

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA
RECICLAGEM VIA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE
MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA
DESCARTADAS**

Eduardo Coutinho de Paula

Belo Horizonte

2017

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA
RECICLAGEM VIA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE
MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA
DESCARTADAS**

Eduardo Coutinho de Paula

Eduardo Coutinho de Paula

**AVALIAÇÃO TÉCNICA E AMBIENTAL DA
RECICLAGEM VIA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE
MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA
DESCARTADAS**

Tese 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 Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Míriam Cristina Santos Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

P324a

Paula, Eduardo Coutinho de.

Avaliação técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa descartadas [manuscrito] / Eduardo Coutinho de Paula. - 2017.

xxi, 315 f., enc.: il.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 298-315.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Osmose - Teses. 4. Oxidação - Teses. I. Amaral, Míriam Cristina Santos. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

AGRADECIMENTOS

À Vida abundante em todas as suas formas de manifestação.

Aos familiares, em especial à minha mãe, Sonia Coutinho, e ao meu pai, Wilmar de Paula, que, apesar da distância, representam grande estímulo.

À Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), pela oportunidade de realização do curso de doutorado e pela excelência do Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH), que acolheu o presente trabalho.

À Prof^ª. Miriam Cristina Santos Amaral, pela disponibilidade da orientação, compreensão, profissionalismo, ensinamentos e confiança em mim depositada. Nessa trajetória, tenho agregado novas experiências ao desenvolvimento pessoal, científico, técnico e profissional como um todo, fortalecendo e imprimindo um marcante avanço à carreira acadêmica.

Aos membros da banca examinadora, Prof^ª. Dr^ª. Isabel Cristina Tessaro, Prof. Dr. José Carlos Mierzwa, Prof^ª. Dr^ª. Kátia Cecília de Souza Figueiredo e Prof^ª. Dr^ª. Liséte Celina Lange, por terem, gentilmente, aceitado o convite.

Aos professores do Programa SMARH, que contribuíram com suas disciplinas para ampliar meus conhecimentos técnicos e aprimorar as práticas acadêmicas, em especial à Prof^ª. Liséte, pelo incentivo ao doutorado e por ter me apresentado à Prof^ª. Míriam.

À Universidade Federal de Itajubá e Diretoria do *Campus* de Itabira, pelo fundamental apoio ao meu processo de doutorado e liberação parcial das minhas atividades docentes, a fim de que eu pudesse dar continuidade à pesquisa.

Às três empresas colaboradoras da pesquisa, que cederam as membranas descartadas.

A todos os queridos colegas e parceiros do Grupo de Estudos e Aplicações de Processos de Separação por Membranas (GEAPS Membranas) pela rica convivência e troca de experiências acadêmicas no dia a dia.

Às bolsistas do CNPq Isabella Coelho de Melo Ferreira, pelo auxílio nos ensaios preliminares, Poliana Vicente Martins, pelos ensaios e análises químicas finais e, em especial, à Júlia Célia Lima Gomes, pela participação nas inúmeras séries de ensaios realizadas no Laboratório de Membranas.

Aos amigos, de São Paulo e de Minas Gerais, que puderam acompanhar, de longe ou de perto, esta caminhada, principalmente ao Rafael Ribeiro S. Soares.

Ao Jackson Vitória, pela presença, interesse em conhecer um pouco sobre membranas e contribuições preciosas na revisão do texto e do resumo em inglês, bem como na formatação final da tese.

À equipe do Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises de microscopia.

Ao Orlando Gama e Prof. Rodrigo Oréfice, coordenador do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, pelas medidas de ângulo de contato.

Ao Departamento de Química do CEFET/MG pelas análises de FTIR.

À colega Beatriz Gasparini Reis pela condução dos testes de toxicidade aguda e à colega Cíntia dos Santos Magela pelas análises de caracterização das amostras de águas residuárias e amostras dos testes em escala piloto.

À Secretaria do Programa de Pós-graduação e a todos os servidores administrativos e técnicos do DESA que, de algum modo, contribuíram com a pesquisa, principalmente, Mirna d'Auriol, pelo suporte técnico nos ensaios de análise TG e Cíntia Dutra Leal pelo suporte nas análises microbiológicas.

À FAPEMIG pelo suporte à participação em Congressos.

A todos, ficam minhas palavras de sincera gratidão!

RESUMO

A tecnologia de osmose inversa (OI) para dessalinização e desmineralização de água atende ao contexto de crise hídrica mundial, tanto nos aspectos técnicos quanto econômicos, e o mercado de OI se encontra em franca expansão. Entretanto, os módulos de membranas possuem um ciclo de vida limitado, entre 5 e 7 anos. O objetivo geral do estudo foi avaliar a viabilidade técnica e ambiental da reciclagem, via oxidação química, de membranas de OI descartadas, visando a aplicações das membranas recicladas em processos de separação com especificações menos exigentes. A técnica de reciclagem avaliada consistiu em promover a exposição da membrana a soluções oxidantes, com a finalidade de remover sua camada densa de poliamida aromática e consequente conversão para membrana de baixa pressão. Procedimentos de limpeza química e de pré-tratamento das membranas foram avaliados. No tratamento oxidativo, os seguintes fatores foram investigados: agentes oxidantes, concentração e pH das soluções, modo de contato, pressão de operação e tempo de tratamento. As soluções de hipoclorito de sódio (NaClO) e de permanganato de potássio (KMnO₄) apresentaram grande eficácia para modificar as propriedades seletivas das membranas, contudo, o banho de NaClO mostrou maior estabilidade física e química que o banho de KMnO₄. Em termos de permeabilidade à água, tomando como base a membrana de OI nova ($\sim 3,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, equivalente a $8,3\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), as membranas oxidadas com NaClO (pH 11) tiveram um aumento de 27 a 39 vezes. Técnicas de caracterização revelaram modificações marcantes nas propriedades físico-químicas das membranas recicladas, tais como morfologia, rugosidade e hidrofobicidade. A tendência à incrustação (*fouling*) das membranas recicladas também foi avaliada. O permeado produzido a partir do tratamento de diferentes águas superficiais usando a membrana reciclada atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011, para os seguintes parâmetros analisados: cor aparente, turbidez, *Escherichia coli* e bactérias heterotróficas. O teste piloto usando um módulo de membrana reciclada para tratamento de água apresentou um desempenho similar ao relatado por diversos autores que avaliaram módulos espirais de ultrafiltração (UF) comerciais. Finalmente, com base na ferramenta de ecoeficiência MIPS (*Material input per service unit*), foram estimados, quantitativamente, os benefícios ambientais referentes à adoção da reciclagem direta e indireta das membranas descartadas.

Palavras chave: osmose, membranas, reciclagem, tratamento oxidativo, ganho ambiental.

ABSTRACT

The reverse osmosis (RO) technology for water desalination and demineralization serves the global water crisis context, both technically and economically, and its market is growing. However, the membrane modules have a limited life cycle between five and seven years. The overall objective of this study was to evaluate the technical and environmental feasibility of discarded RO membranes recycling by chemical oxidation process, for applications of recycled membranes in other separation processes with less rigorous specifications. The recycling technique evaluated consisted in to cause the exposition of RO thin film composite membrane with oxidant solutions, in order to remove its dense layer of aromatic polyamide and subsequent conversion to the porous membrane. Procedures for membranes chemical cleaning were evaluated. Factors such as oxidant agents, concentration and pH of the solutions, contact mode, operating pressure, and treatment time were evaluated in the oxidative treatment. The sodium hypochlorite (NaClO) and potassium permanganate (KMnO₄) solutions exhibited great effectiveness to modify the selective properties of RO membranes, however the NaClO bath presented higher physical and chemical stability than the KMnO₄ bath. In terms of water permeability, taking as a basis the pristine RO membrane ($\sim 3.0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, equivalent to $8.3\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), membranes oxidized with NaClO (pH 11) had an increase of 27 to 39 times. Characterization techniques revealed notable changes on the main physical-chemical properties of the recycled membranes, such as morphology, roughness and hydrophobicity. Tendency to fouling of recycled membranes was also evaluated. The permeate produced from the treatment of different surface waters using the recycled membrane complied with the Brazilian standards of potability, according to the Ordinance 2914/2011, for the following analyzed parameters: apparent color, turbidity, *Escherichia coli*, and heterotrophic bacteria. The pilot test using a recycled membrane module for water treatment performed similarly to that reported by several authors who evaluated commercial ultrafiltration (UF) spiral modules. Finally, based on the MIPS (Material input per service unit) eco-efficiency tool, the environmental benefits from direct and indirect recycling of the end-of-life RO membranes were estimated.

Key-words: reverse osmosis, membrane, recycling, oxidative treatment, environmental gain.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Periódicos

COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M.C.S. Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: A review. *Waste Management & Research*, v. 35(5) p. 456–470, 2017. Available Online 18 January 2017. DOI: 10.1177/0734242X16684383.

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. 35(9), 2017. Available Online 20 April 2017, wst2017238. DOI: 10.2166/wst.2017.238.

Congressos

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J. C. L.; AMARAL, M. C. S. *Assessment technical of recycling discarded reverse osmosis membranes*. In: 1st International Conference on Sustainable Water Processing, Sitges, Spain, 2016.

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J. C. L.; AMARAL, M. C. S. *Reciclagem de membranas de osmose inversa por meio de tratamento oxidativo*. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza/CE. COBEQ 2016, 2016.

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. *Recycling of reverse osmosis membranes by chemical oxidation*. In: 5 Congreso Latinoamericano de Desalación y Reúso del Agua, 2016, Santiago, Chile: Gecamin, 2016. v.1 p. 72-72.

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. *Expanding the sustainability of Reverse Osmosis membranes*. In: IWA – 14th Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, Florianópolis/SC, 2017.

Aprovado para apresentação oral

COUTINHO DE PAULA, E.; FERREIRA, I.C.M.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. *Uso de membranas recicladas no tratamento de efluente orgânico*. Congresso ABES FENASAN, São Paulo, outubro de 2017.

Submetido a periódico

COUTINHO DE PAULA, E.; AMARAL, M.C.S. *Economic and environmental evaluation of end-of-life reverse osmosis membranes recycling by means of chemical conversion*.

Submetidos a Congressos

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. *Recycled reverse osmosis membranes with high flux and fouling resistance*. The International Desalination Association World Congress, IDA 2017.

COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J.C.L.; MARTINS, P. V.; AMARAL, M.C.S. *Use of recycled membranes in a wastewater treatment and a river water treatment*. International Congress on Engineering and Sustainability - INCREaSE 2017.

A ser submetido a periódico

COUTINHO DE PAULA, E.; MARTINS, P.V.; AMARAL, M.C.S. *Using recycled polymeric membranes for water and wastewater treatments: social and industrial applications*.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XV
1 CAPÍTULO UM - INTRODUÇÃO.....	2
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	2
1.2 JUSTIFICATIVA	6
1.3 HIPÓTESES	8
1.4 OBJETIVO GERAL	9
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
1.6 ESTRUTURA DO DOCUMENTO	10
2 CAPÍTULO DOIS – REVISÃO DE LITERATURA.....	12
2.1 BREVE PANORAMA DA OSMOSE INVERSA NO MUNDO.....	12
2.1.1 <i>Aplicações de membranas de osmose inversa</i>	13
2.1.2 <i>A osmose inversa no Brasil.....</i>	16
2.1.3 <i>O descarte de módulos de membranas de osmose inversa</i>	18
2.2 ASPECTOS QUE AFETAM A VIDA ÚTIL DAS MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA	19
2.2.1 <i>Concepção de novos módulos de membranas</i>	20
2.2.2 <i>Processos mais eficientes de pré-tratamento da água de alimentação</i>	22
2.2.3 <i>Incrustações em membranas de osmose inversa</i>	25
2.2.4 <i>Procedimentos adequados de limpeza das membranas</i>	28
2.2.5 <i>Efeitos indesejados dos agentes oxidantes</i>	36
2.3 REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA DESCARTADAS	38
2.3.1 <i>Reutilização direta de membranas descartadas</i>	39
2.3.2 <i>Reciclagem de membranas de osmose inversa</i>	43
2.3.3 <i>Conversão química de membranas via tratamento oxidativo.....</i>	48
2.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DE MEMBRANAS RECICLADAS	60
2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO DE LITERATURA	63
3 CAPÍTULO TRÊS - MATERIAL E MÉTODOS.....	67
3.1 MATERIAL, EQUIPAMENTOS E SERVIÇOS	68
3.1.1 <i>Descrição da unidade de permeação.....</i>	69
3.1.2 <i>Módulo e membranas de osmose inversa</i>	70
3.1.3 <i>Principais instrumentos de medição.....</i>	75
3.1.4 <i>Principais produtos químicos empregados.....</i>	75
3.2 PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS DE LABORATÓRIO	76
3.2.1 <i>Testes preliminares: preparo e limpeza das amostras de membranas</i>	76
3.2.2 <i>Normalização do fluxo de permeado.....</i>	78
3.2.3 <i>Ensaio de determinação da permeabilidade hidráulica das membranas</i>	79
3.2.4 <i>Teste de rejeição salina das membranas.....</i>	80
3.2.5 <i>Investigação de técnicas para tratamento oxidativo das membranas</i>	81
3.2.6 <i>Avaliação de desempenho das membranas após o tratamento oxidativo.....</i>	85
3.2.7 <i>Avaliação da eficiência das técnicas de tratamento oxidativo</i>	86
3.2.8 <i>Avaliação de tendência à incrustação das membranas recicladas</i>	87
3.2.9 <i>Avaliação do declínio de fluxo e mecanismos de perda de desempenho da membrana reciclada</i>	89
3.2.10 <i>Avaliação do reúso das soluções oxidantes.....</i>	92
3.2.11 <i>Caracterização de efluentes produzidos pela reciclagem de membranas</i>	93

3.2.12	<i>Tratamentos de efluentes produzidos pela reciclagem de membranas</i>	95
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS MEMBRANAS	95
3.3.1	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	97
3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	97
3.3.3	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X</i>	98
3.3.4	<i>Microscopia de Força Atômica</i>	99
3.3.5	<i>Medida de Ângulo de Contato</i>	99
3.3.6	<i>Análise Termogravimétrica</i>	100
3.4	ESTUDOS DE APLICAÇÃO DA MEMBRANA RECICLADA	101
3.4.1	<i>Tratamento de águas superficiais com membrana reciclada</i>	101
3.4.2	<i>Tratamento de água residuária municipal com membrana reciclada</i>	103
3.5	PROCEDIMENTOS DE TESTES EM ESCALA PILOTO.....	103
3.5.1	<i>Testes com módulo em placa-e-quadro</i>	104
3.5.2	<i>Testes com módulo espiral</i>	105
3.6	AValiação TÉCNICA E VALIDAÇÃO DA RECICLAGEM DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA.....	106
3.7	AValiação AMBIENTAL DA RECICLAGEM DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA	106
4	CAPÍTULO QUATRO – TRATAMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS	110
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO DE DESEMPENHOS DAS MEMBRANAS.....	110
4.1.1	<i>Ensaio preliminares: determinação da permeabilidade hidráulica</i>	111
4.1.2	<i>Ensaio exploratórios: eficiência de limpeza química das membranas</i>	112
4.1.3	<i>Requisito de pré-tratamento para reumedecimento das membranas</i>	114
4.1.4	<i>Eficiência da limpeza química das membranas de osmose inversa descartadas</i>	118
4.1.5	<i>Determinação da rejeição salina das membranas</i>	121
4.1.6	<i>Desempenho de permeabilidade das membranas após tratamentos químicos</i>	123
4.1.7	<i>Desempenho de rejeição salina das membranas após tratamentos químicos</i>	132
4.1.8	<i>Comparação de eficiência dos procedimentos de tratamento químico</i>	135
4.1.9	<i>Verificação de reprodutibilidade de resultados</i>	136
4.1.10	<i>Ensaio complementares com membrana de nanofiltração descartada</i>	141
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MEMBRANAS.....	144
4.2.1	<i>Análises de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	146
4.2.2	<i>Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	154
4.2.3	<i>Análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	163
4.2.4	<i>Análises por Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	169
4.2.5	<i>Análises de Ângulos de Contato</i>	177
4.2.6	<i>Correlação entre propriedades superficiais da membrana e desempenho de permeabilidade</i> ...	182
4.2.7	<i>Avaliação de estabilidade térmica por Análises Termogravimétricas (TGA)</i>	189
4.3	CONCLUSÕES RELATIVAS AOS TRATAMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS.....	192
5	CAPÍTULO CINCO - REÚSO DAS SOLUÇÕES OXIDANTES, CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES PRODUZIDOS.....	197
5.1	REÚSO DAS SOLUÇÕES OXIDANTES NOS BANHOS DE IMERSÃO DAS MEMBRANAS.....	197
5.2	TRATAMENTO DOS EFLUENTES PRODUZIDOS NA RECICLAGEM DAS MEMBRANAS	199
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DO EFLUENTE.....	200
5.4	CONCLUSÕES RELATIVAS AO REÚSO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES OXIDANTES	204
6	CAPÍTULO SEIS – ESTUDOS DE APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS RECICLADAS	206
6.1	TENDÊNCIA À INCRUSTAÇÃO DAS MEMBRANAS RECICLADAS E MECANISMOS DE INCRUSTAÇÃO	206
6.1.1	<i>Tendência à incrustação das membranas recicladas</i>	207
6.1.2	<i>Análise de declínio de fluxo e dos mecanismos de incrustação na membrana reciclada</i>	210
6.1.3	<i>Caracterização da qualidade do permeado obtido com a membrana reciclada</i>	216
6.2	USO DA MEMBRANA RECICLADA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	219
6.3	USO DA MEMBRANA RECICLADA NO TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA MUNICIPAL	224
6.4	DESEMPENHO DA MEMBRANA RECICLADA NOS TESTES EM ESCALA PILOTO.....	227
6.4.1	<i>Teste com a membrana reciclada na configuração placa-e-quadro</i>	227
6.4.2	<i>Testes de reciclagem e desempenho do módulo espiral</i>	229
6.5	APLICAÇÃO DE MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EM SISTEMAS DESCENTRALIZADOS	236
6.6	CONCLUSÕES DOS ESTUDOS DE APLICAÇÃO DA MEMBRANA RECICLADA	239

