO, A.; GUTIÉRREZ RUIZ, S.; QUIROGA ALONSO, J. M. Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for its subsequent reuse: Full-scale pilot plant. *Journal of Cleaner Production*, v. 214, p. 514–523, 2019.

EKSTRÖM, S. M.; REGNELL, O.; READER, H. E.; NILSSON, P. A.; LÖFGREN, S.; KRITZBERG, E. S. Increasing concentrations of iron in surface waters as a consequence of reducing conditions in the catchment area. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, v. 121, n. 2, p. 479–493, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balço Energético Nacional 2018: Ano base 2017*. Brasília: EPE, 2018. a. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-419/BEN2018__Int.pdf>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Potencial dos Recursos Energéticos no Horizonte 2050*. Brasília: EPE, 2018. b. Disponível em: <www.mme.gov.br>

ERIKSEN, M. K.; CHRISTIANSEN, J. D.; DAUGAARD, A. E.; ASTRUP, T. F. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*, v. 96, p. 75–85, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>>

EVANGELOU, V. P. *Environmental soil and water chemistry*. John Wiley & Sons, 1998.

FARACA, G.; ASTRUP, T. Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability. *Waste Management*, v. 95, p. 388–398, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.038>>

FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C.; DIRZO, R.; FERNANDES, S.; GALETTI, P. M.; MILLAN, V. E. G.; MIELKE, C.; RAMIREZ, J. L.; NEVES, A.; ROGASS, C.; RIBEIRO, S. P.; SCARIOT, A.; SOARES-FILHO, B. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil.

Natureza e Conservação, v. 14, n. 2, p. 35–45, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ncon.2016.10.003>>

FERRÃO, A. L. L. da C.; TORMAM, M. F.; GUEDES, H. A. S. Análise da Variabilidade Anual da Qualidade da Água de uma Bacia Hidrográfica do Rio Grande do Sul, Brasil. In: CONGRESSO ABES 2017, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABES, 2017.

FERREIRA, A.; KUNH, S. S.; FAGNANI, K. C.; DE SOUZA, T. A.; TONEZER, C.; DOS SANTOS, G. R.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, n. April 2016, p. 181–191, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.102>>

FOUREAUX, A. F. S.; REIS, E. O.; LEBRON, Y.; MOREIRA, V.; SANTOS, L. V.; AMARAL, M. S.; LANGE, L. C. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, v. 212, n. May 2018, p. 171–179, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.018>>

FRANCIS, R.; GOPALAN, G. P.; SIVADAS, A. Introduction. In: FRANCIS, R. (Ed.). *Recycling of polymers: Methods, characterization and applications*. 1 ed. Wiley-VCH, 2017. p. 1–10.

FREELAND-GRAVES, J. H.; MOUSA, T. Y.; KIM, S. International variability in diet and requirements of manganese: Causes and consequences. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 38, p. 24–32, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtemb.2016.05.004>>

FUNDAÇÃO ELLEN MACARTHUR. *Towards the circular economy*. FEM, 2013. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Ellen-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2020.

FUNDAÇÃO ELLEN MACARTHUR. *Uma economia circular no Brasil: Uma abordagem exploratória inicial*. FEM, p. 1–31, 2017.

GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; LEJARAZU-LARRAÑAGA, A.; RODRÍGUEZ-SÁEZ, L.; MOLINA, S.; RANSOME, T.; GARCÍA-CALVO, E. Free chlorine exposure dose (ppm·h) and its impact on RO membranes ageing and recycling potential. *Desalination*, v. 457, n. October 2018, p. 133–143, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.030>>

GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; MOLINA, S.; RODRÍGUEZ-SÁEZ, L.; TELI, S. B.; GARCÍA-CALVO, E. Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, v. 495, p. 305–315, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.025>>

GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; TERRERO-RODRÍGUEZ, P.;

CAMPOS, E.; MOLINA-SERRANO, F.; RABADÁN, J.; ZARZO, D.; GARCÍA-CALVO, E. Validation of recycled membranes for treating brackish water at pilot scale. *Desalination*, v. 433, n. June 2017, p. 199–208, 2018.

GARCÍA-PACHECO, R.; LAWLER, W.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA-CALVO, E.; LE-CLECH, P. End-of-Life Membranes: Challenges and Opportunities. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L.; FONTANANOVA, E. (Eds.). *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. 2 ed. : Elsevier, 2017. v. 4p. 293–310.

GARCÍA-PACHECO, R.; LI, Q.; COMAS, J.; TAYLOR, R. A.; LE-CLECH, P. Novel housing designs for nanofiltration and ultrafiltration gravity-driven recycled membrane-based systems. *Science of the Total Environment*, v. 767, p. 144181, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144181>>

GARCÍA-VAQUERO, N.; LEE, E.; JIMÉNEZ CASTAÑEDA, R.; CHO, J.; LÓPEZ-RAMÍREZ, J. A. Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. *Desalination*, v. 347, p. 94–102, 2014.

GERKE, T. L.; LITTLE, B. J.; BARRY MAYNARD, J. Manganese deposition in drinking water distribution systems. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 184–193, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.054>>

GHERASIM, C. V.; MIKULÁŠEK, P. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*, v. 343, p. 67–74, 2014.

GHOSH, S. K.; AGAMUTHU, P. Circular economy: The way forward. *Waste Management and Research*, v. 36, n. 6, p. 481–482, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0734242X18778444>>

GIAGNORIO, M.; STEFFENINO, S.; MEUCCI, L.; ZANETTI, M. C.; TIRAFERRI, A. Design and performance of a nanofiltration plant for the removal of chromium aimed at the production of safe potable water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4467–4475, 2018.

GOH, P. S.; LAU, W. J.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. *Desalination*, v. 425, n. August 2017, p. 130–155, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.018>>

GOHIL, J. M.; SURESH, A. K. Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Membrane Science*, v. 541, n. March, p. 108–126, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.092>>

GONTIJO, M. L. Brumadinho: mais uma vítima da tragédia da Vale é identificada; agora são sete desaparecidos. *Portal G1*, Belo Horizonte, 10 nov. 2021. Disponível em: <<https://g1.globo.com/mg/minas-%0Agerais/noticia/2021/11/10/brumadinho-mais-uma->

vitima-da-tragedia-da-vale-e- identificada-agora-sao-sete-desaparecidos.ghtml>

GOVARDHAN, B.; FATIMA, S.; MADHUMALA, M.; SRIDHAR, S. Modification of used commercial reverse osmosis membranes to nanofiltration modules for the production of mineral-rich packaged drinking water. *Applied Water Science*, v. 10, n. 11, p. 1–17, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-020-01312-1>>

GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, 2009.