7	CAPÍTULO SETE - AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA RECICLAGEM DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA VIA TRATAMENTO OXIDATIVO	243
7.1	UMA PERSPECTIVA DE CICLO DE VIDA.....	243
7.2	AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO CENÁRIO DE RECICLAGEM DIRETA	245
7.2.1	<i>Aplicação do método MIPS na reciclagem direta de membranas.....</i>	<i>245</i>
7.2.2	<i>Avaliação de custos de insumos da reciclagem direta</i>	<i>250</i>
7.2.3	<i>Comparação entre os ganhos ambientais e custos preliminares da reciclagem direta.....</i>	<i>253</i>
7.3	AVALIAÇÃO AMBIENTAL NO CENÁRIO DE RECICLAGEM INDIRETA	255
7.3.1	<i>Aplicação do método MIPS na reciclagem indireta de membranas.....</i>	<i>255</i>
7.3.2	<i>Avaliação de custos preliminares da reciclagem indireta.....</i>	<i>259</i>
7.3.3	<i>Comparação entre ganhos ambientais e custos preliminares da reciclagem indireta</i>	<i>262</i>
7.4	CONCLUSÕES DAS AVALIAÇÕES AMBIENTAIS.....	263
8	CAPÍTULO OITO - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES.....	267
	REFERÊNCIAS	273
	APÊNDICES.....	299
	APÊNDICE I - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS AGENTES OXIDANTES SELECIONADOS	299
	APÊNDICE II - MODELO DE FORMULÁRIO DE REGISTRO DOS DADOS DAS AMOSTRAS DE MEMBRANAS DESCARTADAS	301
	APÊNDICE III - SÍNTESE DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS MEMBRANAS.....	302
	APÊNDICE IV – PROCEDIMENTO TÉCNICO PARA RECICLAGEM DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS	305

LISTA DE FIGURAS

1.1.1	Estratégias para membranas poliméricas que representam o espectro geral de tecnologias disponíveis para membranas de OI	05
2.1.3.1	Estimativa da massa anual disposta de membranas de OI no mundo	18
2.2.1.1	Corte transversal de um módulo espiral de membrana de OI	21
3.1	Representação esquemática do método de pesquisa.....	67
3.1.1.1	Unidade de permeação: diagrama esquemático (a) e fotografia do painel frontal com vista lateral esquerda (b)	69
3.1.1.2	Célula de aço inoxidável utilizada nos ensaios de permeação: diagrama esquemático (a) e vista da parte interna (b)	70
3.1.2.1	Representação esquemática da membrana CFF de poliamida aromática	71
3.1.2.2	Registro fotográfico do módulo espiral aberto para retirada de amostras de membranas usadas nos ensaios preliminares	73
3.5.1.1	Corte transversal de um módulo de membrana na configuração placa-e-quadro na posição horizontal	104
3.5.1.2	Diagrama esquemático da unidade piloto com a membrana reciclada na configuração placa-e-quadro	105
4.1.1.1	Determinação gráfica da permeabilidade hidráulica média das membranas de OI nova e descartada “A”	111
4.1.4.1	Incremento de permeabilidade hidráulica médio após diversos procedimentos de limpeza química das amostras de membrana descartada “A”	119
4.1.8.1	Síntese de resultados de desempenho para cada agente avaliado comparados aos desempenhos das membranas nova e descartada “A”	135
4.1.9.1	Permeabilidade hidráulica média após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água das amostras de membranas descartadas, sendo: Membrana “A” (a), Membrana “B” (b) e Membrana “C” (c)	138
4.1.10.1	Permeabilidade hidráulica média após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água das amostras de membranas descartadas de NF (Membrana “D”)	141
4.2.1	Registros fotográficos das amostras: membrana nova (a), descartada “A” (b), após limpeza química (c), após reumedecimento com etanol-água (d), após tratamento com NaOH (e), após tratamento com NaClO (f), após tratamento com H ₂ O ₂ (g), após tratamento com KMnO ₄ (h), após tratamento em elevada carga de NaClO em pH ácido (i), após tratamento com KMnO ₄ em pH ácido (j), membrana oxidada com NaClO após incrustação acelerada de 30 h (k) e, após limpeza alcalina final (l)	145
4.2.1.1	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa entre 4.000 a 400 cm ⁻¹ da amostra de membrana nova de OI de poliamida aromática	147
4.2.1.2	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa entre 4.000 a 400 cm ⁻¹ de amostras de membranas: nova (a), descartada “A” (b), após reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água (c), após limpeza química (d), após tratamento com NaOH (e), após tratamento com NaClO (f), após tratamento com H ₂ O ₂ (g) e após tratamento com KMnO ₄ e passo adicional de limpeza ácida (h)	151
4.2.1.3	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na região de 1.700 a 1.200 cm ⁻¹ de amostras de membranas: OI nova (a), membrana “A” após tratamento com NaClO (b) e membrana “A” após tratamento com KMnO ₄ (c)	152
4.2.1.4	Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na região de 3.600 a 3.100 cm ⁻¹ de amostras de membranas: OI nova (a), membrana “A” após tratamento com NaClO (b) e membrana “A” após tratamento com KMnO ₄ (c)	153
4.2.2.1	Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI: nova com ampliação de 5.000X (a1), nova com ampliação 15.000X (a2), descartada “A” com ampliação de 5.000X (b1) e descartada “A” com ampliação de 15.000X (b2)	155
4.2.2.2	Micrografia MEV com ampliação selecionada de 10.000X da superfície de amostra de membrana de OI nova	156
4.2.2.3	Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “A” (a), reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (b), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (c) e etanol por 5 min (d)	157
4.2.2.4	Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “A” (a) e após limpeza química (b)	158

4.2.2.5	Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “B” (a) e descartada “C” (b)	159
4.2.2.6	Micrografias MEV da superfície de amostras de membrana “A” com ampliação de 10.000X após tratamentos em imersão: NaOH (a), NaClO (b), H ₂ O ₂ (c) e KMnO ₄ com passo adicional de limpeza ácida (d)	160
4.2.2.7	Micrografias MEV em seção transversal de uma amostra de membrana “A” limpa com ampliações de: 200X (a), 1.000X (b), 10.000X (c) e 25.000X (d)	161
4.2.2.8	Micrografias MEV em seção transversal superior de amostras de membrana “A” com ampliações de 10.000X e 25.000X: após oxidação com NaClO (a) e após oxidação com KMnO ₄ e passo adicional de limpeza ácida (b)	162
4.2.3.1	Espectros EDX com análise química elementar qualitativa de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” (b)	163
4.2.3.2	Espectros EDX com análise química elementar qualitativa das amostras de membranas de OI: descartada “A” (a), reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (b), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (c) e etanol por 5 min (d)	165
4.2.3.3	Micrografias MEV (ampliação de 10.000X) e mapas químicos obtidos com o sistema de análise EDX mostrando a distribuição dos elementos químicos, representados por pontos e manchas coloridas, sendo: membrana “A” (a), membrana “B” (b), membrana “C” (c), membrana “A” após limpeza química (d) e membrana “A” após tratamento oxidativo com NaClO (e)	168
4.2.4.1	Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” (b)	169
4.2.4.2	Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI descartada “A” após reumedecimento: mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (a), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (b) e etanol por 5 min (c)	171
4.2.4.3	Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” após limpeza química (b)	172
4.2.4.4	Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI: descartada “B” (a) e descartada “C” (b)	173
4.2.4.5	Imagens AFM topográficas de amostras de membrana “A” após tratamentos em imersão: NaOH (a), NaClO (b), H ₂ O ₂ (c) e KMnO ₄ com passo adicional de limpeza ácida (d)	174
4.2.5.1	Imagens ampliadas das gotas de água depositadas sobre a superfície das amostras, valores médios de ângulo de contato (θ) e respectivos desvios-padrão: membrana nova (a), descartadas “A” e “B” (b), após limpeza (c), após reumedecimento com etanol-água 50% (v/v) por 15 h (d), etanol-água 50% (v/v) por 15 min (e), etanol por 5 min (f), descartada “C” (g), após tratamento com solução NaOH (h), após tratamento com NaClO (i), após tratamento com H ₂ O ₂ (j), após tratamento com KMnO ₄ (k), após tratamento com KMnO ₄ e passo adicional de limpeza ácida (l)	179
4.2.6.1	Resultados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membrana “A” antes e depois do reumedecimento comparados com a membrana nova	183
4.2.6.2	Resultados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membranas antes e depois dos tratamentos químicos comparados à membrana nova	184
4.2.6.3	Resultados de ângulo de contato e permeabilidade hidráulica das amostras de membrana “A” antes e depois do reumedecimento comparados à membrana nova	185
4.2.6.4	Resultados de ângulo de contato e permeabilidade hidráulica das amostras de membranas antes e depois dos tratamentos químicos comparados à membrana nova	186
4.2.6.5	Resultados de ângulo de contato e rugosidade RMS das amostras	187
4.2.7.1	Curva de decomposição térmica da amostra de membrana BW30 nova em um programa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ no intervalo de 25 a 900 °C	189
4.2.7.2	Curvas sobrepostas de decomposição térmica das amostras de membranas em um programa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ no intervalo de 25 a 900 °C: descartada “A” (a), após tratamento oxidativo com NaClO (b) e após tratamento oxidativo com KMnO ₄ (c)	191
5.3.1	Espectrofotometria de varredura na região de 200-900 nm para amostras de hipoclorito de sódio comercial (a) e efluente (b)	201
6.1.1.1	Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C (L·h ⁻¹ ·m ⁻²) em função do tempo (30 h de permeação contínua de mistura orgânica incrustante pH ~7) à pressão de 2 bar para amostras de membranas recicladas: oxidada com NaClO (a) e	

	oxidada com KMnO_4 seguida de limpeza ácida (b). (Vazão: $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)	207
6.1.2.1	Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função do tempo (30 h de permeação contínua de mistura orgânica incrustante pH ~7) com a membrana reciclada com NaClO a diferentes pressões, sendo: 2 bar (a), 1,5 bar (b), 1 bar (c) e 0,5 bar (d). (Vazão $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)	210
6.1.2.2	Perfil do fluxo de permeado normalizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante ciclos sucessivos de incrustação acelerada e limpeza alcalina de uma amostra de membrana reciclada ao longo de 150 h de permeação de mistura orgânica pH ~7 (Membrana reciclada com NaClO , vazão $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão 0,5 bar, pH ~7)	215
6.1.3.1	Imagens da mistura orgânica de alimentação do sistema (a) e do permeado obtido com a membrana reciclada ao final do quinto ciclo de incrustação (b)	216
6.1.3.2	Espectrofotometria de varredura na região de 200-900 nm para amostras de mistura orgânica (a) e permeado (b)	217
6.2.1	Imagens das amostras de águas superficiais brutas, sendo da esquerda para a direita, Rio Doce, Paraopeba e das Velhas, comparadas ao permeado obtido com a membrana reciclada ao final de 8 h de permeação do Rio das Velhas	221
6.2.2	Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função do tempo (8 h de permeação contínua) de amostras de águas superficiais pH ~7 (Membrana reciclada com NaClO , vazão $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão 0,5 bar)	221
6.3.1	Imagens da amostra de água residuária municipal de alimentação (a) e do permeado obtido com a membrana reciclada (b) ao final de 20 h de permeação	225
6.3.2	Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função do tempo (20 h de permeação não contínua) de amostra de água residuária pH ~8 (Membrana reciclada com NaClO , vazão $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão 0,5 a 1 bar)	225
6.4.1.1	Imagens da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro, sendo: vista frontal (a), membrana submersa (b)	228
6.4.2.1.1	Permeabilidade hidráulica antes e após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água do módulo espiral de NF descartado (membrana "D")	230
6.4.2.2.1	Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) em função do tempo (24 h de permeação contínua) de água do Rio Doce pH ~7 em teste piloto (Membrana reciclada com NaClO , vazão $3,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressão 1 bar)	234
6.4.2.2.2	Permeabilidade hidráulica antes e após a limpeza química completa do módulo espiral reciclado (membrana "D") utilizado no teste piloto com água do Rio Doce	235
8.1	Fluxograma do procedimento de reciclagem de membranas poliméricas	268

LISTA DE TABELAS

2.2.4.1	Categorias de agentes de limpeza química de membranas, aplicações e mecanismos de ação	29
2.2.4.2	Incrustações e formulações típicas de limpeza para membranas de OI	31
2.3.2.1	Composição típica de um módulo espiral de membrana de OI	44
2.3.3.1	Síntese das técnicas de tratamento químico de membranas de OI descartadas	54
2.3.3.2	Agentes e procedimentos de limpeza aplicados para membranas de NF/OI	55
3.1.2.1	Características da membrana de OI nova, conforme informações do fabricante	72
3.1.2.2	Informações sobre as membranas estudadas	73
3.1.4.1	Relação dos principais produtos químicos empregados	76
3.2.1.1	Formulações de limpeza química avaliadas para remoção de possíveis incrustações	77
3.2.5.1	Variáveis em avaliação nos tratamentos químicos e referências	82
3.2.5.2	Série de ensaios preliminares de tratamento químico das amostras de membrana de OI descartadas	83
3.2.9.1	Modelos para análise de declínio de fluxo	91
3.4.1.1	Procedência das amostras de águas superficiais tratadas com a membrana reciclada	101
4.1.2.1	Resultados exploratórios de permeabilidade hidráulica média da membrana descartada “A” antes e após limpezas químicas em temperatura ambiente	113
4.1.3.1	Procedimentos de pré-tratamento voltados ao reumedecimento de membranas de NF/OI	115
4.1.3.2	Permeabilidade hidráulica média da membrana descartada “A” após diferentes pré-tratamentos de reumedecimento	116
4.1.5.1	Características de desempenho da membrana de OI descartada “A” comparada à membrana nova	121
4.1.6.1	Desempenho de permeabilidade hidráulica média da membrana “A” após diferentes condições de tratamento químico	124
4.1.7.1	Determinação da rejeição salina média das amostras de membrana “A” após tratamento químico em diferentes condições	133
4.1.7.2	Características de desempenho de permeabilidade hidráulica média das amostras da membrana “A” após tratamentos químicos de maior eficiência	134
4.1.8.1	Comparação de índice de eficiência dos vários tratamentos químicos	136
4.1.9.1	Desempenho das membranas de OI descartadas “A”, “B” e “C”	137
4.1.9.2	Características de desempenho médio das membranas “B” e “C” antes e após os tratamentos químicos	140
4.1.10.1	Características de desempenho médio da membrana “D” antes e após o tratamento químico com NaClO	142
4.1.10.2	Resultados consolidados de desempenho das membranas avaliadas	143
4.2.1.1	Principais atribuições de bandas de absorção identificadas na membrana BW30 para o Espectro FTIR na região entre 4.000 e 400 cm ⁻¹	149
4.2.1.2	Intensidade de absorbância nos comprimentos de onda característicos de interesse por análises FTIR para amostras de membranas “A” após tratamento com NaClO e KMnO ₄ comparadas à membrana BW30 nova	154
4.2.4.1	Rugosidade superficial RMS média das amostras de membranas antes e após os diferentes tratamentos	175
4.2.5.1	Medidas de ângulo de contato de membranas de OI de poliamida aromática retiradas da literatura	181
5.1.1	Permeabilidade de amostras retiradas de lotes sucessivos de membranas recicladas	198
5.3.1	Dosagem do efluente produzido após exaustão do banho de tratamento oxidativo	201
5.3.2	Resultados de caracterização dos parâmetros físico-químicos e toxicidade do efluente produzido pela exaustão do banho oxidativo comparado ao NaClO 2,5%	203
6.1.1.1	Resultados de permeabilidade hidráulica da membrana “A” reciclada após incrustação acelerada a 2 bar e limpeza química alcalina	208
6.1.2.1	Análise de declínio de fluxo de permeado normalizado a 25 °C a diferentes pressões (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min ⁻¹ , pH ~7)	211
6.1.2.2	Coeficientes de correlação R ² pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia a diferentes pressões (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min ⁻¹ , pH ~7 e temperatura 25 °C)	212
6.1.2.3	Parâmetros ajustados pelo modelo de Hermia a diferentes pressões e comparação entre	

	valores de fluxo medidos experimentalmente e previstos (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min ⁻¹ , pH ~7 e temperatura 25 °C)	213
6.1.3.1	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da mistura orgânica e permeado	218
6.2.1	Medidas de parâmetros indicativos da qualidade do permeado em função do tempo (8 h de permeação contínua de amostras de água superficial pH ~7). (Membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min ⁻¹ , pressão 0,5 bar)	220
6.2.2	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e permeado	222
6.2.3	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Paraopeba e permeado	222
6.2.4	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio das Velhas e permeado	223
6.2.5	Parâmetros microbiológicos de amostras de águas superficiais antes e após tratamento com a membrana reciclada	224
6.3.1	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água residuária e permeado	226
6.4.2.1.1	Síntese dos resultados de desempenho do módulo espiral de NF (membrana “D”) em escala piloto	234
6.4.2.2.1	Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e permeado do teste piloto	235
7.2.1.1	Fatores de intensidade de massa (MIF) de resíduos poliméricos e outros materiais do módulo de membrana de OI para os compartimentos abiótico, água e ar	246
7.2.1.2	Fatores de intensidade de massa (MIF) de produtos químicos consumidos na reciclagem direta das membranas para os compartimentos abiótico, água e ar	246
7.2.1.3	Composição típica de um módulo espiral de membrana de OI de 8 polegadas	247
7.2.1.4	Ganhos ambientais obtidos pela prática da reciclagem direta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas	247
7.2.1.5	Impactos ambientais adversos causados pela prática de reciclagem direta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas	248
7.2.1.6	Comparativo de resíduos totais destinados anualmente ao aterro no cenário de reciclagem direta	250
7.2.2.1	Quantidades e preços dos insumos usados na reciclagem via oxidação química da membrana de OI, base módulo unitário de 8 polegadas	251
7.2.3.1	Comparativo preliminar de investimentos iniciais, parâmetros operacionais e custos de reposição de membranas espirais	252
7.2.3.2	Materiais Economizados e Índices de Ganho na reciclagem direta de 9.000 módulos espirais anuais	253
7.3.1.1	Ganhos ambientais obtidos pela prática da reciclagem indireta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas desmontado	255
7.3.1.2	Impactos ambientais adversos causados pela prática de montagem da membrana reciclada na placa-e-quadro, base módulo unitário	256
7.3.1.3	Ganhos ambientais obtidos pela prática da reutilização de placa-e-quadro em ABS, base módulo unitário	257
7.3.1.4	Comparativo de resíduos totais destinados anualmente ao aterro no cenário de reciclagem indireta	258
7.3.2.1	Valores de mão de obra na central de reciclagem de módulos de membranas	259
7.3.2.2	Composição de custos da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro	259
7.3.2.3	Comparativo preliminar de investimentos iniciais, parâmetros operacionais e custos de reposição de membranas placa-e-quadro	260
7.3.2.4	Custos operacionais da central de reciclagem de polímeros	261
7.3.2.5	Ganhos econômicos pela prática da reciclagem mecânica de componentes de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas desmontado	261
7.3.3.1	Materiais Economizados e Índices de Ganho na reciclagem indireta de 9.000 módulos espirais anuais	262

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato
A	Área de permeação da membrana
ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
AFM	Microscopia de Força Atômica
A.T.	Altamente tóxico
Ca	Concentração da alimentação
CE ₅₀	Concentração Efetiva Mediana
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
Cp	Concentração de permeado
CFE	Compósito de Filme Fino
DP	Desvio-padrão
ΔP	Pressão aplicada
DQO	Demanda Química de Oxigênio
$\Delta V/\Delta t$	Volume de permeado pelo tempo
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FCT	Fator de Correção de Temperatura
FM	Fluxo de entrada de massa
FPE	Fluxo de permeado experimental
FPN	Fluxo de permeado normalizado
FR	Recuperação de fluxo
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases de Efeito Estufa
IE	Índice de eficiência da reciclagem da membrana
IGA	Índice de Ganho Ambiental
IGE	Índice de Ganho Econômico
IP	Incremento de permeabilidade
J	Fluxo de permeado
J ₀	Fluxo inicial
J _c	Fluxo de água destilada após limpeza química
J _i	Fluxo de água destilada da membrana após incrustação
J _f	Fluxo final medido experimentalmente
J _m	Fluxo inicial medido experimentalmente
J _N	Fluxo normalizado a 25 °C
J _s	Fluxo da mistura orgânica da membrana
J _{ss}	Fluxo de estado estável
J _w	Fluxo de água destilada da membrana
k	Coefficiente de transferência de massa de permeação
MAC	Medida de Ângulo de Contato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
N.D.	Não determinado
NF	Nanofiltração
MIF	Fator de intensidade de massa
MIPS	<i>Material input per service unit</i>
MMC	Massa molar de corte
$\mu(T)$	Viscosidade da água na temperatura do processo
$\mu(25^\circ\text{C})$	Viscosidade da água à temperatura de 25 °C
OI	Osmose Inversa

PAD	Programa Água Doce
PA	Pressão aplicada durante o tratamento oxidativo
PC	Polarização de concentração
PR	Recuperação do produto
PMS	Permeabilidade da membrana à solução NaCl 2,0 g·L ⁻¹
OS	Passagem de sal (proporção de sais que permeia através da membrana)
PSM	Processos de separação por membranas
R ²	Coefficiente de correlação
Ra	Resistência devido à adsorção estática
Ref	Resistência devido à formação de camada de torta
RF	Fluxo relativo
Rir	Resistência interna irreversível
Rm	Resistência intrínseca da membrana
RMS	Rugosidade média quadrática
RS	Rejeição salina
SDI	Índice de Densidade de Sedimentos
TGA	Análise Termogravimétrica
UF	Ultrafiltração
UT	Unidade tóxica
Uta	Unidade tóxica aguda
UV	Ultravioleta
UV ₂₅₄	Absorbância a 254 nm
UV-Vis	Região ultravioleta-luz visível

Capítulo Um

Introdução

1 CAPÍTULO UM - INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Durante o século XX, a população mundial triplicou e projeções indicam que vai aumentar pelo menos mais 30% nos próximos 50 anos. Esse crescimento da população e no padrão de vida nos países em desenvolvimento, juntamente com a agricultura, indústria e urbanização, trouxeram uma demanda rápida e crescente para a água doce. Além disso, alguns recursos de água doce existentes estão sendo gradualmente poluídos e tornados indisponíveis devido às ações humanas e atividades industriais. Desafios com a demanda de recursos hídricos devem se agravar nas próximas décadas, com escassez em contexto mundial, mesmo em regiões atualmente consideradas ricas em água (SHANNON *et al.*, 2008; UNESCO, 2014; MILLER, SHEMER, SEMIAT, 2015). Portanto, o tratamento de água tornou-se uma área de apreensão global, sendo necessário que indivíduos, comunidades, indústrias, nações e suas instituições se esforcem para manter esse recurso essencial disponível e adequado para utilização.

Ao longo dos últimos 40 anos, os sistemas baseados em membranas de Osmose Inversa (OI) surgiram como uma solução eficaz para transformar águas salina, salobra ou contaminada utilizáveis para diversos fins, tanto industrial quanto de abastecimento humano.

O processo de separação por OI consiste de uma membrana semipermeável, que é uma barreira seletiva, sobre a qual é aplicada uma pressão externa, que permite a passagem de água e rejeita constituintes nela dissolvidos (MALAEB, AYOUB, 2011; MILLER, SHEMER, SEMIAT, 2015; SHENVI, ISLOOR, ISMAIL, 2015). Desse modo, um sistema de membranas de OI é constituído por três fluxos de fluidos: a alimentação, o permeado e o concentrado. À medida que parte da água de alimentação passa através da membrana, são produzidos o permeado, de alta qualidade, e o concentrado, que é o rejeito de salinidade elevada (BAKER, 2004; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; FRAVEL JR., LINDSEY, 2014 a).

A membrana de OI é a tecnologia de dessalinização mais amplamente utilizada devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo de energia, em comparação com a evaporação/destilação, que é uma tecnologia baseada em processos térmicos (SHANNON, *et al.*, 2008; GREENLEE *et al.*, 2009; MEZHER *et al.*, 2011; IDA, 2014; LIYANAARACHCHI *et al.*, 2014; SHENVI, ISLOOR, ISMAIL, 2015).

Ao longo das duas últimas décadas, o número de instalações de dessalinização por OI aumentou extraordinariamente, com mais de 13.000 unidades em todo o mundo (GWI, 2016). O tamanho das instalações de OI também aumentou de modo expressivo, algumas atingindo capacidade de produção diária de água superior a 600 mil m³ (IDA, 2014). A tecnologia de OI representa mais de 80% dos valores monetários do mercado crescente de dessalinização (GWI, 2014).

Além das unidades de dessalinização de água do mar em diversas regiões áridas do mundo, as aplicações das membranas de OI abrangem o tratamento de águas salobras superficiais ou subterrâneas, águas residuárias municipais e industriais, produção de água desmineralizada (para caldeiras e torres de resfriamento, especificada com condutividade elétrica inferior a 0,3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e produção de água ultrapura (água totalmente isenta de outros íons, exceto H⁺ e OH⁻ em equilíbrio), que é usada, por exemplo, nas indústrias de semicondutores e farmacêutica. Mais recentemente, as membranas de OI também passaram a ser aplicadas na produção de água de reúso (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MADAENI, SAMIEIRAD, 2010; MALAEB, AYOUB, 2011; ANTONY *et al.*, 2016).

A maioria dos sistemas de OI atuais utiliza um tipo de membrana chamada compósito de filme fino (CFF) em poliamida, que consiste, basicamente, de três camadas, sendo: i) uma camada fina e densa, que é a parte ativa ou seletiva, em poliamida aromática; ii) uma camada microporosa de suporte, em polissulfona; e iii) uma base em poliéster não tecido (politereftalato de etileno - PET), consideravelmente mais espessa (BAKER, 2004; LEE, ARNOT, MATTIA, 2011; ANTONY *et al.*, 2016). Essa tecnologia é aplicada para remover contaminantes da água em nível iônico e o mecanismo de separação na membrana ocorre por meio de dissolução-difusão (BAKER, 2004; FRAVEL JR, LINDSEY, 2014 a). A camada de suporte microporosa fornece uma estrutura mecânica sobre a qual a estrutura compósita é construída e deve ser biológica, química, mecânica e termicamente estável. Além disso, a morfologia e a química da camada de suporte podem influenciar a formação da camada superficial de poliamida e suas propriedades seletivas (GHOSH, HOEK, 2009).

Nos últimos 30 anos, muitas inovações técnicas e operacionais foram introduzidas para aprimorar o processo de OI. Ocorreram avanços notáveis, principalmente na preparação de membranas CFF de poliamida, com ganho de maior eficiência, que reduziram expressivamente a pressão hidráulica necessária para produzir um fluxo de permeado

satisfatório. A literatura também cita avanços no desenvolvimento de novos projetos e processos, inclusive técnicas de pré-tratamento da água de alimentação. Destacam-se também os seguintes aspectos: projeto de módulos de membranas e bombas mais eficientes, além da recuperação ou redução no consumo da energia, que precisa ser usada para pressurizar o sistema (LEE, ARNOT, MATTIA, 2011; GHAFFOR, MISSIMER, AMY, 2013; FRAVEL JR., LINDSEY, 2015). Esses aspectos resultaram em uma contínua diminuição dos custos de dessalinização e desmineralização de água, assim favorecendo o uso generalizado da OI em sistemas de membranas para tratamento de água.

A indústria de membranas é extremamente competitiva, com os fabricantes produzindo produtos semelhantes e concorrendo principalmente pelo preço. Portanto, a tecnologia de membranas de OI tem áreas de atividades extremamente promissoras (BAKER, 2004; POSEIDON, 2005; BCC, 2014; HENTHORNE, BOYSEN, 2015).

Durante a operação do sistema de OI, vários fatores influenciam para o declínio do desempenho das membranas, o que na prática é revelado por uma redução no fluxo de permeado e/ou uma diminuição da rejeição de sal. Outro indicador comum desse declínio é um aumento na queda de pressão ao longo do vaso de pressão.

O tempo de vida de uma membrana está relacionado com as características da água de alimentação do sistema e operação/funcionamento, tais como condições hidráulicas, ciclo e frequência de limpeza química das membranas, bem como a ocorrência de incrustações (BARTELS *et al.*, 2005; PONTIÉ *et al.*, 2005).

A perda de desempenho da membrana causada por incrustações envolve diversos tipos de mecanismos. Por incrustações (*fouling*), no sentido geral, entende-se um conjunto de fenômenos envolvendo a interação entre o soluto ou partículas presentes na água de alimentação e a membrana, tais como a precipitação de sais com baixa solubilidade, formando depósitos e a adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana, entre outros (BAKER, 2004; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). A formação de incrustações acarreta um declínio no fluxo de permeado e pode afetar a qualidade da água produzida. Isso requer maiores pressões, portanto, maior demanda de energia para vencer a resistência que surge devido à incrustação, reduz os intervalos entre as limpezas químicas e, por consequência, aumenta os custos operacionais (PONTIÉ *et al.*, 2005; SUBRAMANI, HOEK, 2010; LEE, ARNOT, MATTIA, 2011; KANG, CAO, 2012).

Diversos estudos buscaram melhorar o desempenho do processo e prolongar a vida útil das membranas de OI. Contudo, mesmo com a aplicação de um pré-tratamento adequado da água de alimentação, a durabilidade das membranas, em geral, é de cinco a sete anos (ZIOLKOWSKA, 2015).

Os módulos de membranas de OI descartados são classificados em todas as partes do mundo como resíduos sólidos inertes, geralmente dispostos em aterros, com poucas alternativas de reutilização (LAWLER *et al.*, 2012). Levando em consideração que processos de OI típicos utilizam três a sete módulos de membrana em série dentro de um único vaso de pressão (FRAVEL JR., LINDSEY, 2014 a) e que uma grande unidade de dessalinização possui dezenas de milhares de módulos de membranas instalados (KANG, CAO, 2012; LAWLER *et al.*, 2012; 2013), é possível estimar o grande número de módulos que precisa ser descartado e substituído periodicamente.