GRYGO-SZYMANKO, E.; TOBIASZ, A.; WALAS, S. Speciation analysis and fractionation of manganese: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 80, p. 112–124, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.010>>

GUIMARÃES, J. I.; SOARES, A. L. C.; PINTO, C. C.; COSTA, E. P.; MELO, L. D.; OLIVEIRA, J. C.; ALKIMIM, A. R.; CARVALHO, D. M.; SOUZA, G. A.; DANTAS, M. S.; BARROSO, G. R.; OLIVEIRA, S. C.. O impacto do rompimento de uma barragem de rejeitos de minério de ferro sobre a qualidade das águas superficiais. Estudo de caso: Bacia do rio Doce. In: XXII SÍMPOSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2017, Florianópolis. *Anais...* Florianópolis: ABRH, 2017.

GUO, W.; NGO, H. H.; LI, J. A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, v. 122, p. 27–34, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>>

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-Papers, 2006.

HADDAD, M.; BARBEAU, B. Hybrid hollow fiber nanofiltration–calcite contactor: A novel point-of-entry treatment for removal of dissolved Mn, Fe, NOM and hardness from domestic groundwater supplies. *Membranes*, v. 9, n. 7, p. 1–13, 2019.

HADDAD, M.; OHKAME, T.; BÉRUBÉ, P. R.; BARBEAU, B. Performance of thin-film composite hollow fiber nanofiltration for the removal of dissolved Mn, Fe and NOM from domestic groundwater supplies. *Water Research*, v. 145, p. 408–417, 2018.

HAMILTON, J. P. . *Secondary Iron Overload*. 2019. Disponível em: <<https://www.msmanuals.com/professional/hematology-and-oncology/iron-overload/secondary-iron-overload>>.

HATJE, V.; PEDREIRA, R. M. A.; DE REZENDE, C. E.; SCHETTINI, C. A. F.; DE SOUZA, G. C.; MARIN, D. C.; HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.

HELSEL, D. R.; HIRSCH, R. M.; RYBERG, K. R.; ARCHFIELD, S. A.; GILROY, E. J. *Statistical Methods in Water Resources*. Virginia: U.S. Geological Survey, 2020.

HERNÁNDEZ-CALLEJO, L.; GALLARDO-SAAVEDRA, S.; ALONSO-GÓMEZ, V. A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance. *Solar Energy*, v. 188, n. June, p. 426–440, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.017>>

HERNDON, E. M.; HAVIG, J. R.; SINGER, D. M.; MCCORMICK, M. L.; KUMP, L. R. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 231, p. 50–63, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.013>>

HONG, M.; CHEN, E. Y. X. Chemically recyclable polymers: A circular economy approach to sustainability. *Green Chemistry*, v. 19, n. 16, p. 3692–3706, 2017.

HONG, S. B.; KIM, J. W.; CHOI, B. S.; HONG, Y. C.; PARK, E. J.; SHIN, M. S.; KIM, B. N.; YOO, H. J.; CHO, I. H.; BHANG, S. Y.; CHO, S. C. Blood manganese levels in relation to comorbid behavioral and emotional problems in children with attention-deficit/hyperactivity disorder. *Psychiatry Research*, v. 220, n. 1–2, p. 418–425, 2014.

HOU, Q.; ZHANG, Q.; HUANG, G.; LIU, C.; ZHANG, Y. Elevated manganese concentrations in shallow groundwater of various aquifers in a rapidly urbanized delta, south China. *Science of the Total Environment*, v. 701, p. 134777, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134777>>

HUANG, H. H. The Eh-pH diagram and its advances. *Metals*, v. 6, n. 1, 2016.

HUANG, J.; ZHANG, H. Redox reactions of iron and manganese oxides in complex systems. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, v. 14, n. 5, 2020.

HUANG, Y.; ZHU, G.; ZOU, K.; TIAN, F.; PRASAD YADAV, T.; XU, H.; YANG, G.; LI, H.; QU, L. Highly efficient removal of organic pollutants from wastewater using a recyclable graphene oxide membrane intercalated with g-C₃N₄@TiO₂-nanowires. *Journal of Molecular Liquids*, v. 337, p. 116461, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116461>>

IGNATYEV, I. A.; THIELEMANS, W.; VANDER BEKE, B. Recycling of polymers: A review. *ChemSusChem*, v. 7, n. 6, p. 1–16, 2014.

IMBROGNO, A.; SCHÄFER, A. I. Micropollutants breakthrough curve phenomena in nanofiltration: Impact of operational parameters. *Separation and Purification Technology*, v. 267, n. December 2020, p. 1–13, 2021.

IMBULANA, S.; OGUMA, K.; TAKIZAWA, S. Evaluation of groundwater quality and reverse osmosis water treatment plants in the endemic areas of Chronic Kidney Disease of Unknown Etiology (CKDu) in Sri Lanka. *Science of the Total Environment*, v. 140716, 2020.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Informativo diário dos parâmetros de qualidade das águas nos locais monitorados ao longo do Rio Paraopeba, após o desastre na*

barragem B1 no complexo da Mina Córrego Feijão da Mineradora Vale/SA no município de Brumadinho – Minas Gerais. Instituto Mineiro de Gestão das águas. Belo Horizonte: IGAM, v. 23, 2019. Disponível em: <http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/2019/DESASTRE_BARRAGEM_B1/informativos_qualidade_agua/Informativo_Especial__Serie_Histórica_2000_a_2018_140219.pdf>

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Avaliação da qualidade da água e caracterização de sedimentos do rio paraopeba*. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. v. 18. Belo Horizonte: IGAM, 2020. a.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Boletim Informativo ao cidadão: Qualidade da Água no Rio Paraopeba. Edição especial do período chuvoso*. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Belo Horizonte: IGAM, 2020. b.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Avaliação da qualidade das águas superficiais do rio Paraopeba - Informativo nº 61*. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Belo Horizonte: IGAM, 2021.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Informativo Especial: Avaliação da série histórica entre 2000 e 2018*. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Belo Horizonte: IGAM, 2019.

ISLAM, M. A.; MORTON, D. W.; JOHNSON, B. B.; MAINALI, B.; ANGOVE, M. J. Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 26, n. October, p. 264–280, 2018.

ISMAIL, A. F.; PADAKI, M.; HILAL, N.; MATSUURA, T.; LAU, W. J. Thin film composite membrane - Recent development and future potential. *Desalination*, v. 356, p. 140–148, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.042>>

IYARE, P. U. The effects of manganese exposure from drinking water on school-age children: A systematic review. *NeuroToxicology*, v. 73, n. February, p. 1–7, 2019.

JIANG, S.; LI, Y.; LADEWIG, B. P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the Total Environment*, v. 595, p. 567–583, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.235>>

JONES, E.; QADIR, M.; VAN VLIET, M. T. H.; SMAKHTIN, V.; KANG, S. mu. The state of desalination and brine production: A global outlook. *Science of the Total Environment*, v. 657, p. 1343–1356, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>>

JUSOH, A. Bin; CHENG, W. H.; LOW, W. M.; NORA'AINI, A.; MEGAT MOHD NOOR, M. J. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination*, v. 182, n. 1–3, p. 347–353, 2005.

KASIM, N.; MOHAMMAD, A. W.; ABDULLAH, S. R. S. Performance of membrane filtration in the removal of iron and manganese from Malaysia's groundwater. *Membrane Water Treatment*, v. 7, n. 4, p. 227–296, 2016.

KASIM, N.; MOHAMMAD, A. W.; ABDULLAH, S. R. S. Iron and manganese removal by nanofiltration and ultrafiltration membranes: Influence of pH adjustment. *Malaysian Journal of Analytical Science*, v. 21, n. 1, p. 149–158, 2017.

KAVITHA, J.; RAJALAKSHMI, M.; PHANI, A. R.; PADAKI, M. Pretreatment processes for seawater reverse osmosis desalination systems - A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, n. August, p. 100926, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100926>>

KAYA, C.; SERT, G.; KABAY, N.; ARDA, M.; YÜKSEL, M.; EGEMEN, Ö. Pre-treatment with nanofiltration (NF) in seawater desalination - Preliminary integrated membrane tests in Urla, Turkey. *Desalination*, v. 369, p. 10–17, 2015.

KHALESS, K.; ACHIOU, B.; BOULIF, R.; BENHIDA, R. Recycling of spent reverse osmosis membranes for the second use in clarification of wet-process phosphoric acid. *Minerals*, v. 637, p. 2-10, 2021.

KOŠUTIĆ, K.; NOVAK, I.; SIPOS, L.; KUNST, B. Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. *Separation and Purification Technology*, v. 37, n. 3, p. 177–185, 2004.

KOUZOUR, S.; EL AZHER, N.; GOURICH, B.; GROS, F.; VIAL, C.; STIRIBA, Y. Removal of manganese (II) from drinking water by aeration process using an airlift reactor. *Journal of Water Process Engineering*, v. 16, p. 233–239, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.010>>

KUCERA, J. *Reverse Osmosis: Industrial applications and processes*. 2 ed. Scrivener Publishing LLC, John Wiley & Sons. 2010

KUCERA, J. Introduction to Desalination. In: KUCERA, J. (Ed.). *Desalination*. 2 ed. Scrivener Publishing LLC, 2019. p. 1–49.

KULKARNI, G. S. Introduction to Polymer and Their Recycling Techniques. In: THOMAS, S.; KANNY, K.; THOMAS, M. G.; RANE, A. V.; ABITHA, V. K. (Eds.). *Recycling of Polyurethane Foams*. Elsevier Inc., 2018. p. 1–16.

KULLAR, S. S.; SHAO, K.; SURETTE, C.; FOUCHER, D.; MERGLER, D.; CORMIER, P.; BELLINGER, D. C.; BARBEAU, B.; SAUVÉ, S.; BOUCHARD, M. F. A benchmark concentration analysis for manganese in drinking water and IQ deficits in children. *Environment International*, v. 130, n. May, p. 104889, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.083>>

KUSHNER, J.; PORTER, J. P.; OLIVIERI, N. F. Secondary iron overload. *Hematology*, v. 2001, n. 1, p. 47–61, 2001.

LABARCA, F.; BÓRQUEZ, R. Comparative study of nanofiltration and ion exchange for nitrate reduction in the presence of chloride and iron in groundwater. *Science of the Total Environment*, v. 723, 2020.

LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA-PACHECO, R.; MOLINA, S.; RODRÍGUEZ-SÁEZ, L.; RABADÁN, J.; GARCÍA-CALVO, E. Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination. *Desalination*, v. 393, p. 16–30, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.002>>

LAWLER, W.; ALVAREZ-GAITAN, J.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 357, p. 45–54, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.013>>

LAWLER, W.; ANTONY, A.; CRAN, M.; DUKE, M.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Production and characterisation of UF membranes by chemical conversion of used RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 447, p. 203–211, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.015>>

LAWLER, W.; BRADFORD-HARTKE, Z.; CRAN, M. J.; DUKE, M.; LESLIE, G.; LADEWIG, B. P.; LE-CLECH, P. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 299, p. 103–112, 2012.

LAWLER, W.; WIJAYA, T.; ANTONY, A.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Reuse of Reverse Osmosis Desalination Membranes. In: *World Congress/Perth Convention and Exhibition Centre (PCEC), Perth, Western Australia September 4-9, 2011*, p. 9, 2011. Disponível em: <<http://desalination.edu.au/wp-content/uploads/2011/09/Reuse-of-Reverse-Osmosis-Desalination-Membranes.pdf>>

LEE, K. P.; ARNOT, T. C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, v. 370, n. 1–2, p. 1–22, 2011.

LEE, Y.; KIM, S.; SHIN, J.; RHO, H.; LEE, Y.; MI, Y. Fouling behavior of marine organic matter in reverse osmosis membranes of a real-scale seawater desalination plant in South Korea. *Desalination*, v. 485, n. December 2019, 2020.

LEJARAZU-LARRAÑAGA, A.; MOLINA, S.; ORTIZ, J. M.; NAVARRO, R.; GARCÍA-CALVO, E. Circular economy in membrane technology: Using end-of-life reverse osmosis modules for preparation of recycled anion exchange membranes and validation in electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v. 593, n. July 2019, p. 117423, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117423>>

LEMO, G. M. dos R.; FAGUNDES, L. D. A.; PAULA, E. C. De; AMARAL, M. C. S.

Tratamento de esgoto secundário com membrana reciclada para produção de água de reúso. In: XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS TRATAMENTO 2019, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu

LI, G.; HAO, H.; ZHUANG, Y.; WANG, Z.; SHI, B. Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation. *Water Research*, v. 156, p. 287–296, 2019. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.027>>

LI, G.; MA, X.; CHEN, R.; YU, Y.; TAO, H.; SHI, B. Field studies of manganese deposition and release in drinking water distribution systems: Insight into deposit control. *Water Research*, v. 163, 2019. b.

LI, Q.; XIE, L.; JIANG, Y.; FORTNER, J. D.; YU, K.; LIAO, P.; LIU, C. Formation and stability of NOM-Mn(III) colloids in aquatic environments. *Water Research*, v. 149, p. 190–201, 2019. c. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.094>>

LI, S.; CAI, Y. H.; SCHÄFER, A. I.; RICHARDS, B. S. Renewable energy powered membrane technology: A review of the reliability of photovoltaic-powered membrane system components for brackish water desalination. *Applied Energy*, v. 253, n. July, p. 113524, 2019. d. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113524>>

LIMA, M. A.; MENDES, L. F. R.; MOTHE, G. A.; LINHARES, F. G.; CASTRO, M. P. P.; SILVA, M. G.; SHEL, M. S. Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. *Environmental Development*, v. 33, n. December 2019, p. 100504, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envdev.2020.100504>>

LIN, T. F.; JEGATHEESAN, V.; SHU, L.; RENE, E. R. Challenges in Environmental Science/Engineering and Emerging Sustainable Practices for Future Water Conservation. *Chemosphere*, v. 238, p. 2019–2021, 2020.