Os estudos sobre o processo de envelhecimento das membranas poliméricas ampliaram-se na última década com o objetivo principal de evitar o descarte precoce (KWON, LECKIE, 2006; KANG *et al.*, 2007; CRAN, BIGGER, GRAY, 2011; ETTORI *et al.*, 2011; ANTONY *et al.*, 2016; OHNO *et al.*, 2016; SURAWANVIJIT, RAHARDIANTO, COHEN, 2016). Mas além de preservar a vida útil das membranas de OI durante sua operação, que é considerado prioridade, a apreciação da reutilização e reciclagem dos módulos, após o uso, revela-se de grande importância para proporcionar outras melhorias na sustentabilidade e custo-efetividade das unidades de dessalinização (RATTANAKUL, 2012, LAWLER *et al.*, 2013; PONTIÉ, 2014; SAHUQUILLO, MUÑOZ, PÉREZ, 2015; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016).

A Figura 1.1.1 mostra as estratégias para membranas poliméricas que representam o espectro geral das tecnologias disponíveis para membranas de OI novas em operação e descartadas.



Figura 1.1.1 - Estratégias para membranas poliméricas que representam o espectro geral de tecnologias disponíveis para membranas de OI.

Possibilidades de reciclagem de membranas de OI incluem a sua aplicação direta em sistemas que requerem rendimentos mais baixos (por exemplo, o tratamento de água salobra), a desmontagem do módulo e reciclagem dos vários componentes separados e, ainda, a recuperação de energia por meio da incineração. Outra opção é a conversão das membranas para aplicação da sua camada microporosa em processo de separação com especificações menos exigentes.

Entre essas alternativas, a técnica de conversão química, mediante ataque oxidativo, é capaz de remover a camada densa seletiva da membrana de OI, constituída de poliamida aromática, assim produzindo uma membrana porosa (RODRIGUEZ *et al.*, 2002; VEZA, RODRIGUEZ-GONZALEZ, 2003; LAWLER *et al.*, 2011; 2012; 2013; PONTIÉ, 2014; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015). Portanto, a reciclagem das membranas de OI descartadas para aplicação em processos como microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF) pode ser uma alternativa viável para esses tipos de membranas utilizadas em grande escala no Brasil e ao redor do mundo.

1.2 Justificativa

Em vista do exposto, o presente estudo teve por propósito contribuir para diminuir os impactos ambientais e econômicos adversos causados pela disposição em aterros de milhares de toneladas anuais de módulos de membranas de OI. A partir do entendimento dos diferentes aspectos técnicos e operacionais que, comumente, reduzem a vida útil das membranas de OI, objetivou-se avaliar a viabilidade de reciclar membranas de OI descartadas, via tratamento oxidativo.

As pesquisas sobre a reciclagem de membranas de OI descartadas podem ser consideradas insipientes, principalmente quando direcionadas à conversão de membranas para outras aplicações. Assim, a reciclagem de membranas por conversão química, principalmente a reciclagem direta, vem ganhando interesse em ambientes acadêmico e industrial, pois ao estender o ciclo de vida do módulo de membranas de OI, a tecnologia pode agregar mais sustentabilidade.

Embora existam alguns estudos anteriores sobre o tema, persistiam muitas lacunas e diferenças nos procedimentos e resultados. A fim de clarificar a eficiência do tratamento oxidativo de membranas de OI descartadas, buscou-se avaliar, de forma inequívoca, alguns parâmetros e condições importantes, tais como a seleção de agentes oxidantes, a concentração das soluções, a influência do pH na eficiência do tratamento oxidativo para diferentes agentes, o modo de contato, a pressão de recirculação dos agentes e o tempo de tratamento. Além disso, foram avaliadas a validade do conceito de intensidade de exposição (ppm·h) para fins de tratamento oxidativo e a instabilidade dos agentes oxidantes. A necessidade de aplicação de elevadas doses químicas oxidantes e, ainda, altas pressões poderiam limitar a viabilidade de implementação do método em larga escala. Além do desempenho de permeabilidade das membranas recicladas, foi necessário avaliar sua tendência à incrustação.

Como resultado do tratamento oxidativo das membranas, foi necessário investigar se as membranas recicladas têm características de desempenho global e aplicações compatíveis a processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) ou, ainda, nanofiltração (NF), e em quais condições. Somam-se a esses aspectos a necessidade de cuidados imediatos após o descarte dos módulos, como armazenamento adequado, umedecimento ou algum tratamento, previamente ao processo de reciclagem das membranas.

Outro aspecto de extrema importância que os estudos anteriores não relataram é referente aos impactos ambientais associados à técnica de tratamento oxidativo, principalmente devido aos efluentes químicos produzidos. Nenhum dos estudos antecedentes abordou a avaliação do reúso das soluções oxidantes para minimizar a produção de efluentes durante a reciclagem das membranas e nem a caracterização e tratamento dos efluentes produzidos, constituído dos agentes oxidantes residuais e possíveis subprodutos da poliamida aromática. Portanto, o presente estudo pretendeu estabelecer um procedimento completo de limpeza química, pré-tratamento e tratamento oxidativo para membranas de OI descartadas, bem como caracterização, reúso e tratamento dos efluentes produzidos.

O trabalho aqui apresentado tem um caráter inovador ao investigar e aprofundar diversos aspectos, procurando trazer à luz as controvérsias e os principais parâmetros envolvidos na técnica de tratamento oxidativo das membranas de OI descartadas. Dentro da realidade brasileira, embora não tenha sido possível identificar, até o momento, informações sobre o número atual de membranas de OI comercializadas, as conclusões desse trabalho adquirem

um caráter de antecipação e prevenção ao iminente acúmulo de membranas de OI descartadas, contribuindo na complexa questão dos resíduos sólidos. Assim como na legislação ambiental de outros países, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2012 a) prevê que a disposição em aterros deve ser a última alternativa na hierarquia de gestão de resíduos.

É necessário considerar as características e desempenho das membranas recicladas em comparação com outras membranas comercializadas, tais como aplicadas em processos de MF e UF, que são usadas em grande escala no mundo e no Brasil. A utilização de estratégias mais sustentáveis à eliminação de membranas de OI também pode beneficiar a indústria de OI, além do possível fornecimento de membranas recicladas, representando economia e outro tipo de redução de impactos adversos, como benefício para a indústria de tratamento de águas e efluentes em geral. As membranas recicladas têm o potencial para serem utilizadas no tratamento de água a baixo custo, inclusive em projetos humanitários e situações emergenciais de abastecimento de água, na etapa de pré-tratamento para processos de OI, para o tratamento de águas residuárias na indústria, para operações de tratamento temporário de águas e, ainda, em sistemas descentralizados de tratamento de água e esgoto em zonas rurais.

Por fim, além da viabilidade técnica de adotar a conversão oxidativa das membranas de OI descartadas para ampliar seu ciclo de vida, há uma grande carência na literatura em compreender os fatores envolvidos e estimativas de ganhos ambientais e econômicos da reciclagem de membranas em relação à sustentabilidade. Assim, o método MIPS (*Material input per service unit*), como ferramenta de ecoeficiência, foi aplicado no presente estudo para avaliar os aspectos ambientais da reciclagem de membranas.

1.3 Hipóteses

A partir da premissa de que é possível reciclar membranas de osmose inversa (OI) compósitas de filme fino (CFF), mediante oxidação química, foram formuladas as seguintes hipóteses para o presente estudo:

H1 – A camada densa de poliamida aromática das membranas de OI pode ser removida de modo mais eficiente mediante tratamento oxidativo em recirculação e pressurização em comparação à forma passiva de imersão.

H2 – O tratamento oxidativo da membrana descartada de OI é tecnicamente viável, mantendo-se a integridade física do módulo espiral.

H3 – O desempenho de permeabilidade, seletividade e a tendência à incrustação (*fouling*) das membranas recicladas é compatível a aplicações de membranas microporosas no tratamento de água.

H4 – A técnica proposta de reciclagem de membranas de OI descartadas apresenta benefícios ambientais e econômicos, conforme critérios de ecoeficiência.

1.4 Objetivo geral

O estudo tem por objetivo geral avaliar a viabilidade técnica e ambiental da reciclagem via oxidação química de membranas de osmose inversa (OI) descartadas.

1.5 Objetivos específicos

São objetivos específicos da presente pesquisa:

- avaliar e estabelecer um procedimento de limpeza química e pré-tratamento das membranas de OI descartadas;
- investigar diversas condições e parâmetros de tratamento oxidativo de membranas de OI descartadas para sua conversão/reciclagem a membranas de baixa pressão;
- avaliar o desempenho das membranas recicladas em relação aos quesitos de permeabilidade, rejeição salina e tendência à incrustação para possíveis aplicações em outros processos de separação com especificações menos restritivas que a OI;
- analisar e correlacionar as principais características físicas e químicas das membranas para subsidiar a classificação das membranas recicladas quanto a possíveis aplicações;
- avaliar o reúso dos efluentes oxidantes produzidos pela reciclagem das membranas e caracterizar suas propriedades físico-químicas e toxicidade com fins de seu tratamento;
- avaliar a adequação de membranas de OI recicladas para fins de tratamento de água;
- avaliar os principais aspectos ambientais envolvidos nas técnicas identificadas tecnicamente viáveis, conforme critérios de ecoeficiência.

1.6 Estrutura do Documento

O presente estudo foi desenvolvido em quatro etapas, as quais são discutidas nos Capítulos 4, 5, 6 e 7. O Capítulo 1 faz uma introdução do tema, enquanto o Capítulo 2 desenvolve uma ampla revisão de literatura. Inicia-se com o panorama da tecnologia de OI no contexto de crise hídrica mundial, incluindo dados de mercado e os principais impactos ambientais adversos da dessalinização por OI. Na sequência, são descritos os principais aspectos que influenciam na redução da vida útil das membranas e seu consequente descarte, com destaque para a limpeza química e seus efeitos indesejados. Entre as possibilidades de reutilização e reciclagem de membranas de OI descartadas, dá-se ênfase especial à técnica de conversão oxidativa das membranas e aos diversos parâmetros envolvidos. O Capítulo 3 reúne a descrição detalhada de material e métodos usados. A primeira etapa do estudo, apresentada no Capítulo 4, avaliou a eficiência de diversas técnicas de tratamento químico das membranas descartadas, em escala de bancada, bem como as caracterizações de desempenho e de propriedades físicas e químicas das membranas, antes e após a reciclagem. O Capítulo 5 apresenta a segunda etapa do estudo, que constou na avaliação de reúso das soluções oxidantes, caracterização e tratamento dos efluentes produzidos pela reciclagem de membranas. Na terceira etapa, dedicada aos estudos de aplicações da membrana reciclada, apresentada no Capítulo 6, inicialmente, a tendência à incrustação e os mecanismos de incrustação foram investigados. As aplicações da membrana reciclada no tratamento de águas superficiais e residuária foram avaliados, incluindo seu desempenho e a caracterização de parâmetros de qualidade do permeado. Ainda nessa etapa, testes em escala piloto foram conduzidos. A última etapa do estudo, que constou da avaliação de ganhos ambientais da reciclagem via tratamento oxidativo de membranas, é apresentada no Capítulo 7. Em caráter complementar nesse capítulo, é apresentada uma avaliação preliminar de custos envolvidos na técnica de reciclagem adotada. Foram considerados dois cenários, a saber: a reciclagem direta dos módulos espirais para uso em processos de separação menos exigentes que a OI, e a reciclagem indireta, que envolve o uso de membranas recicladas na configuração placa-e-quadro e a destinação de componentes plásticos do módulo para a reciclagem mecânica. Os capítulos 6 e 7 trazem, também, revisão de literatura complementar para contextualizar as discussões dos resultados. Por fim, embora cada capítulo de resultados apresente uma seção de conclusões, o Capítulo 8 consolida as principais considerações e conclusões do estudo. Ressalta-se que os referidos capítulos foram elaborados de modo a manter a descrição processual da pesquisa e favorecer a discussão de todos os resultados obtidos.

Capítulo Dois

Revisão de literatura

2 CAPÍTULO DOIS – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 *Breve panorama da osmose inversa no mundo*

O estresse hídrico é um tópico crucial na agenda global. Os desafios relacionados com os recursos hídricos para alcançar uma segurança em temas da água tomaram uma dimensão abrangente entre os governos devido à crescente escassez de água e às incertezas quanto aos efeitos associados às pessoas, à energia, aos alimentos e aos ecossistemas (UNESCO, 2015 b). Sendo assim, é necessária a intervenção, por meio de enfoques e tecnologias inovadoras, que possam garantir a otimização de recursos e custos. Tecnologias avançadas como os processos de separação por membranas, entre outros, representam novos métodos de manejar os sistemas de águas urbanas, mediante o reúso eficiente de água e nutrientes, bem como recuperação de energia (SHANNON *et al.*, 2008; UNESCO, 2014).

A dessalinização da água do mar e de águas salobras é comum em países desérticos ou com pouca disponibilidade de água potável, como o Oriente Médio e o Norte da África, destaque para a Arábia Saudita, que se desenvolveu tanto na tecnologia térmica quanto por membranas de OI e, atualmente, atende 70% da população com água dessalinizada (IDA, 2014).

O mercado do segmento de dessalinização vem crescendo ao longo das últimas décadas, tanto em capacidade de produção, quanto em valores monetários. Segundo dados da IDA (2016), mais de 18.900 unidades de dessalinização operam no planeta, usando diversas tecnologias, com uma capacidade de produção de cerca de 90 milhões de m³ de água por dia, que beneficia um quantitativo de 300 milhões de pessoas em cerca de 150 países. Dessas unidades, 50% usam água do mar como fonte de água potável. Aproximadamente 60% do mercado do segmento de dessalinização está no Oriente Médio, onde a disponibilidade hídrica é baixíssima e se contrasta com a elevada oferta de fontes de combustível fóssil, que é usado a baixo custo em dessalinização via processos térmicos. Mas a geografia da dessalinização não se restringe ao Oriente Médio e já está bastante difundida na região do Mediterrâneo, Américas, Ásia e Caribe (VICTER, 2015).

Embora o grande destaque mundial das membranas de OI seja para processos de dessalinização de água do mar, existe uma ampla aplicação para tratamento de águas superficiais, subterrâneas e residuárias.

O inventário de dessalinização (GWI, 2014) indicou que 59% da capacidade instalada são para água do mar e 22% para água salobra. Aplicações de técnicas de dessalinização para efluentes e reúso de água estão crescendo rapidamente e representam 5% da capacidade total. Outras fontes são compostas de 9% para tratamento de água de rio e 5% para água pura utilizada em aplicações especiais, tais como para geração de energia. No que diz respeito ao tipo de uso, cerca de 60% são para usos municipais, 28% industriais, 6% para estações de energia, 2% irrigação, 2% turismo, 1% militar e 1% outros fins não especificados (GWI, 2014). Foi divulgado pela GWI (2016) que a capacidade contratada acumulada global aumentou para 95,6 milhões m³ de água por dia devido ao aumento de projetos em larga escala. Essa tendência vai prosseguir já que existe um aumento mundial da demanda por água, sendo esperado um maior desenvolvimento global de soluções de reutilização de água, tanto na indústria como nos municípios.

Na América Latina, segundo a IDA (2014), com pouco mais de 800 unidades em operação, tanto na tecnologia térmica, como de OI, são dessalinizados 2,2 milhões de m³ de água por dia, principalmente para pequenos usos industriais, como para a indústria da mineração e do petróleo e operações de extração de petróleo em alto mar (*offshore*). O México é o líder na região, com mais de 300 unidades, seguidas pelo Brasil, Chile, Argentina, Peru e Venezuela. A Venezuela conta com a maior unidade de OI construída na região latino-americana, com uma capacidade de produção de 75.000 m³ de água por dia para uso potável e industrial. O Chile se destaca atualmente, pois vem fazendo novos investimentos em instalações de OI para aplicações voltadas ao setor de mineração (GABBRIELLI, 2014).

2.1.1 Aplicações de membranas de osmose inversa

A OI tem um grande número de aplicações industriais consolidadas, como tratamento de água, de efluentes, para concentração, separação e recuperação de correntes. As instalações de OI são utilizadas em várias aplicações diferentes, sendo elas: purificação de águas de processo (indústria de semicondutores, farmacêutica e usinas nucleares), processamento de alimentos e bebidas, biotecnologia, produção de água a partir de óleo e gás, setores de mineração, papel, têxtil, águas residuárias, geração de energia, geração de vapor em caldeiras, entre outros (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MADAENI, SAMIEIRAD, 2010; MALAEB, AYOUB, 2011).