LOPES, F. A.; LANA, C. E.; CASTRO, P. de T. A. Sedimentologia e geocronologia aplicadas à investigação da influência da mineração de ferro no assoreamento de afluentes do rio Paraopeba, oeste do Quadrilátero Ferrífero, MG, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, v. 42, p. 149–158, 2019.

LOUIE, J. S.; PINNAU, I.; REINHARD, M. Effects of surface coating process conditions on the water permeation and salt rejection properties of composite polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, . 367, n. 1–2, p. 249–255, 2011.

LUÍS, A. T.; TEIXEIRA, P.; ALMEIDA, S. F. P.; MATOS, J. X.; SILVA, E. F. Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4312–4325, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.052>>

LYNCH, S. F. L.; BATTY, L. C.; BYRNE, P. Environmental risk of metal mining contaminated river bank sediment at redox-transitional zones. *Minerals*, v. 4, n. 1, p. 52–73, 2014.

MADAENI, S. S.; SAMIEIRAD, S. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater. *Desalination*, v. 257, n. 1–3, p. 80–86, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.002>>

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 7 ed ed. London: CRC Press, 2000.

MARSIDI, N.; ABU HASAN, H.; SHEIKH ABDULLAH, S. R. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, n. January, p. 1–12, 2018.

MARYAM, B.; BUSCIO, V.; ODABASI, S. U.; BUYUKGUNGOR, H. A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes. *Environmental Technology and Innovation*, v. 18, p. 100641, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100641>>

MASON, R. P. *Trace Metals in Aquatic Systems*. Willey-Blackwell, 2013.

MATIN, A.; KHAN, Z.; ZAIDI, S. M. J.; BOYCE, M. C. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention. *Desalination*, v. 281, n. 1, p. 1–16, 2011.

MATIN, A.; LAOUI, T.; FALATH, W.; FAROOQUE, M. Fouling control in reverse osmosis for water desalination & reuse: Current practices & emerging environment-friendly technologies. *Science of the Total Environment*, v. 765, p. 142721, 2021. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142721>>

MAXIMILA, R. P. Remoção de ferro e manganês por nanofiltração: Comparativo dos custos de implantação com sistema convencional. 2016. 84 f. Trabalho de diplomação (Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MELLO, K. De; TANIWAKI, R. H.; PAULA, F. R. De; VALENTE, R. A.; RANDHIR, T. O.; MACEDO, D. R.; LEAL, C. G.; RODRIGUES, C. B.; HUGHES, R. M. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 270, n. March, p. 110879, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110879>>

MENDONÇA, D. E.; CARVALHO, P. C. M.; PRAÇA, P. P.; PINHEIRO NETO, J. S.; RIFFEL, D. B. Photovoltaic Powered Reverse Osmosis Plant for Brackish Water without Batteries with Self Acting Pressure Valve and MPPT. *Journal of Energy and Power Engineering*, v. 11, n. 3, 2017.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; VERAS, L. R. V.; SUBTIL, E. L.; RODRIGUES, R.; LI,

T.; LANDENBERGER, K. R. Enhancing spiral-wound ultrafiltration performance for direct drinking water treatment through operational procedures improvement: A feasible option for the Sao Paulo Metropolitan Region. *Desalination*, v. 307, p. 68–75, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.006>>

MINAS GERAIS. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*. Conselho de Política Ambiental: Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <<http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>>

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Protocolo Clínico e Diretrizes Terapêuticas: Sobrecarga de ferro*. Ministério da Saúde. Brasília: MS 2013. Disponível em: <<https://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2014/abril/02/pcdt-sobrecarga-de-ferro-livro-2013.pdf>>

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Programa Água Doce em números*. Ministério de Meio ambiente. MMA, 2019. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/programa-agua-doce>>.

MOHAMEDOU, E. O.; PENATE SUAREZ, D. B.; VINCE, F.; JAOUEN, P.; PONTIE, M. New lives for old reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, v. 253, n. 1–3, p. 62–70, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.032>>

MOHAMMAD, A. W.; TEOW, Y. H.; ANG, W. L.; CHUNG, Y. T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, v. 356, p. 226–254, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043>>

MOITRA, S.; GHOSH, J.; FIRDOUS, J.; BANDYOPADHYAY, A.; MONDAL, M.; BISWAS, J. K.; SAHU, S.; BHATTACHARYYA, S.; MOITRA, S. Exposure to heavy metals alters the surface topology of alveolar macrophages and induces respiratory dysfunction among Indian metal arc-welders. *Toxicology and Industrial Health*, v. 34, n. 12, p. 908–921, 2018.

MOLINA, S.; GARCÍA-PACHECO, R.; RODRIGUÉZ-SÁEZ, L.; GARCÍA-CALVO, E.; POZUELO, E. C.; MARTÍNEZ, D. Z.; CAMPA, J. G.; GONZÁLEZ, J. de A. Transformation of end-of-life RO membrane into recycled NF and UF membranes, surface characterization. In: INTERNATIONAL DESALINATION ASSOCIATION WORD CONGRESS ON DESALINATION AND WATER REUSE, 2016, San Diego. *Anais...* San Diego, IDA, 2015, p. 1–18.

MOLINA, S.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; RODRÍGUEZ-SÁEZ, L.; GARCÍA-PACHECO, R.; DE LA CAMPA, J. G.; GARCÍA-CALVO, E. Effect of sodium hypochlorite exposure on polysulfone recycled UF membranes and their surface characterization. *Polymer Degradation and Stability*, v. 150, n. January, p. 46–56, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.012>>

MONNOT, M.; CARVAJAL, G. D. M.; LABORIE, S.; CABASSUD, C.; LEBRUN, R. Integrated approach in eco-design strategy for small RO desalination plants powered by photovoltaic energy. *Desalination*, v. 435, n. May 2017, p. 246–258, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.015>>

MONNOT, M.; NGUYÊN, H. T. K.; LABORIE, S.; CABASSUD, C. Seawater reverse osmosis desalination plant at community-scale: Role of an innovative pretreatment on process performances and intensification. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 113, p. 42–55, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.020>>

MORADI, M. R.; PIHLAJAMÄKI, A.; HESAMPOUR, M.; AHLGREN, J.; MÄNTTÄRI, M. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition. *Journal of Membrane Science*, v. 584, n. May, p. 300–308, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.060>>

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; DE PAULA, E. C.; SANTOS, L. V. de S.; AMARAL, M. C. S. Recycled reverse osmosis membrane combined with pre-oxidation for improved arsenic removal from high turbidity waters and retrofit of conventional drinking water treatment process. *Journal of Cleaner Production*, v. 312, n. January, 2021. a.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. de S.; AMARAL, M. C. S. Dead-end ultrafiltration as a cost-effective strategy for improving arsenic removal from high turbidity waters in conventional drinking water facilities. *Chemical Engineering Journal*, v. 417, n. November 2020, 2021. b.