As aplicações de membranas de OI para processos de dessalinização, diferem em relação a outras aplicações, pois o desempenho da OI varia, dependendo das características físico-químicas da água de alimentação e da qualidade da água que se deseja obter como produto final.

O mercado de membranas de OI está em franca expansão em todo o mundo. Essa realidade ocorre não apenas na dessalinização de água do mar e para aplicações tradicionais, como na desmineralização de água salobra e no tratamento de água em baixas pressões (para caldeiras e torres de resfriamento), mas incluiu uma grande variedade de aplicações de tratamento de águas residuárias, bem como voltada ao setor de tratamento de água municipal e, ainda, para produção de água de reúso (ROVANI, 2012; YI, SHI, 2012; GABBRIELLI, 2014).

Várias vantagens dos sistemas de OI os tornam particularmente atraentes para o tratamento de águas residuárias, incluindo: i) são simples de projetar e operar, têm baixos custos de manutenção e são de natureza modular, tornando fácil a ampliação dos sistemas; ii) são capazes de remover contaminantes inorgânicos e orgânicos simultaneamente; iii) permitem a recuperação de fluxos com nenhum efeito sobre o material a ser recuperado; iv) requerem menos energia e oferecem menores custos de capital e operacionais que muitos sistemas de tratamento convencionais; e v) os processos de OI podem reduzir consideravelmente o volume de correntes de águas residuárias, de modo que essas podem ser tratadas de forma mais eficiente e rentável por outros processos. Além disso, os sistemas de OI podem substituir ou ser usados em conjunto com outros processos de tratamento, tais como oxidação, adsorção, extração ou tratamento biológico, entre outros, para produzir água de alta qualidade que pode ser reutilizada ou descarregada (WILLIAMS, 2003; WHO, 2011).

A literatura reporta inúmeras aplicações da OI para o tratamento de águas residuárias industriais em diversos setores, com pré-tratamentos adequados a cada caso. Embora em número mais reduzido, foi possível identificar referências abordando a aplicação de membranas de OI para o tratamento de águas superficiais de rios com a finalidade de produzir águas de processo e água desmineralizada (CLEVER *et al.*, 2000; HUNG, NAIR, 2005; KREMSER *et al.*, 2006; SIXEL, 2009). Conforme relatado por esses autores, tanto o pré-tratamento convencional, como associado a membranas de UF, foram capazes de remover as partículas suspensas e micro-organismos da água proveniente de rios, superando as diferenças na qualidade da água captada, que são ocasionadas pelas condições meteorológicas e, assim,

adequar aos requisitos da água de alimentação à montante das membranas de OI. Os parâmetros de qualidade dos permeados obtidos atenderam às exigências do uso a que se destinavam.

A primeira utilização de um sistema de tratamento de água para caldeiras de alta pressão, por desmineralização com membranas de OI, ocorreu no final dos anos 80, em um mercado no qual estavam consolidadas as resinas aniônicas e catiônicas e que requer especificações de qualidade elevadas (ROVANI, 2012). A operação segura e livre de corrosão de uma caldeira requer monitoramento e tratamento de água adequado, com ênfase na remoção de possíveis espécies corrosivas. Outros parâmetros da água tratada para caldeira são os baixos índices de dureza, alcalinidade, dióxido de carbono, oxigênio, dióxido de silício e o valor de pH acima de 8,5 (CUDA, POSPÍSIL, TENGLEROVÁ, 2006).

Em termos de valores monetários, o mercado específico para membranas de OI e os componentes do sistema, chegou a 5,4 bilhões de dólares em 2014 e está previsto aumentar a uma taxa composta de crescimento anual de 10,5%, atingindo 8,8 bilhões de dólares em 2019 (BCC, 2014). Esse crescimento foi impulsionado, principalmente, por aplicações de dessalinização de água municipal, e também para tratamento de água de processo e reúso de água. Os componentes incluem filtros cartuchos de pré-tratamento, bombas, vasos de pressão, módulos de membrana e partes acessórias, tais como válvulas e medidores (BCC, 2014). De acordo com a GWI (2014), o mercado global de dessalinização supera 11,5 bilhões de dólares e o desenvolvimento previsto é para chegar a mais de 14 bilhões de dólares em 2018.

As principais empresas fabricantes de membranas são *DOW-Filmtec*, *Hydranautics (Nitto-Denko)*, *Toray*, *CSM*, *Koch Membrane Systems* e *GE Osmonics*, que estão fazendo grandes investimentos para atender às crescentes demandas de água (SHENVI, ISLOOR, ISMAIL, 2015). Diversas empresas, entre elas multinacionais, possuem filiais no Brasil, como *Dow (Water & Process Solutions)*, *Degremont (SUEZ)*, *Veólia*, *Koch Membrane*, *GE (Power & Water)* e desenvolvem projetos (VICTER, 2015).

Devido à maturidade do processo para dessalinização, a OI implica em custos de investimentos inferiores comparados a outras tecnologias, bem como menor prazo para construção das instalações e um incremento da capacidade da unidade relativamente fácil, com confiabilidade e eficiência energética sem paralelos (FRITZMANN *et al.*, 2007; SEMIAT, 2008; GREENLEE *et al.*, 2009; IDA, 2014). Consequentemente, a OI se tornou

uma das várias opções de recursos hídricos e em muitos casos já é competitiva com fontes tradicionais. A energia necessária para dessalinizar a água de mar com OI diminuiu para menos de $3 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ e nas grandes unidades pode custar menos que 1,00 dólar por m^3 (GABBRIELLI, 2014).

O *ranking* dos 10 países com maior capacidade instalada para produção de água dessalinizada com base em membranas de OI, em ordem decrescente, são: Estados Unidos, Arábia Saudita, Espanha (especialmente Barcelona, com a maior unidade de OI da Europa), China, Emirados Árabes Unidos, Argélia, Japão, Coreia do Sul, Austrália e Índia (IDA, 2014). Nos Estados Unidos existem cerca de 2.000 unidades de dessalinização por OI (destaque para os Estados da Flórida, Califórnia e Texas). A Arábia Saudita começou a produzir água purificada na sua nova unidade Ras al-Khair, no Golfo Pérsico, em 2014, e quando estiver funcionando com sua capacidade total, o complexo a noroeste de Jubail será o maior do mundo, com uma produção de 1.025 milhões de m^3 de água dessalinizada por dia (RAMOS, 2015). Além da Austrália, Israel é outro país que vem investindo na tecnologia de OI há vários anos em diversas unidades de dessalinização (MIT, 2015).

2.1.2 A osmose inversa no Brasil

O Brasil conta com 186 unidades de dessalinização. Um destaque está no Estado de Pernambuco, no arquipélago de Fernando de Noronha, que é a única unidade para abastecimento público do país que usa água do mar e está em operação desde 1999. O sistema utiliza a tecnologia de membranas de OI, com sete vasos de alta pressão e cada vaso contém quatro módulos de membranas. A capacidade de produção média é de 600 m^3 de água por dia, insuficiente para atender à demanda da população local e de turistas. Recentemente, o sistema recebeu investimento e instalação de novos vasos de pressão para atingir uma produção de água da ordem de 1.440 m^3 por dia, o que é considerada uma pequena aplicação (BRASIL, 2014). Segundo entrevista divulgada (BRASIL, 2014), o professor Kepler Borges França, coordenador do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na Paraíba, afirma que há viabilidade econômica da tecnologia de OI aplicada no Brasil. O pesquisador justifica que entre os processos térmicos de dessalinização, a destilação tem um custo de 10 a 15 vezes superior ao de técnicas com membranas e que com a OI, é possível gastar apenas 1,00 Real para dessalinizar um metro cúbico de água salobra e entre 1,50 e 2,00 Reais de água

do mar. O especialista, que desenvolve um trabalho com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), afirma que, atualmente, o esforço do trabalho da sua equipe é levar a dessalinização para todas as capitais do litoral brasileiro a fim de minimizar a escassez de água provocada pelo grande consumo em condomínios à beira-mar. Segundo ele, a dessalinização é viável para evitar situações de desabastecimento, como a que ocorre em São Paulo (SP), e tem um custo menor que a construção de canais para levar água aos grandes centros urbanos. Nesse momento de crise hídrica, que afeta especialmente a região sudeste do Brasil, e também outros países da América Latina, os sistemas de OI são uma opção para a indústria e governos para fins de tratamento de água de fontes alternativas, ou para reúso (BRASIL, 2014).

Uma iniciativa brasileira, o Programa Água Doce (PAD), do MMA, iniciado em 1997, desenvolveu técnicas de dessalinização em toda a região Nordeste do Brasil, na qual a disponibilidade hídrica é baixa e a salinidade das águas subterrâneas é elevada. Um investimento em sistemas por membranas de OI foi feito, objetivando produzir água de qualidade destinada a populações de baixa renda em comunidades do semiárido. Em 2004, mais de três mil dessalinizadores de pequeno porte estavam instalados no semiárido do Nordeste. O Governo Federal sinalizava a ampliação desse número, indicando a intenção de recuperar os equipamentos parados por falta de manutenção e mau uso e, atualmente, atende a nove Estados da federação e se concentra na manutenção e no aproveitamento da estrutura de dessalinizadores instalados na década de 90 (BRASIL, 2014). Desde 2010, as ações do PAD têm como meta atender um quarto da população rural do semiárido, ou seja, aproximadamente 2,5 milhões de pessoas, até 2019 (BRASIL, 2012 b). Os principais resultados relatados até 2016 foram a realização de diagnósticos técnicos e ambientais em mais de 200 localidades do semiárido, recuperação de 151 sistemas de dessalinização, implantação de 14 unidades demonstrativas e 1.200 sistemas para atender cerca de 150 mil pessoas (BRASIL, 2016).

A dessalinização de água do mar usando membranas de OI também tem sido uma alternativa para as usinas termoelétricas instaladas em locais com escassez de água doce no Brasil, como acontece na região nordeste (SOUZA *et al.*, 2016). Atualmente, embora as informações sejam escassas, o uso de membranas de OI no país está mais concentrado no setor industrial, dotado de cogeração de energia, que precisa desmineralizar grandes volumes de água. Existem inúmeros sistemas de desmineralização de água por OI operando em refinarias de petróleo, siderúrgicas, usinas de açúcar e álcool, indústrias farmacêuticas, têxteis e de papel e celulose.

2.1.3 O descarte de módulos de membranas de osmose inversa

Por membranas de OI descartadas, entende-se módulos que foram removidos da sua aplicação principal, devido a uma diminuição no desempenho da membrana, abaixo das especificações necessárias.

Devido à grande expansão do uso da tecnologia de OI em todo o mundo, conforme contextualizado anteriormente, está ocorrendo um dramático aumento no descarte de módulos de membranas, com consequentes impactos ambientais adversos, como uma questão mundial emergente crítica a ser equacionada.

A grande quantidade de membranas descartadas é um resíduo que requer uma disposição final e não apresenta nenhum interesse comercial. Na atualidade, os módulos de membranas de OI descartados em todo o mundo são, geralmente, dispostos em aterros sanitários, com poucas alternativas de reutilização (LAWLER *et al.*, 2012).

Até o momento, foi identificado um número limitado de publicações que abordam estudos sobre esse tipo de impacto. A Figura 2.1.3.1 apresenta o crescimento da massa anual de módulos de OI disposta no mundo até 2015, considerando uma vida útil média das membranas de seis anos e o inventário das instalações atuais.

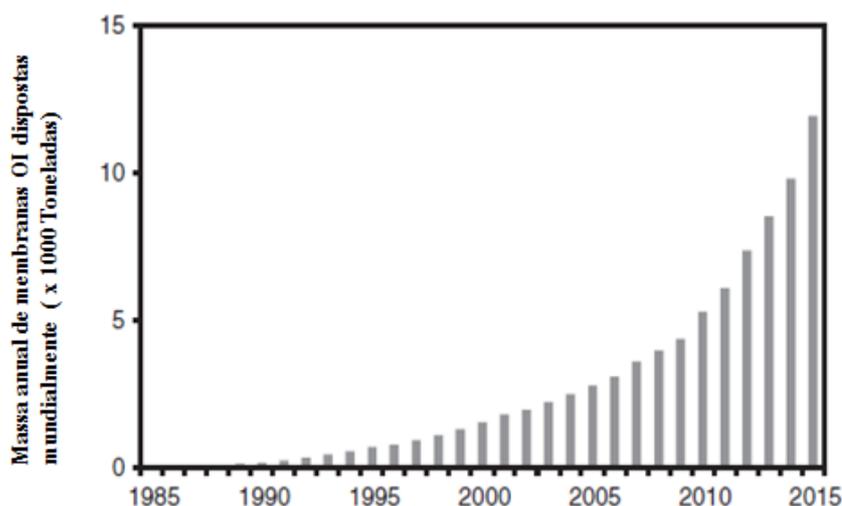


Figura 2.1.3.1 - Estimativa da massa anual disposta de membranas de OI no mundo. Fonte: Adaptado de Lawler *et al.* (2012).

Segundo o perfil indicado na Figura 2.1.3.1, a massa de membranas anualmente dispostas no mundo chegou a 12.000 toneladas (equivalente a 27.000 m³) em 2015, mostrando claramente a magnitude do eminente desafio de eliminação a ser projetado para a próxima década. Esse levantamento se baseia em uma estimativa grosseira considerando sistemas de OI de passagem única; na realidade, esses números podem ser mais elevados, pois as unidades de dessalinização e de desmineralização de água usam sistemas de vários estágios, requerendo um número ainda maior de módulos. Consequentemente, a disposição atual dos módulos de OI descartados resulta em impactos ambientais expressivos e crescentes, daí a necessidade de reduzir a sua eliminação direta.

Embora os componentes da membrana polimérica sejam principalmente inertes, ainda existe uma degradação de 1 a 5% do material durante o período de tempo de 100 anos de duração (ARENA, MASTELLONE, PEROGINI, 2003).

As membranas são descartadas, geralmente, quando o fluxo e a qualidade do permeado são irrecuperáveis (< 15% do inicial). Segundo Sahuquillo, Muñoz e Pérez (2015), nas instalações de tratamento de água salobra de poços, considera-se, em média, uma reposição anual de 10%, que pode ascender até 20%, dependendo do pré-tratamento; em unidades industriais, a reposição anual é de 25% e em instalações de tratamento terciário de águas residuárias, da ordem de 33%.

É evidente que, embora a indústria de dessalinização por OI esteja bem estabelecida e num contexto de crescente aumento na demanda pela produção de água, inclusive para produção de água de reúso, ela enfrenta o desafio de melhorar a sua sustentabilidade ambiental.

2.2 Aspectos que afetam a vida útil das membranas de osmose inversa

No amplo contexto da reciclagem, é muito importante entender os aspectos que afetam a vida útil das membranas de OI, pois evitar o seu descarte precoce, assim reduzindo a produção de resíduos, é o primeiro passo na hierarquia de gestão de resíduos sólidos.

O desempenho da membrana de OI pode ser avaliado em termos de: i) fluxo de permeado; ii) rejeição salina; e iii) percentagem de recuperação de água.

O fluxo de permeado é o fluxo em que as moléculas de água se difundem através da membrana (expresso em volume por unidade de tempo por área de membrana) e depende das características físicas da membrana e das condições de operação do sistema, ou seja, pressão de alimentação, temperatura e concentração de sal (BAKER, 2004, HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). A rejeição salina refere-se à eficácia de uma membrana para remover os sais a partir de uma solução. Essa rejeição varia ligeiramente para íons específicos e a rejeição total é determinada dividindo-se a diferença entre as concentrações de sal na água de alimentação e na água tratada pela concentração de água de alimentação. No caso das membranas CFF de poliamida de OI, são comumente referenciadas ao íon sódio (Na^+), com rejeição superior a 99,5% (BCC, 2014; FRAVEL JR., LINDSEY, 2015). Em relação ao percentual de recuperação de água do sistema de OI, por definição, é calculado com base na razão entre a quantidade de permeado produzido e a quantidade total de água que alimenta o sistema, expresso em percentagem (BAKER, 2004; FRAVEL JR., 2014).