MORÓN-LÓPEZ, J.; NIETO-REYES, L.; AGUADO, S.; EL-SHEHAWY, R.; MOLINA, S. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes for membrane biofilms reactors (MBfRs). Effect of chlorination on the membrane surface and gas permeability. *Chemosphere*, v. 231, p. 103–112, 2019. a.

MORÓN-LÓPEZ, J.; NIETO-REYES, L.; SENÁN-SALINAS, J.; MOLINA, S.; EL-SHEHAWY, R. Recycled desalination membranes as a support material for biofilm development: A new approach for microcystin removal during water treatment. *Science of the Total Environment*, v. 647, p. 785–793, 2019. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.435>>

MORUZZI, R.; REALI, M. Oxidação E Remoção De Ferro E Manganês Em Águas Para Fins De Abastecimento Público Ou Industrial– Uma Abordagem Geral. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, n. 1, p. Páginas 29-43, 2012.

MUNARI, A. D.; SCHÄFER, A. I. Impact of speciation on removal of manganese and organic matter by nanofiltration. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, v. 59, n. 2–3, p. 152–163, 2010.

NASCIMENTO, R. L. *Energia solar no Brasil: situação e perspectivas*. Brasília: Câmara dos

Deputados, 2017.

NATH, K.; DAVE, H. K.; PATEL, T. M. Revisiting the recent applications of nanofiltration in food processing industries: Progress and prognosis. *Trends in Food Science and Technology*, v. 73, n. December 2016, p. 12–24, 2018.

NORMANDO, D.; TJÄDERHANE, L.; QUINTÃO, C. C. A. A escolha do teste estatístico - um tutorial em forma de apresentação em PowerPoint*. *Dental Press Journal of Orthodontics*, v. 15, n. 1, p. 101–106, 2010.

OKAMPO, E. J.; NWULU, N. Optimisation of renewable energy powered reverse osmosis desalination systems: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 140, n. September 2019, p. 110712, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110712>>

OLIVEIRA, C. P. M.; VIANA, M. M.; SILVA, G. R.; FRADE LIMA, L. S.; COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M. C. S. Potential use of green TiO₂ and recycled membrane in a photocatalytic membrane reactor for oil refinery wastewater polishing. *Journal of Cleaner Production*, v. 257, p. 120526, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120526>>

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *UNICEF: mulheres e meninas do mundo gastam 200 milhões de horas por dia coletando água*. ONU, 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/unicef-mulheres-e-meninas-do-mundo-gastam-200-milhoes-de-horas-por-dia-coletando-agua/>>. Acesso em: 01 abril 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *Em dia mundial, ONU pede acesso universal a serviços de água e saneamento*. ONU, 2019.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. *Guidelines for drinking-water quality*. 4ed. OMS, 2017.

OULHOTE, Y.; MERGLER, D.; BARBEAU, B.; BELLINGER, D. C.; BOUFFARD, T.; BRODEUR, M. È.; SAINT-AMOUR, D.; LEGRAND, M.; SAUVÉ, S.; BOUCHARD, M. F. Neurobehavioral function in school-age children exposed to manganese in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, v. 122, n. 12, p. 1343–1350, 2014.

OWUSU-AGYEMAN, I.; SHEN, J.; SCHÄFER, A. I. Renewable energy powered membrane technology: Impact of pH and ionic strength on fluoride and natural organic matter removal. *Science of the Total Environment*, v. 621, p. 138–147, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.111>>

PADOVANI, R. M.; AMAYA-FARFÁN, J.; COLUGNATI, F. A. B.; DOMENE, S. M. Á. Dietary reference intakes: Application of tables in nutritional studies. *Revista de Nutrição*, v. 19, n. 6, p. 741–760, 2006.

PAN, F.; LIU, H.; GUO, Z.; CAI, Y.; FU, Y.; WU, J.; WANG, B.; GAO, A. Metal/metalloid and phosphorus characteristics in porewater associated with manganese geochemistry: A case study in the Jiulong River Estuary, China. *Environmental Pollution*, v. 255, p. 113134, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113134>>

PAULA, R. S.; MESQUITA, D. C. De; DANTAS, J. C. M.; GUERRA, K. J. Caracterização hidroquímica e isotópica das águas, na porção sudoeste do Quadrilátero Ferrífero no município de Congonhas-MG, e sua correlação com a localização em cota das unidades aquíferas deste sistema. *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 1, p. 140–153, 2018.

PÉDROT, M.; BOUDEC, A. Le; DAVRANCHE, M.; DIA, A.; HENIN, O. How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 359, n. 1, p. 75–85, 2011.

PIRES, V. G. R.; LIMA, D. R. S.; AQUINO, S. F.; LIBÂNIO, M. Evaluating arsenic and manganese removal from water by chlorine oxidation followed by clarification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 2, p. 409–419, 2015.

PONTIÉ, M. Old RO membranes: solutions for reuse. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 6, p. 1492–1498, 2014.

PONTIÉ, M.; AWAD, S.; TAZEROUT, M.; CHAOUACHI, O.; CHAOUACHI, B. Recycling and energy recovery solutions of end-of-life reverse osmosis (RO) membrane materials: A sustainable approach. *Desalination*, v. 423, n. January, p. 30–40, 2017.

PRABAKARAN, K.; ESWARAMOORTHY, S.; NAGARAJAN, R.; ANANDKUMAR, A.; FRANCO, F. M. Geochemical behaviour and risk assessment of trace elements in a tropical river, Northwest Borneo. *Chemosphere*, v. 252, p. 126430, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126430>>

QASIM, M.; BADRELZAMAN, M.; DARWISH, N. N.; DARWISH, N. A.; HILAL, N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, v. 459, n. December 2018, p. 59–104, 2019.

RAHMAN, M. A.; HASHEM, M. A. Arsenic, iron and chloride in drinking water at primary school, Satkhira, Bangladesh. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 109, n. December 2017, p. 49–58, 2019.

RAHMAN, S. M.; KIPPLER, M.; TOFAIL, F.; BÖLTE, S.; HAMADANI, J. D.; VAHTER, M. Manganese in drinking water and cognitive abilities and behavior at 10 years of age: A prospective cohort study. *Environmental Health Perspectives*, v. 125, n. 5, p. 1–8, 2017.

RATIÉ, G.; VANTELON, D.; LOTFI KALAHROODI, E.; BIHANNIC, I.; PIERSON-WICKMANN, A. C.; DAVRANCHE, M. Iron speciation at the riverbank surface in wetland and potential impact on the mobility of trace metals. *Science of the Total Environment*, v. 651, p. 443–455, 2019.

RAVAL, H. D.; CHAUHAN, V. R.; RAVAL, A. H.; MISHRA, S. Rejuvenation of discarded RO membrane for new applications. *Desalination and Water Treatment*, v. 48, n. 1–3, p. 349–359, 2012.

REN, H.; LIU, H.; QU, J.; BERG, M.; QI, W.; XU, W. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere*, v. 78, n. 4, p. 360–367, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.018>>

RICCI, B. C.; FERREIRA, C. D.; MARQUES, L. S.; MARTINS, S. S.; REIS, B. G.; AMARAL, M. C. S. Assessment of the chemical stability of nanofiltration and reverse osmosis membranes employed in treatment of acid gold mining effluent. *Separation and Purification Technology*, v. 174, p. 301–311, 2017.

ROTTA, L. H. S.; ALCÂNTARA, E.; PARK, E.; NEGRI, R. G.; LIN, Y. N.; BERNARDO, N.; MENDES, T. S. G.; SOUZA FILHO, C. R. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 90, n. March, p. 102119, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jag.2020.102119>>

RUBIA, Á. de La; RODRÍGUEZ, M.; LEÓN, V. M.; PRATS, D. Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water. *Water Research*, v. 42, n. 3, p. 714–722, 2008.

SALVADOR, G. N.; LEAL, C. G.; BREJÃO, G. L.; PESSALI, T. C.; ALVES, C. B. M.; ROSA, G. R.; LIGEIRO, R.; MONTAG, L. F. de A. Mining activity in Brazil and negligence in action. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 18, n. 2, p. 139–144, 2020.

SAMANEZ, C. . P. *Engenharia Econômica*. 1. ed. Pearson, 2009. Ano 2009.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, n. June 2016, p. 590–601, 2017.

SANTOS, O. S. H.; AVELLAR, F. C.; ALVES, M.; TRINDADE, R. C.; MENEZES, M. B.; FERREIRA, M. C.; FRANÇA, G. S.; CORDEIRO, J.; SOBREIRA, F. G.; YOSHIDA, I. M.; MOURA, P. M.; BAPTISTA, M. B.; SCOTTI, M. R. Understanding the Environmental Impact of a Mine Dam Rupture in Brazil: Prospects for Remediation. *Journal of Environmental Quality*, v. 48, n. 2, p. 439–449, 2019.

SAQIB, J.; ALJUNDI, I. H. Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 11, p. 68–87, 2016.

SAUVÉ, S.; BERNARD, S.; SLOAN, P. Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. *Environmental Development*, v. 17, n. September, p. 48–56, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.envdev.2015.09.002>>

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 15 ed. Mc Graw Hill, 2003.

SCHÄFER, A. I.; HUGHES, G.; RICHARDS, B. S. Renewable energy powered membrane technology: A leapfrog approach to rural water treatment in developing countries?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 542–556, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.164>>

SCHÄFER, A. I.; SHEN, J.; RICHARDS, B. S. Renewable energy-powered membrane technology in Tanzanian communities. *npj Clean Water*, v. 1, n. 1, p. 1–10, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41545-018-0026-6>>

SCHUMANN, P.; ORDÓÑEZ ANDRADE, J. A.; JEKEL, M.; RUHL, A. S. Packing granular activated carbon into a submerged gravity-driven flat sheet membrane module for decentralized water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, n. June, p. 101517, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101517>>

SEGURA, F. R.; NUNES, E. A.; PANIZ, F. P.; PAULELLI, A. C. C.; RODRIGUES, G. B.; BRAGA, G. Ú. L.; DOS REIS PEDREIRA FILHO, W.; BARBOSA, F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F. F.; BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, v. 218, p. 813–825, 2016.

SEIDEL, A.; WAYPA, J. J.; ELIMELECH, M. Role of charge (Donnan) exclusion in removal of arsenic from water by a negatively charged porous nanofiltration membrane. *Environmental Engineering Science*, v. 18, n. 2, p. 105–113, 2001.

SENÁN-SALINAS, J.; BLANCO, A.; GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA-CALVO, E. Prospective Life Cycle Assessment and economic analysis of direct recycling of end-of-life reverse osmosis membranes based on Geographic Information Systems. *Journal of Cleaner Production*, v. 282, 2021.

SENÁN-SALINAS, J.; GARCÍA-PACHECO, R.; LANDABURU-AGUIRRE, J.; GARCÍA-CALVO, E. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes: Comparative LCA and cost-effectiveness analysis at pilot scale. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 150, n. July, p. 104423, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104423>>

SERV-A-PURE. *Nanofiltration*. 2021. Disponível em: <https://www.servapure.com/Filmtec-Nanofiltration-Membranes_c_5778.html>. Acesso em: 3 jun. 2021.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). *Monitoramento Especial da Bacia Do Rio Paraopeba - Relatório 01: Monitoramento Hidrológico e sedimentométrico*. Belo Horizonte: CPRM, 2019.

SETHI, B. Methods of Recycling. In: FRANCIS, R. (Ed.). *Recycling of polymers: Methods*,

characterization and applications. 1 st ed. Wiley-VCH, 2017. p. 55–114.

SHAO, W.; LIU, J.; ZHU, M.; WENG, B.; WANG, N.; HUANG, H.; YU, Y.; YAN, D.; JIANG, S. Evaluation of a photovoltaic water-supply scheme for the surface water system in Xiamen, China. *Applied Energy*, v. 230, n. December 2017, p. 357–373, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.08.067>>

SHEN, J.; MKONGO, G.; ABBT-BRAUN, G.; CEPPI, S. L.; RICHARDS, B. S.; SCHÄFER, A. I. Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. *Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 349–361, 2015.

SILVA, W. F. Da; SANTOS, I. F. S. Dos; BOTAN, M. C. C. de O.; MONI SILVA, A. P.; BARROS, R. M. Reverse osmosis desalination plants in Brazil: A cost analysis using three different energy sources. *Sustainable Cities and Society*, v. 43, n. April, p. 134–143, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.08.030>>

SILVA, G. D. P.; SHARQAWY, M. H. Techno-economic analysis of low impact solar brackish water desalination system in the Brazilian Semiarid region. *Journal of Cleaner Production*, v. 248, p. 119255, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119255>>

SIM, L. N.; CHONG, T. H.; TAHERI, A. H.; SIM, S. T. V.; LAI, L.; KRANTZ, W. B.; FANE, A. G. A review of fouling indices and monitoring techniques for reverse osmosis. *Desalination*, v. 434, n. December 2017, p. 169–188, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.009>>

SIQUEIRA, E. M. de A.; ALMEIDA, S. G. De; ARRUDA, S. Papel adverso do ferro no organismo. *Comunicação em Ciência da Saúde*, v. 17, n. 3, p. 229–236, 2006.