Em geral, para sistemas de OI operando na dessalinização de água do mar, recomenda-se que a percentagem de recuperação não ultrapasse 15% para cada módulo instalado no vaso de pressão. Desse modo, a recuperação típica de um sistema de OI está entre 40 e 60% da vazão de alimentação. A pressão osmótica depende da concentração de solutos, temperatura da solução e do tipo de íons presentes. Quanto maior for a concentração da solução, maior será o valor da pressão osmótica dessa solução. Assim, um aumento da recuperação de água ocasiona o aumento da pressão osmótica na corrente do concentrado, necessitando de pressões mais elevadas de operação. Normalmente, as pressões de operação se situam próximas a 70 bar (7 MPa), suficientes para atender as especificações da água para abastecimento (LERMONTOV *et al.*, 2011).

Muitos esforços foram feitos nas últimas décadas para estender o tempo de vida útil das membranas de OI, em destaque: i) a concepção de novos módulos de membranas; ii) a combinação com processos de pré-tratamentos mais eficientes; iii) o desenvolvimento de técnicas anti-incrustantes; e iv) procedimentos adequados de limpeza das membranas. Na sequência, cada um desses temas é discutido.

2.2.1 Concepção de novos módulos de membranas

O módulo é o elemento básico de um sistema de membranas que congrega todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação da membrana como unidade de separação, incluindo a

membrana e o seu suporte, canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado. Os módulos são projetados com os seguintes objetivos: limitar o acúmulo de material retido pela membrana mediante a otimização da circulação do fluido a ser tratado, maximizar a superfície da membrana por volume de módulo e impedir que o permeado seja contaminado pelo material concentrado. Outros requisitos incluem simplicidade de manuseio, permitir limpeza eficiente da membrana e volume mínimo retido no interior do módulo (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

Em relação à configuração do módulo de membranas, a mais amplamente utilizada em processos de OI é a enrolada em espiral, com revestimento de fibra de vidro. A Figura 2.2.1.1 mostra um corte transversal de um módulo em configuração espiral de membrana de OI, mostrando sua complexidade de estrutura, com seus diversos componentes.

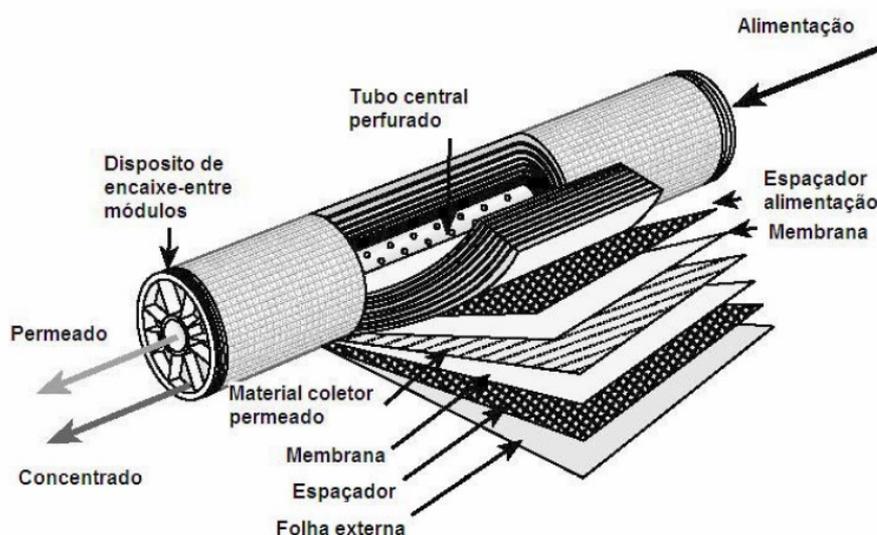


Figura 2.2.1.1 – Corte transversal de um módulo espiral de membrana de OI. Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

O módulo espiral consiste em envelopes de membranas enrolados em torno de um tubo perfurado. 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. Tanto os envelopes como as folhas de membranas são separados entre si por espaçadores, que servem como canais de escoamento. Esta configuração oferece alta área superficial específica de membrana, boa densidade de empacotamento (relação entre área de membrana por volume), operação em escala de fácil intermutabilidade, baixos custos de substituição de módulos e, mais

importante, é a configuração do módulo de menor custo para produzir a partir da folha de membranas CFF (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001; PEARCE, 2007 b).

Embora essa configuração tenha sido desenvolvida há várias décadas, ela recebeu diversos aprimoramentos. Os principais aprimoramentos foram nas dimensões de espaçadores, nos canais de alimentação e dos vasos de pressão, bem como nos materiais de construção, otimizando a relação entre o projeto do módulo e as características de transporte de fluidos, assim diminuindo a incrustação e perdas de pressão (LEE, ARNOT, MATTIA, 2011).

2.2.2 Processos mais eficientes de pré-tratamento da água de alimentação

A qualidade do permeado depende da qualidade da água de alimentação, do método de pré-tratamento e dos procedimentos utilizados para a limpeza da membrana (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012). O pré-tratamento adequado da corrente de alimentação pode ser considerado o fator mais importante para o bom funcionamento de um sistema de OI, aumentando o desempenho das membranas, produzindo melhor qualidade de permeado e minimizando a frequência de limpezas químicas das membranas.

O objetivo fundamental do processo de pré-tratamento da água de alimentação é eliminar previamente sólidos em suspensão ou espécies que possam se depositar ou precipitar (na superfície da membrana e nos espaçadores existentes nos módulos da membrana), seja de origem mineral, orgânica ou biológica, que poderiam dificultar o processo de separação por OI à jusante (ISAIAS, 2001; HENTHORNE, BOYSEN, 2015). Dentre os materiais que devem ser removidos, estão os sólidos suspensos, matéria orgânica dissolvida, líquidos imiscíveis como óleos, graxas e sais pouco solúveis.

Existem, basicamente, dois tipos de pré-tratamentos utilizados em sistemas de OI: o tratamento convencional e os tratamentos específicos, chamados não convencionais. O pré-tratamento convencional consta de etapas como separação, dosagem química para desinfecção, coagulação, floculação, seguidas de sedimentação e operações de filtração (filtro de areia por gravidade e filtro cartucho). A dosagem química é responsável pelo controle biológico, comumente cloração, seguida da remoção do cloro, bem como adição de produtos químicos associados à coagulação-floculação e, ainda, agentes para inibição de incrustações. Utiliza-se, comumente, cloreto férrico, sulfato de alumínio e polieletrólitos como coagulantes, cloro ou hipoclorito de sódio, ou outros oxidantes ou soluções biocida, para o controle do

crescimento biológico excessivo, e bissulfito de sódio para redução do cloro. O bissulfito de sódio e o sulfato de cobre também podem ser usados como biocidas em sistemas de membranas (NAS, 2008; GAO *et al.*, 2011).

Os pré-tratamentos não convencionais em sistemas de OI usam processos de separação por membranas (MF e/ou UF) e outras técnicas, como sorção (carvão ativado) e troca-iônica, dependendo da necessidade de remoção de contaminantes.

Henthorne e Boysen (2015) revisaram o estado da arte no pré-tratamento da dessalinização por membranas de OI, que progrediu significativamente desde meados de 1990. A ciência de pré-tratamento em sistemas de OI é desafiada pela inata variação na qualidade da água, associada com muitas fontes que podem ser dessalinizadas por meio de processos de membranas. Os sistemas de pré-tratamento de OI consistem, geralmente, de uma série de operações unitárias que abordam cada um dos riscos incrustantes esperados. De acordo com os autores, o pré-tratamento progrediu para incorporar outras operações unitárias, tais como a flotação, e para incluir um vasto corpo de conhecimento de mecanismos de incrustações, particularmente aqueles associados com a incrustação biológica.

Opções de pré-tratamento são semelhantes, tanto em sistemas de OI para água do mar, como para água salobra, dependendo dos componentes específicos da fonte de água (GREENLEE *et al.*, 2009). Águas salobras subterrâneas podem exigir pré-tratamento para remover constituintes específicos, tais como ferro dissolvido, manganês e sulfuretos, que, caso oxidados, podem criar incrustação na membrana de OI (NAS, 2008).

Águas de superfície necessitam de um pré-tratamento com etapa de clarificação, para remover partículas maiores, diminuindo cor e turbidez, assim como a água de poços. Em seguida, requer cloração para remover micro-organismos e reduzir a quantidade de matéria orgânica disponível para o crescimento desses micro-organismos nos canais de alimentação no interior dos módulos da membrana. A filtração finaliza o processo, por auxiliar na remoção de coloides em suspensão (CARTAXO *et al.*, 2006; ROVANI, 2012).

O desempenho do sistema de OI depende da qualidade da água de alimentação. A qualidade dessa água é definida com base na concentração de partículas suspensas e nos níveis de saturação dos sais solúveis. Segundo Baker (2004), a maneira mais indicada para conhecer a

tendência de ocorrência de incrustação por sedimentos é a análise de SDI (Índice de Densidade de Sedimentos) da água de alimentação.

Uma fonte de água é considerada boa quando o SDI é baixo (tipicamente < 2) e com uma baixa contagem de bactérias. Essas águas requerem, normalmente, um sistema de pré-tratamento simples, como a adição de ácido (comumente ácido clorídrico), adição de inibidor de micro-organismos e um filtro cartucho com tamanho de poro nominal de $5 \mu\text{m}$, para proteger a bomba de alta pressão e as membranas das partículas em suspensão. Águas superficiais são caracterizadas por um SDI e contagem de micro-organismos elevados. O pré-tratamento para esse tipo de água é mais elaborado e requer etapas adicionais que incluem, frequentemente, a adição de polímeros, clarificação e filtração em filtros multimeios (CARTAXO *et al.*, 2006). Um SDI menor que 3 indica a possibilidade de operar um sistema de OI por muitos meses entre uma limpeza química e outra. Acima desse valor, é preciso ter cuidado com o sistema, sendo que valores acima de 5 são inaceitáveis e indicam a necessidade de um pré-tratamento mais adequado (BAKER, 2004).

Hoje em dia, um aumento do número de unidades de OI com pré-tratamentos à base de membranas (tais como MF, UF, NF) são considerados para substituir o pré-tratamento convencional (BARTELS *et al.*, 2005; BUONOMENNA, 2013; JAMALY *et al.*, 2014).

Comparados ao tratamento convencional, os benefícios do uso de membranas no pré-tratamento da água de alimentação em sistemas de OI, especialmente UF, já haviam sido reconhecidos. Segundo a NAS (2008) e Jamaly e colaboradores (2014), entre as vantagens, destacam-se: a produção de água de alta qualidade, com baixo potencial de incrustação, independentemente das variações das características da água de origem e a redução da incrustação. Isso resulta em menor frequência de limpezas químicas e vida mais longa da membrana, minimizando o custo geral do tratamento. Desvantagens potenciais incluem o consumo de energia para bombeamento a pressões elevadas e os impactos ambientais adversos do concentrado dessas membranas e a necessidade de disposição, conforme destacado por Hattanakul (2012) e Liyanaarachchi e colaboradores (2014).

Em síntese, os pré-tratamentos não convencionais melhoram o custo operacional devido à diminuição de aditivos químicos na água de alimentação e à baixa manutenção operacional do sistema de OI. Entre os esforços para ampliar a vida útil da membrana, superar o problema das incrustações pode ser considerado essencial.

2.2.3 Incrustações em membranas de osmose inversa

Apesar das inúmeras vantagens comprovadas da membrana CFF de poliamida, uma das suas limitações é a propensão à incrustação e consequente perda de rendimento (SUBRAMANI, HOEK, 2010; TANG, CHONG, FANE, 2011). Sabendo-se que membranas de OI não são porosas, a formação de uma camada de incrustação na sua superfície é o mecanismo de incrustação dominante, intimamente relacionado com a interação entre a superfície da membrana e os agentes incrustantes, inclusive aspectos eletrostáticos (GREENLEE *et al.*, 2009).

Basicamente, quatro tipos de incrustações são encontrados nas membranas de OI, sendo eles: inorgânicas (precipitações de sais, entre eles, hidróxidos de metais e carbonatos, referidos como *scaling*), orgânicas (deposição de matérias orgânicas naturais, como ácido húmico e fúlvico, e muitos compostos orgânicos, mesmo aqueles utilizados para o tratamento da água de alimentação), coloidais (deposição de partículas em suspensão, como óxidos metálicos, proteínas, polissacarídeos, silicatos e argila) e microbiológicas, ou seja, bactérias e fungos (OLIVEIRA, 2007; MATIN *et al.*, 2011; KANG, CAO, 2012).

Os incrustantes por precipitação, de ocorrência comum para membranas de OI, são o carbonato de cálcio e sulfato de bário, possuindo um limite de solubilidade muito baixa, bem como sulfato de cálcio, sulfato de estrôncio, fluoreto de cálcio e complexos de sílica, além, de sais de ferro, manganês e alumínio estarem entre os contaminantes mais comuns em sistemas de OI (GHAFOR, 2002; FRAVEL JR, 2014). Alguns tipos de incrustações, como sulfatos e sílica, podem causar rápida deterioração no desempenho das membranas de OI em termos de grave diminuição na rejeição de sal e queda acentuada na produtividade de água (GHAFOR, 2002).

Segundo Pontié e colaboradores (2005), enquanto a incrustação inorgânica de membranas por sais de cálcio pode ser controlada mediante ajuste de pH e pela adição de anti-incrustantes, a prevenção à incrustação orgânica, coloidal e à bioincrustação são tarefas muito mais desafiantes, que geralmente requerem um sistema de pré-tratamento adequado. Tipicamente, o uso de anti-incrustante irá proporcionar uma recuperação maior da membrana que apenas o uso de ácido. O anti-incrustante provoca a complexação das espécies cátions para evitar a precipitação; o ácido reduz as concentrações das espécies de ânions, tais como bicarbonato de cálcio, para evitar a precipitação de carbonato. Ambos os mecanismos são diferentes e a dose

relativa pode ser otimizada para maximizar a recuperação do sistema e reduzir o custo (GHAFOUR, 2002).

A deposição de incrustações coloidais (incluindo coloides inorgânicos rígidos e macromoléculas orgânicas) em membranas de OI e NF é um dos principais mecanismos incrustantes no tratamento de águas residuais. Ocorre a formação de uma camada de torta, que pode afetar negativamente o fluxo da membrana devido à: i) resistência hidráulica da camada de torta e/ou ii) pressão osmótica aumentada pela camada de torta (TANG, CHONG, FANE, 2011). No caso de incrustações orgânicas, Ang e colaboradores (2011 a) propuseram que um agente de limpeza eficiente e as condições de limpeza favoráveis poderiam ser selecionados considerando dois mecanismos importantes: reação química entre os agentes de limpeza e os agentes incrustantes na camada de incrustações, e a transferência de massa entre as fases de agentes químicos e camada de incrustação e vice-versa.

A incrustação causada pela presença de coloides (SDI alto), orgânicos e bactérias na água de alimentação é controlada por procedimento prévio; esse tipo de incrustação afeta principalmente os primeiros módulos de membranas da série. A incrustação causada por precipitação é maior quanto maior a presença de sais na corrente de alimentação. No entanto, as últimas membranas do conjunto de módulos (do último estágio) são as mais afetadas por esse tipo de incrustação, pois são expostas à água mais concentrada (BAKER, 2004).

Os compostos orgânicos podem aderir fortemente à superfície da membrana do OI e causar o declínio do fluxo de permeado. Além disso, os efluentes ricos em matéria orgânica e na presença de bactérias proporciona uma combinação que promove a bioincrustação das membranas de OI (BARTELS, *et al.*, 2005). A bioincrustação é definida como a consequência da fixação irreversível e o crescimento de células bacterianas sobre a membrana (MATIN *et al.*, 2011) e pode ser considerada o tipo de incrustação mais comum nas membranas de OI (CHESTERS *et al.*, 2011).

Os biofilmes, como estratégia de crescimento de micro-organismos presentes na água de alimentação, restringem rapidamente o fluxo de permeado e causam uma redução global na capacidade de produção de água. Uma vez que se estabelece um biofilme sobre a membrana, sua remoção pode ser extremamente difícil ou até impossível, dependendo da extensão do biofilme e da sua idade (BARTELS *et al.*, 2005; WHO, 2007).