STAHEL, W. R. Circular economy. *Nature*, v. 531, n. 1, p. 435–438, 2016.

STERLITECH. *Sterlitech*. 2021. Disponível em: <<https://www.sterlitech.com/ultrafiltration-uf-1812-elements.html>>. Acesso em: 3 jun. 2021.

SU, C. K.; CHEN, Y. T.; SUN, Y. C. Speciation of trace iron in environmental water using 3D-printed minicolumns coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 146, n. February, p. 835–841, 2019.

SU, X.; SONG, Y.; LI, T.; GAO, C. Effect of feed water characteristics on nanofiltration separating performance for brackish water treatment in the Huanghuai region of China. *Journal of Water Process Engineering*, v. 19, n. July, p. 147–155, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.021>>

SUN, J.; WEI, L.; YIN, R.; JIANG, F.; SHANG, C. Microbial iron reduction enhances in-situ control of biogenic hydrogen sulfide by FeOOH granules in sediments of polluted urban waters. *Water Research*, v. 171, 2020.

SUPERVILLE, P. J.; IVANOVSKY, A.; BHURTUN, P.; PRYGIEL, J.; BILLON, G. Diel cycles of reduced manganese and their seasonal variability in the Marque River (northern France). *Science of the Total Environment*, v. 624, p. 918–925, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.189>>

TANG, C. Y.; CHONG, T. H.; FANE, A. G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, n. 1–2, p. 126–143, 2011.

TANG, X.; WANG, J.; ZHANG, H.; YU, M.; GUO, Y.; LI, G.; LIANG, H. Respective role of iron and manganese in direct ultrafiltration: from membrane fouling to flux improvements. *Separation and Purification Technology*, v. 259, n. October 2020, p. 118174, 2021. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118174>>

TANG, X.; XIE, B.; CHEN, R.; WANG, J.; HUANG, K.; ZHU, X.; LI, G.; LIANG, H. Gravity-driven membrane filtration treating manganese-contaminated surface water: Flux stabilization and removal performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 397, n. February, 2020.

TANG, X.; ZHU, X.; HUANG, K.; WANG, J.; GUO, Y.; XIE, B.; LI, G.; LIANG, H. Can ultrafiltration singly treat the iron- and manganese-containing groundwater?. *Journal of Hazardous Materials*, v. 409, n. September 2020, p. 124983, 2021. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124983>>

TATEOKA, M. S. S.; SCHÖNTAG, J. M.; PETRUS, J. C. C.; SENS, M. L. Removal of carbamates in drinking water by nanofiltration in tangencial flow. *Acta Scientiarum - Technology*, v. 40, 2018.

TAYLOR, K. G.; KONHAUSER, K. O. In earth surface systems: A major player in chemical and biological processes. *Elements*, v. 7, n. 2, p. 83–88, 2011.

TEIXEIRA, L. A. C.; QUEIROZ, J. P. L.; MARQUEZ-SARMIENTO, C. Oxidative Precipitation of Manganese from Dilute Waters. *Mine Water and the Environment*, v. 36, n. 3, p. 452–456, 2017.

TEMNERUD, J.; HYTTEBORN, J. K.; FUTTER, M. N.; KÖHLER, S. J. Evaluating common drivers for color, iron and organic carbon in Swedish watercourses. *Ambio*, v. 43, n. 1, p. 30–44, 2014.

TERAMOTO, E. H.; GEMEINER, H.; ZANATTA, M. B. T.; MENEGÁRIO, A. A.; CHANG, H. K. Metal speciation of the Paraopeba river after the Brumadinho dam failure. *Science of the Total Environment*, v. 757, p. 143917, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143917>>

THOMPSON, F.; DE OLIVEIRA, B. C.; CORDEIRO, M. C.; MASI, B. P.; RANGEL, T. P.; PAZ, P.; FREITAS, T.; LOPES, G.; SILVA, B. S.; S. CABRAL, A.; SOARES, M.; LACERDA, D.; DOS SANTOS VERGILIO, C.; LOPES-FERREIRA, M.; LIMA, C.;

THOMPSON, C.; DE REZENDE, C. E. Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. *Science of the Total Environment*, v. 705, p. 135914, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135914>>

TOBIASON, J. E.; BAZILIO, A.; GOODWILL, J.; MAI, X.; NGUYEN, C. Manganese Removal from Drinking Water Sources. *Current Pollution Reports*, v. 2, n. 3, p. 168–177, 2016.

TRINDADE, A. L. C.; ALMEIDA, K. C. de B.; BARBOSA, P. E.; OLIVEIRA, S. M. A. C. Tendências temporais e espaciais da qualidade das águas superficiais da sub-bacia do rio das velhas, estado de minas gerais. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, n. 1, p. 13–24, 2017.

US WATER SYSTEMS. *Fluid-O-Tech 3 Gpm brass rotary vane pump*. 2021. Disponível em: <<https://www.uswatersystems.com/fluid-o-tech-5-3-gpm-brass-rotary-vane-pump-207664.html>>. Acesso em: 3 de jun. 2021.

VALENTI, V. E.; GARNER, D. M. Cardiovascular risks in subjects exposed to the Brumadinho dam collapse, Minas Gerais, Brazil. *Clinics (Sao Paulo, Brazil)*, v. 74, p. e1301, 2019.

VERBEKE, R.; GÓMEZ, V.; KOSCHINE, T.; EYLEY, S.; SZYMCZYK, A.; DICKMANN, M.; STIMPEL-LINDNER, T.; EGGER, W.; THIELEMANS, W. Real-scale chlorination at pH4 of BW30 TFC membranes and their physicochemical characterization. *Journal of Membrane Science*, v. 551, p. 123–135, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.019>>

VERBEKE, R.; GÓMEZ, V.; VANKELECOM, I. F. J. Chlorine resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes. *Progress in Polymer Science*, v. 72, p. 1–15, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>>

VILLALVA, M. G. *Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações*. 2 ed. São Paulo: Érica, 2015.

VON SPERLING, M.; VERBYLA, M. E.; OLIVEIRA, S. M. A. C. *Assessment of Treatment Plant Performance and Water Quality Data: A Guide for Students, Researchers and Practitioners*. IWA, 2020.

VOUTCHKOV, N. Energy use for membrane seawater desalination – current status and trends. *Desalination*, v. 431, n. October 2017, p. 2–14, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.033>>

WADEKAR, S. S.; HAYES, T.; LOKARE, O. R.; MITTAL, D.; VIDIC, R. D. Laboratory and Pilot-Scale Nanofiltration Treatment of Abandoned Mine Drainage for the Recovery of Products Suitable for Industrial Reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 25, p. 7355–7364, 2017.

WAFI, M. K.; HUSSAIN, N.; EL-SHARIEF ABDALLA, O.; AL-FAR, M. D.; AL-HAJAJ, N.

A.; ALZONNIKAH, K. F. Nanofiltration as a cost-saving desalination process. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 7, 2019.

WALSCHOT, M.; LUIS, P.; LIÉGEOIS, M. The challenges of reverse osmosis desalination: solutions in Jordan. *Water International*, v. 45, n. 2, p. 112–124, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02508060.2020.1721191>>

WEINER, E. R. *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*. CRC Press, 2008.

YANG, F.; SHI, B.; GU, J.; WANG, D.; YANG, M. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system. *Water Research*, v. 46, n. 16, p. 5423–5433, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.031>>

YIN, Z.; JIANG, H.; LEE, E. S. Y.; NI, M.; ERIKSON, K. M.; MILATOVIC, D.; BOWMAN, A. B.; ASCHNER, M. Ferroportin is a manganese-responsive protein that decreases manganese cytotoxicity and accumulation. *Journal of Neurochemistry*, v. 112, n. 5, p. 1190–1198, 2010.

ZAW, M.; CHISWELL, B. Speciation of iron and manganese in dam water particles using electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). *Talanta*, v. 42, n. 1, p. 27–40, 1995.

ZHANG, J.; NORTHCOTT, K.; DUKE, M.; SCALES, P.; GRAY, S. R. Influence of pre-treatment combinations on RO membrane fouling. *Desalination*, v. 393, p. 120–126, 2016.

ZHANG, S.; TIAN, Y.; GUO, Y.; SHAN, J.; LIU, R. Manganese release from corrosion products of cast iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of water temperature, pH, alkalinity, SO₄²⁻ concentration and disinfectants. *Chemosphere*, v. 262, p. 127904, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127904>>

ZHAO, X.; WANG, X.; LIU, B.; XIE, G.; XING, D. Characterization of manganese oxidation by *Brevibacillus* at different ecological conditions. *Chemosphere*, v. 205, p. 553–558, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.130>>

ZHUANG, Y.; HAN, B.; CHEN, R.; SHI, B. Structural transformation and potential toxicity of iron-based deposits in drinking water distribution systems. *Water Research*, v. 165, 2019.

APÊNDICES

Apêndice I – Procedimento experimental para análise do teor de cloro ativo, conforme ABNT NBR 9425/2005

Primeiramente, preparou-se a solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N. Em um béquer, pesou-se 24,9 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e adicionou-se água desmineralizada. Em seguida, o conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL contendo 0,2 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Acrescentou-se água desmineralizada ao balão volumétrico até completar o volume de 1000 mL. O Na_2CO_3 tem a função de estabilizar a solução, tamponando-a para evitar a precipitação de enxofre.

A solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi padronizada com solução de iodato de potássio (KIO_3) 0,1N e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M.

Para análise do teor de cloro, a solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1N foi colocada em uma bureta. Uma alíquota de 10 mL de NaClO foi coletada e diluída em um balão volumétrico de 100 mL com água destilada. Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 10 mL da solução diluída de NaClO , juntamente com 10 mL da solução de Iodeto de Potássio (KI) 10% (m/v) e 20 mL de ácido acético (1:3). Após a adição do ácido acético, iniciou-se imediatamente a titulação com solução de tiosulfato de sódio, a fim de evitar a perda do iodo.

Quando a coloração da solução no erlenmeyer ficou amarelo pálido, adicionou-se 1 mL do indicador de amido 1% (m/v) e observou-se a mudança de cor para azul-violeta. Deu-se continuidade a titulação até a coloração incolor. O volume gasto de tiosulfato de sódio foi anotado e utilizado no cálculo da concentração.

O teor de cloro ativo (%) foi quantificado por meio das Equações (1), (2) e (3).

$$Nre = \frac{M}{Va \times 0,035665} \quad (1)$$

$$\% \text{ Cloro ativo} = \frac{VG \times Nre \times 35,45 \times 100}{V_{aliquota} \times V_{diluição}} \quad (2)$$

$$\text{Concentração Cloro ativo (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \% \text{ cloro ativo} \times 10 \times d \quad (3)$$

Onde:

Nre = normalidade corrigida de tiosulfato de sódio

M = massa de iodato de potássio utilizado na padronização

Va = Volume de ácido gasto na titulação de padronização do tiosulfato de sódio

VG = volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação

$V_{aliquota}$ = volume da amostra de NaClO

$V_{diluição}$ = volume da diluição

d = massa específica de NaClO.

Apêndice II - Análise da concentração de Ferro

O método n° 8008 FerroVer da Hach®, com limite de detecção do método (LDM) entre 0,02 e 3,00 mg·L⁻¹ de Fe, foi aplicado para determinar a concentração de ferro total.

Em uma cubeta, adicionou-se 10 mL da amostra. Adicionou-se o reagente *FerroVer* e agitou a cubeta para homogeneizar. O pó que não foi dissolvido não interfere na análise. A amostra foi reservada durante o período de 3 minutos, para que a reação acontecesse. O branco foi preparado com 10 mL da amostra. Decorridos 3 minutos, realizou-se a leitura das amostras, sendo que primeiro o espectrofotômetro foi zerado com a leitura do branco e, logo em seguida, fez-se a leitura da amostra com o reagente FerroVer.

Apêndice III - Análise da concentração de Manganês (Faixa alta)

Para Mn, foi aplicado o método nº 8030 Oxidação de Periodato, cujo LDM varia de 0,1 a 20,0 mg·L⁻¹ de Mn. Para preparo da amostra, adicionou-se 10 mL da própria amostra na cubeta juntamente com o reagente citrato. Agitou-se a cubeta até a dissolução completa do pó. Na sequência, adicionou-se o reagente periodato de sódio, agitou-se a cubeta e deixou-a em repouso por 2 minutos. O espectrofotômetro foi zerado com 10 mL da própria amostra, sem adição de reagentes, sendo na sequência realizada a leitura da outra amostra.

Apêndice IV - Análise da concentração de Manganês (Faixa baixa)

O método nº 8149 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN) da Hach®, com limite de detecção do método (LDM) entre 0,006 e 0,700 mg·L⁻¹ de Mn, foi aplicado para determinar a concentração de manganês total.

Para preparo do branco, utilizou-se 10mL de água deionizada. Adicionou-se o sachê de ácido ascórbico e inverteu a cubeta para dissolução do reagente. Na sequência, adicionou-se 12 gotas da solução alcalina de cianeto e adicionou 12 gotas do reagente PAN (0,1%). Agitou-se a cubeta para a devida homogeneização. A amostra foi preparada a mesma maneira. As cubetas devem ficar em repouso por 2 minutos, para que a reação aconteça. Decorridos 2 minutos, a cubeta com o branco foi inserida no espectrofotômetro. A tecla “zero” foi pressionada. Após zerar, fez-se as leituras das amostras.

A coloração alaranjada indica a presença de Mn, já a cor amarela corresponde à ausência de Mn na amostra.