Embora a incrustação de membranas seja medida, tradicionalmente, pela redução do fluxo de permeado em função do tempo, esse método é inadequado para caracterizar o desenvolvimento da incrustação em um processo de OI. Foi comprovado que quando o fluxo de permeado é notoriamente modificado, a membrana já foi severamente afetada e que sua recuperação para a permeabilidade original pode ser impossível (HOANG, STEVENS, KENTISH, 2010; CHESTERS *et al.*, 2013).

De acordo com Rana e Matsuura (2010), não há membranas que estejam livres de incrustações em qualquer circunstância, sendo o princípio geral não como eliminar incrustações, mas como a incrustação pode ser mais bem gerenciada.

Os esforços de desenvolvimento de técnicas anti-incrustantes ao longo dos últimos 20 anos identificaram os parâmetros-chave do processo que são necessários para obter água estável de alta qualidade. A utilização seletiva desses desenvolvimentos pode controlar incrustações orgânicas, coloidais ou biológicas, bem como a formação de deposições inorgânicas. Um diagnóstico claro da magnitude das incrustações por análise da água de alimentação e autópsia da membrana (técnica destrutiva que fornece uma visão ampla da condição dos elementos de membrana) em combinação com desenho adequado de processos e operações (pré-tratamento e dosagem química) e um plano de limpeza eficaz deve permitir uma estratégia de controle eficaz de incrustações (UNESCO, 2015 a). Assim, é possível constatar a grande importância da gestão da incrustação para a manutenção da vida útil da membrana.

Segundo Kang e Cao (2012), o desenvolvimento de novas estratégias anti-incrustantes está relacionado a melhorias no processo de fabricação das membranas via polimerização interfacial, com a modificação da superfície da membrana convencional de OI, e, ainda, na exploração de novos materiais para membranas de OI.

Por fim, o desempenho de membranas de OI incrustadas pode ser parcialmente restaurado mediante método de limpeza química eficiente, juntamente com procedimentos de manutenção aprimorados, tornando possível atingir fluxo de permeado e pressão desejados, com uso mínimo de produtos químicos (PONTIÉ *et al.*, 2005; CREBER *et al.*, 2010; UNESCO, 2015 a).

2.2.4 Procedimentos adequados de limpeza das membranas

A limpeza das membranas é de grande importância e tem impactos técnicos e econômicos expressivos sobre as operações do processo de OI. A limpeza ótima está estreitamente ligada à natureza da incrustação. Assim, o conhecimento tanto do tipo (orgânico, inorgânico ou biológico) e entendimento das complexas interações entre os agentes incrustantes e a membrana são muito importantes para o sucesso da limpeza.

O procedimento de limpeza é classificado em físico, químico ou físico-químico, sendo que o químico é o mais utilizado para sistemas de membranas de NF e OI. Entende-se que um procedimento e frequência de limpeza são eficientes quando o fluxo da membrana é recuperado, ou seja, quando o fluxo de permeado atinge um valor próximo ao do início do processo. A seletividade da membrana também deve atender às especificações desejadas.

Tanto para os casos de membranas de baixa pressão (MF e UF), como para membranas de alta pressão (NF e OI), produtos químicos são usados periodicamente para limpeza, com o objetivo de manter o desempenho do sistema e prolongar a vida das membranas. Os processos de MF e UF também consomem água para a limpeza periódica das membranas por retrolavagem (circulação em sentido inverso), estimada de 5 a 10% da capacidade da unidade (LERMONTOV *et al.*, 2011), além de soluções para limpeza química. Soluções alcalinas e surfactantes são usados para remover contaminantes orgânicos e biofilmes e soluções ácidas são, comumente, empregadas para remover deposições inorgânicas.

A maioria das unidades de OI fazem limpeza de manutenção das membranas toda semana. Além disso, a frequência recomendada de limpeza química de recuperação das membranas é de duas a quatro vezes por ano (em ocasiões programadas). A duração dessa limpeza é de cerca de 2 horas, podendo variar, conforme o tipo e a severidade da incrustação. Para limpar as membranas, circula-se uma solução de limpeza química através da série de membranas. Se o pH da solução de limpeza aumentar ou diminuir em mais de 0,5 durante a limpeza, deve ser adicionado mais agente de limpeza. Soluções de limpeza turvas ou fortemente coloridas devem ser substituídas e a limpeza deve ser repetida com uma nova solução. Após a circulação, a solução de limpeza usada é retirada para um tanque de armazenamento e as membranas são lavadas com água permeada. A água é usada para remover toda a solução de limpeza residual das membranas, a fim de preparar o sistema para a retomada do funcionamento normal (DOW, 2012).

A Tabela 2.2.4.1 reúne as principais categorias de agentes utilizados na limpeza química de membranas com respectivas aplicações e mecanismos de ação.

Tabela 2.2.4.1 – Categorias de agentes de limpeza química de membranas, aplicações e mecanismos de ação

Agente de limpeza	Aplicação	Mecanismo de ação	Referências
Alcalinos	Remoção de coloides inorgânicos (silte). Remoção de sílica e silicatos metálicos. Remoção de incrustação orgânica e biofilmes.	Hidrólise e solubilização. Geração de interações eletrostáticas entre as incrustações e as membranas carregadas negativamente quando o pH da solução é elevado.	D'Souza e Mawson (2005)
Ácidos	Remoção de depósitos de sais inorgânicos	Hidrólise ou solubilização ou quelação.	Zondervan e Roffel (2007)
Agentes quelantes	Remoção de óxidos metálicos	Agentes de adsorção de íons metálicos. Quebram a integridade estrutural da camada de fixação de remoção de cátions bivalentes na camada de incrustação, que servem como agentes de ligação para as moléculas orgânicas.	Ang <i>et al.</i> (2011 a)
Surfactantes	Remoção de incrustação orgânica e biofilmes	São compostos que favorecem a formação de interfaces em misturas heterogêneas e são aplicados a incrustações hidrofóbicas como óleos, gorduras e graxas. Possuem ambos os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos e são semi-solúveis em solventes orgânicos e aquosos. Podem solubilizar macromoléculas por meio da formação de micelas em torno deles e ajudam a limpar a superfície da membrana.	Ang <i>et al.</i> (2011 b)
Sais inertes	Remoção de orgânicos hidrofílicos formadores de gel	Promovem o inchamento da camada de incrustação (devido à diferença de pressão osmótica entre a solução e a camada de gel) e uma reação de troca iônica entre o sal e a incrustação.	Lee e Elimelech (2007)
Biocidas	Inibição do crescimento biológico	Inativação metabólica dos micro-organismos	Matin <i>et al.</i> (2011)

Os agentes quelantes e surfactantes, tomados isoladamente, geralmente, não constituem agentes de limpeza em si mesmos e, na maioria das vezes, eles são parte das soluções comerciais e detergentes.

A literatura reporta amplamente que a escolha ótima de um procedimento de limpeza química é uma questão complexa, em função do material da membrana e dos mecanismos de

incrustação presentes, envolvendo o tipo de agente de limpeza e sua concentração, pH, temperatura e duração do procedimento. A subdosagem de agentes químicos resultará na remoção ineficaz da incrustação e, portanto, recuperação inadequada de desempenho. Por outro lado, a sobredosagem pode ter efeitos prejudiciais indesejados sobre a camada seletiva da membrana, inclusive por faixa de pH não compatível às recomendações dos fabricantes (ANG *et al.*, 2011 b). O custo adicional de produtos químicos excessivos, como resultado da sobredosagem, pode ser expressivo. Além disso, há aspectos de segurança no uso dos agentes de limpeza e a descarga de produtos químicos no ambiente pode ter efeitos nocivos. Por exemplo, a descarga de EDTA, que é não biodegradável, nas águas receptoras e para o ambiente pode remobilizar íons de metais-traços tóxicos a partir do solo (PIHKO, RISSA, AKSELA, 2004), e a eliminação de NaClO em efluentes pode levar à formação de compostos organoclorados (trihalometanos e cloraminas), considerados compostos cancerígenos que trazem riscos à saúde humana (SILVA, MELO, 2015).

Em condições reais, o volume de solução de limpeza é definido pelo volume do sistema de OI, o qual é indicado pelo fabricante da membrana. Esses volumes podem ser descarregados com o concentrado, dependendo da situação (AWWA, 2004; NAS, 2008).

Após a circulação do agente de limpeza pelo sistema, normalmente, as membranas são deixadas em limpeza de imersão pelo período de 1 a 15 horas e, comumente, é realizada com aquecimento até 35 °C (DOW, 2012). A prática demonstra que, no geral, são obtidos melhor tempo do ciclo operacional e recuperações de fluxo mediante combinações sequenciais de limpeza alcalina e ácida.

Quando não se observa diferença nos resultados de recuperação de permeabilidade, seja na sequência de limpeza ácida-alcalina ou alcalina-ácida, o manual do fabricante (DOW, 2012) recomenda fortemente a limpeza alcalina como o primeiro passo de limpeza. Segundo esse manual, a limpeza ácida somente deve ser aplicada como um primeiro passo, se for conhecido que apenas carbonato de cálcio ou óxido e/ou hidróxido de ferro estejam incrustando a membrana. Agentes de limpeza ácidos reagem tipicamente com sílica, orgânicos (por exemplo, ácidos húmicos) e biofilme presentes na superfície da membrana e podem causar um declínio do seu desempenho. Por vezes, uma limpeza alcalina pode restaurar o declínio que foi causado pela limpeza ácida inicial, mas muitas vezes a situação não pode ser revertida.

Em relação aos biocidas, além do uso no pré-tratamento da água de alimentação do sistema de OI, uma segunda aplicação geral de biocidas é na preservação das membranas e componentes do módulo durante longos períodos de armazenamento de membrana ou encerramento da fábrica (MATIN *et al.*, 2011).

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂), isoladamente ou em uma mistura com ácido peracético (HCH₃CO₃), pode ser usado com sucesso para o tratamento de sistemas de NF e de OI biologicamente contaminados. Recomenda-se H₂O₂ diluído a 0,2% (m/m), pH de 3-4 em recirculação durante 20 min a uma temperatura inferior a 25 °C para resultados biocidas ideais e maior vida útil da membrana (DOW, 2012).

A seguir, com base na recomendação técnica do fabricante, a Tabela 2.2.4.2 apresenta as principais formulações típicas de limpeza aplicadas para membranas de OI, com o objetivo de remover os vários tipos de incrustações. Destaca-se que, ao longo de todo o presente trabalho, as formulações de limpeza química das membranas são expressas em percentagem (m/m), exceto se indicado de modo diferente em algum caso particular.

Tabela 2.2.4.2 – Incrustações e formulações típicas de limpeza para membranas de OI

Tipo de Incrustação	Solução de Limpeza (%) (m/m)
Sais inorgânicos (CaCO ₃)	0,2% Ácido clorídrico (HCl), pH 1-2 0,5% Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄), pH 1-2 2% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 4
Sulfatos (CaSO ₄ , BaSO ₄)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH), pH 12 ou 1% EDTA tetrassódico (Na ₄ EDTA) ^a , pH 12 (máximo 35 °C)
Oxidos metálicos	1% Hidrossulfito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄), pH 5 10% Ácido sulfâmico (NH ₂ SO ₃ H) pH 3-4 2% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 4
Coloides inorgânicos (silte)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH), pH 12 ou 0,025% Dodecil benzeno sulfonato de sódio (Na-SDS) ^b , pH 12 (máximo 35 °C)
Sílica e silicatos metálicos	0,1% Hidróxido de Sódio (NaOH), pH 12 ou 0,025% Na-SDS, pH 12 (máximo 35 °C)
Orgânicos e biofilmes	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 12 ou 0,025% Na-SDS, pH 12 (máximo 35 °C) 1% Tripolifosfato de sódio (Na ₅ P ₃ O ₁₀), pH 12 1% Fosfato trissódico (Na ₃ PO ₄), pH 12 1% EDTA tetrassódico (Na ₄ EDTA) ^a , pH 12. 0,2% Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂), pH 3-4.

Fonte: Adaptado de DOW FILMTEC™ (2012)

Notas:

^a (Na₄EDTA) indica o etilenodiamino tetracetato de sódio.

^b Na-SDS indica o NaC₁₂H₂₅SO₄.

Madaeni e Samieirad (2010) estudaram diferentes agentes de limpeza para a membrana CFF de poliamida utilizada no tratamento de águas residuárias da indústria. Os agentes de limpeza estavam entre uma ampla variedade de produtos químicos, incluindo ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico (respectivamente, HCl, HNO₃ e H₂SO₄), uma base, hidróxido de sódio (NaOH), um agente de complexação (Na₄EDTA) e um surfactante aniônico, dodecil benzeno sulfonato de sódio (Na-SDS), além de algumas combinações entre esses agentes. Para atingir alta eficiência de limpeza, foram estudados os efeitos de fatores físicos (velocidade do fluxo tangencial, temperatura e tempo). A remoção de resistência devido à incrustação e a recuperação do fluxo de permeado foram utilizadas para demonstrar a eficiência de limpeza. O resultado mostrou que os ácidos não foram eficazes na recuperação do fluxo de permeado, no entanto, as duas fases de surfactante e de limpeza alcalina, incluindo NaOH e Na-SDS, seguido por ácido, tal como o HCl, proporcionou uma recuperação eficaz do desempenho da membrana. Os parâmetros otimizados de limpeza foram: velocidade de 1,5 m·s⁻¹, temperatura de 35 °C e tempo de 25 min. Li e colaboradores (2005) já haviam reportado que a limpeza simultânea com NaOH e Na-SDS demonstrou maior poder e eficiência de limpeza quando comparado ao uso isolado de NaOH ou Na-SDS.

O Na-SDS é um conhecido surfactante aniônico e agente umectante efetivo, tanto em soluções alcalinas quanto ácidas. O emprego do agente surfactante reduz a tensão superficial do meio e aumenta a solubilidade de resíduos a serem removidos (PLATT, NYSTRÖM, 2007). A ação surfactante do Na-SDS se deve às propriedades elétricas e à forma da molécula de Na-SDS. O grupo aniônico sulfato possui carga negativa e tem grande afinidade pela água, enquanto o grupo alquila (C_nH_{2n+1}) linear de doze carbonos é praticamente apolar, portanto, tem pouca afinidade pela água e grande afinidade por compostos hidrofóbicos. As moléculas de Na-SDS recobrem partículas apolares organizando-se de tal forma que os grupos alquila, apolares, permaneçam em contato com as superfícies hidrofóbicas das partículas, sendo que os grupos sulfato, iônicos, permanecem em contato com a fase aquosa. A superfície das partículas torna-se, então, eletricamente carregada. Isto facilita a limpeza de três formas: impede a aderência na superfície a ser limpa, dificulta a recompactação das partículas de incrustação e facilita a interação das partículas de sujeira com a água (SBQ, 2015). O Na-SDS é recomendado para a limpeza de membranas com bioincrustação ou incrustadas por compostos orgânicos, tais como óleos, gorduras e graxas, que são de difícil remoção, sendo comumente empregado em associação ao NaOH em pH alcalino e em aquecimento (ANG *et al.*, 2011 b; DOW, 2012).

Ang e colaboradores (2011 b) avaliaram a eficiência de vários procedimentos de limpeza química para membranas de OI incrustadas por efluentes de águas residuárias recolhidas de uma estação de tratamento de água municipal. Os procedimentos aplicaram produtos químicos individuais e em pares, na combinação de quatro categorias químicas de agentes de limpeza. Isso incluiu a investigação de soluções alcalinas (NaOH), um agente quelante (etilenodiamino tetraacetato sódico, EDTA), um agente surfactante (Na-SDS) e uma solução de sal concentrada (NaCl). As limpezas foram realizadas sem permeação, em fluxo transversal na velocidade de $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, em temperatura ambiente, durante 15 min. Os resultados indicaram que o emparelhando estratégico de agentes químicos com mecanismos complementares de limpeza pode atingir uma eficiência maior. Nessa avaliação, a maior eficiência de limpeza (94,0%) foi alcançada pelo uso de uma solução de NaCl na concentração molar 0,5 e pH ajustado a 11. Conforme reportado por Lee e Elimelech (2007), sais inertes comuns podem ser utilizados como uma alternativa eficaz para a limpeza de membranas de OI incrustadas por agentes orgânicos hidrofílicos formadores de gel. Em particular, o NaOH (pH 11), pelo efeito da sua alta alcalinidade, demonstrou capacidade excepcional para melhorar o desempenho geral da limpeza. Isso ocorre, possivelmente, devido à sua capacidade para soltar a camada de incrustação, ou seja, a matriz de incrustação se torna mais porosa e facilita a ação de outros agentes de limpeza.

Strugholtz e colaboradores (2005) afirmaram que embora os ácidos minerais fortes, como o HCl e HNO_3 , possam solubilizar os depósitos, os ácidos orgânicos, tais como ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), são mais eficazes para os casos de formação de contaminantes organometálicos. Liikanen, Kuivila e Laukkanen (2002) estudaram diversos agentes para a limpeza de membranas de NF com incrustação biológica, depósitos orgânicos e complexos metálicos. As soluções de limpeza foram introduzidas no sistema e circuladas por 10 min à baixa vazão ($800 \text{ a } 1.000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, equivalente a $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ a } 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e durante 15 min à alta vazão ($1.800 \text{ a } 2.000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, equivalente a $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ a } 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Após a limpeza química, as membranas foram lavadas com água à baixa vazão até a condutividade elétrica do permeado retornar ao valor próximo do inicial e, em seguida, a vazão foi elevada durante 5 min. Nessas circunstâncias, a limpeza alcalina associada com agentes quelantes resultou na limpeza mais eficiente, tanto em termos de remoção da incrustação quanto de recuperação de fluxo de permeado. O ácido cítrico apresenta propriedade quelante cuja eficiência é comparada ao EDTA, que é considerado referência como agente quelante. Nesse estudo, os melhores resultados para recuperação de fluxo foram obtidos pela limpeza ácida combinada

com ácido cítrico a 0,8% e ácido oxálico 0,1% (pH 2), seguida da limpeza alcalina Na₄EDTA a 0,2% (pH 10,9). A limpeza alcalina mais eficiente foi com o uso de solução de tripolifosfato de sódio (Na₃P₃O₁₀) a 0,1% e Na₄EDTA a 0,2% (pH 10,9), levando à recuperação máxima de fluxo.

No estudo sobre pré-tratamento da água de alimentação e a ação de alguns dos principais incrustantes do sistema de OI, Oliveira (2007) investigou as interações dos seguintes agentes de limpeza: ácido cítrico (pH 4), hidróxido de sódio (pH 10), peróxido de carbamida (pH 5) e peróxido de hidrogênio (pH 5). A limpeza foi realizada em sistema de bancada, utilizando-se a membrana incrustada, vazão da solução de limpeza de 80 L·h⁻¹ (2,2·10⁻⁵ m³·s⁻¹) a 35 °C, durante 24 horas. Os testes de permeabilidade hidráulica e de rejeição ao sal (solução NaCl a 2,0 g·L⁻¹) foram sempre realizados antes e após a limpeza química para avaliar a eficiência da limpeza. O autor concluiu que a melhor sequência de limpeza foi utilizando ácido cítrico e hidróxido de sódio. Observa-se que na prática industrial, o ácido cítrico é comumente empregado na limpeza de membranas devido à sua disponibilidade e facilidade de armazenamento na forma de pó.

Como um procedimento complementar/auxiliar à limpeza química de membranas porosas e densas, a literatura registra o uso de técnica de irradiação de ondas ultrassom, com benefícios adicionais de remoção de incrustações e recuperação de fluxo de permeado (LI, SANDERSON, JACOBS, 2002; KOBAYASHI *et al.*, 2003; MUTHUKUMARAN *et al.*, 2005; LODERER *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013; AGHDAM *et al.*, 2015). A maioria dos registros se refere a práticas em escala de laboratório.

Chester e colaboradores (2013) destacaram o conceito de limpeza preventiva e a importância da autópsia da membrana para identificar as incrustações e melhorar o método de limpeza. Os autores indicaram o uso de agentes de limpeza de elevada força iônica em imersão, combinando múltiplos mecanismos, tais como detergentes, quelantes e surfactantes, que desalojam contaminantes de difícil remoção em camadas de biofilme ou argila coloidal. Reagentes efervescentes comerciais de alto pH e de baixo pH foram testados e recomendados, pois as microbolhas formadas agitam a incrustação durante a limpeza em circulação. Além disso, os autores demonstraram uma melhoria significativa na eficiência de limpeza quando os reagentes de limpeza efervescentes foram utilizados em conjunto com microbolhas geradas

por um injetor de ar especialmente concebido, com eficácia na remoção de biofilme e argila, de particular relevância para reforçar a limpeza de membranas de OI.

Frick e colaboradores (2014) avaliaram técnicas de limpeza química, conservação de módulos de membranas de OI descartadas e dosagem de produtos químicos. Foram comparados três módulos espirais descartados de um sistema de desmineralização de águas: um sem conservação (A), um conservado com uma solução de biocida comercial (B), e um módulo retirado da unidade e imediatamente testado (C). Os resultados indicaram que o menor fluxo inicial ($0,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, equivalente a $3,0\cdot 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) foi obtido no ensaio com o módulo de condição A, enquanto o maior fluxo ($20,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ equivalente a $5,7\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ocorreu com o módulo C. A limpeza das membranas foi feita usando soluções de ácido cítrico (pH 4), por imersão, e de hidróxido de sódio a 0,5% (pH 11), por recirculação no sistema, sendo cada etapa de limpeza com duração de 30 min. A incrustação foi eficientemente removida e a recuperação do fluxo de permeado alcançou $27,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($7,6\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) no caso do módulo C.

As conclusões dos diversos autores sobre limpeza química de membranas têm implicações para mitigar incrustações em membranas de OI em diversas aplicações. Procedimentos cuidadosos de limpeza, com dois ou mais agentes químicos utilizados em sequência ou em combinação, podem ser formulados para alcançar uma recuperação de desempenho ideal e uma alta produção de água, minimizando a incrustação após a limpeza e o consumo global de produtos químicos. O aquecimento à temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ é comum, principalmente, na limpeza de incrustações orgânicas.

Evidentemente, o procedimento de limpeza está diretamente relacionado com os mecanismos de incrustação, por isso deve ser avaliado caso a caso. Assim, os resultados obtidos com um efluente ou água específica dificilmente podem ser utilizados como um padrão.

Segundo Fravel Jr. e Lindsey (2014 b), a indústria tem respondido aos efeitos econômicos adversos da incrustação ao abraçar o uso de anti-incrustantes formulados especificamente para aplicações em membranas. Muitos dos formuladores oferecem *softwares* personalizados que fazem uma previsão matemática do percentual de saturação de compostos individuais com base em uma variedade de parâmetros específicos, incluindo componentes de água de alimentação, temperatura, pH e percentagem de recuperação de água desejado do sistema. O produto químico é injetado na corrente de alimentação de OI para evitar, de modo eficaz, a

precipitação de sais pouco solúveis e prolongar o tempo de funcionamento do sistema entre limpezas.

As condições mencionadas indicam claramente a grande interdependência entre os vários fatores, que são: configuração do módulo de membranas, processo adequado de pré-tratamento da água de alimentação e limpeza eficiente das membranas.

Devido à sensibilidade de sistemas de OI a incrustações, pré-tratamentos eficazes têm de ser conjugados a um acompanhamento permanente para evitar a incrustação irreversível. Uma vez que as condições de qualidade de água de alimentação e de operação podem mudar ao longo do tempo, métodos de limpeza aperfeiçoados precisam ser aplicados. Assim, o conjunto de estratégias discutidas pode levar a um aumento da expectativa de vida para as membranas de OI, com benefícios operacionais, econômicos e ambientais decorrentes. Evitar a eliminação precoce das membranas é o primeiro passo na hierarquia de gestão de resíduos.

Embora os agentes de limpeza e desinfecção propiciem a recuperação do fluxo, eles também podem causar danos irreversíveis nas propriedades seletivas das membranas e no desempenho a longo prazo, conforme discutido a seguir.

2.2.5 Efeitos indesejados dos agentes oxidantes

A literatura reporta que uma variedade de soluções empregadas como agentes desinfetantes e de limpeza, tais como o hipoclorito de sódio (NaClO) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), podem alterar a integridade física das membranas de NF e de OI, afetando negativamente suas propriedades seletivas. Devido ao uso desses agentes, ocorre uma diminuição na eficiência de rejeição salina, causada pela degradação química da camada seletiva da membrana (KWON, LECKIE, 2006; KANG *et al.*, 2007; ANTONY *et al.*, 2010; 2016; CRAN, BIGGER, GRAY, 2011; ANTÓN RODRÍGUEZ, 2014; SIMON, NGHIEM, 2014, SURAWANVIJIT, RAHARDIANTO, COHEN, 2016).

No emprego de processos de cloração e remoção de cloro nas instalações de OI, é bem conhecido o fato de que a degradação das membranas ocorre, principalmente, devido ao ataque por cloro, geralmente a partir do NaClO, que no passado era empregado para limpar os módulos de membrana, ou presentes em quantidades residuais, como agente de desinfecção (SOICE *et al.*, 2003). A oxidação das membranas de OI também pode ocorrer,

ocasionalmente, após a desinfecção da tubulação com outros agentes oxidantes como o ácido peracético, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio (CHESTERS *et al.*, 2011).

No caso de uso de H₂O₂ para desinfecção, há dois fatores que influenciam significativamente a degradação da membrana: a temperatura e a presença de ferro. Amostras de membrana FT30 testadas com 0,5% de H₂O₂ a 34 °C apresentaram uma retenção muito baixa de sal depois de várias horas; no entanto, a 24 °C, amostras demonstraram retenção salina compatível à especificação, mesmo depois de 96 horas. O ferro e outros metais, em conjunto com soluções de H₂O₂ também podem causar a degradação da membrana. Amostras de membrana FT30 foram testadas utilizando uma solução 0,15% de H₂O₂ e água de torneira com ferro. Depois de 150 horas, a rejeição salina começou a diminuir dramaticamente. Assim, a exposição contínua a essa concentração de H₂O₂, na presença de ferro, pode danificar a membrana. Em vez disso, é recomendada sua utilização apenas periódica (DOW, 2012).

Os efeitos da cloração em membranas de OI de poliamida aromática foram amplamente relatados na literatura (SOICE *et al.*, 2003; TESSARO, DA SILVA, WADA, 2005; KWON, LECKIE, 2006; KANG *et al.*, 2007; ETTORI *et al.*, 2011; DO *et al.*, 2012; GU, JUN, KWON, 2012; SURAWANVIJIT, RAHARDIANTO, COHEN, 2016). Esses estudos concluíram que o cloro acarreta danos irreversíveis à camada ativa de poliamida, resultando numa perda de integridade da membrana.

Soice e colaboradores (2003) reportaram que o desempenho da membrana declina, especialmente, depois da exposição a um ambiente oxidante (por exemplo, 500 a 2.000 ppm·h de exposição ao cloro, equivalente a 0,5 a 2,0 g·L⁻¹ durante 1 h). De acordo com Kang e colaboradores (2007), a camada ativa de poliamida da membrana exibe baixa tolerância (em média, de 1.000 ppm·h, ou 1,0 g·L⁻¹ durante 1 h) à exposição ao cloro livre, o que, inclusive, é indicado na folha de especificação do fabricante (DOW, 2012). Entende-se por cloro livre ou ativo as espécies oxiclорadas de ácido hipocloroso (HClO) e de íon hipoclorito (ClO⁻).

O impacto adverso da exposição da membrana de OI CFF de poliamida aromática ao cloro foi reavaliado por Surawanvijit, Rahardianto e Cohen (2016). A exposição da membrana na faixa de 50 a 200 mg·L⁻¹ de solução de NaCl durante vários períodos de exposição (2,5-10 h) em um sistema de bancada revelou aumento mensurável da permeabilidade à água da membrana (3-15%) e redução de rejeição salina (de 99,2% da membrana nova para 97,4%). Segundo esses autores, enquanto a degradação de desempenho e/ou perda de integridade da membrana

foi correlacionada com uma intensidade razoável de exposição ao NaClO, a severidade dessa perda de integridade, à mesma intensidade de exposição foi maior para a situação de maior concentração, conforme análises de caracterização superficial das membranas por MEV e AFM, entre outras. Por intensidade de exposição, entende-se o produto da concentração da solução pelo tempo de exposição (expresso em ppm·h). Donose e colaboradores (2013) também haviam observado que o conceito de intensidade de exposição (ppm·h) parece não expressar uma simples cinética de envelhecimento das membranas ao longo de toda a faixa de pH, uma vez que a concentração de oxidante é um fator importante.

Além dos efeitos nocivos do cloro nas membranas CFF de poliamida, a presença de íons metálicos pode catalisar os processos de degradação causados pelo cloro livre (TESSARO, DA SILVA, WADA, 2005; CAUSSERAND *et al.*, 2008). A oxidação da membrana de poliamida utilizando uma solução de monocloramina com a presença de compostos de ferro foi estudada por Gabelich e colaboradores (2005), enquanto Cran, Bigger e Gray (2011), avaliaram a monocloramina na presença de ferro (Fe^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e alumínio (Al^{3+}). Ambos os estudos demonstraram efeitos catalisadores. Segundo Ohno e colaboradores (2016), que avaliaram o NaClO na aceleração da degradação da membrana CFF de poliamida, isso ocorre pela presença de vários íons de metais monovalentes e bivalentes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ba^{2+}), sendo que a potência de degradação de íons metálicos divalentes mostrou-se superior, uma vez que causaram degradação em concentrações muito mais baixas que os íons metálicos monovalentes.

A partir desses estudos, fica evidenciado que a vida útil das membranas de OI é dependente da qualidade da água de alimentação e de diversos aspectos operacionais, inclusive a limpeza química das membranas.

2.3 Reutilização e reciclagem de membranas de osmose inversa descartadas

No amplo contexto de necessidade de ampliar o ciclo de vida das membranas de OI, por razões econômicas e ambientais, métodos para reutilização e reciclagem de membranas de OI descartadas devem ser levados em consideração e investigados (LAWLER *et al.*, 2012; 2015; RATTANAKUL, 2012, ROSA, 2012; AMBROSI, TESSARO, 2013; SAHUQUILLO, MUÑOZ, PÉREZ, 2015; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016).

No caso da disposição em aterros, as membranas são consideradas resíduos sólidos urbanos inertes porque a sua composição é principalmente polimérica. Os componentes inertes não são tóxicos e, portanto, o principal problema associado à sua existência no aterro é devido à ocupação de solo e transporte.

Conforme Bartl (2014), a prevenção de resíduos e reutilização têm alta prioridade e devem entrar em vigor antes da fase de fim de vida do produto ser alcançada. Considerando que a eliminação para aterros representa a opções menos favorável, a recuperação para uso e a reciclagem podem contribuir para diminuir o consumo de recursos primários. Em princípio, sabe-se que os processos de reciclagem necessitam de energia e geram fluxos secundários, ou seja, resíduos, assim resultando em impactos adversos em outras áreas.

As opções de reutilização e reciclagem de membranas de OI descartadas contemplam a reutilização direta dos módulos em outros processos de separação menos restritivos, a reciclagem dos componentes separados do módulo (reciclagem destrutiva), inclusive por incineração do material associada à recuperação de energia, e a conversão química via tratamento oxidativo.

Uma questão muito importante que estudos anteriores não relataram se refere aos impactos ambientais associados aos processos de reciclagem da membrana. Uma perspectiva de ciclo de vida é necessária quando se discute alternativas relacionadas com a extensão da vida útil da membrana de OI. Enquanto algumas alternativas poderiam expandir o tempo de vida de um produto, impactos ambientais não intencionais em outras fases do seu ciclo de vida devem ser discutidos.

Esta seção prossegue mostrando alguns resultados para estender o ciclo de vida das membranas e, assim, ampliar a sustentabilidade da tecnologia. Ao final desse capítulo de revisão de literatura, uma seção específica discute os principais aspectos levantados, com ênfase nas controvérsias e lacunas identificadas na técnica de tratamento oxidativo das membranas descartadas.

2.3.1 Reutilização direta de membranas descartadas

A reutilização é a estratégia de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua alteração física, físico-química ou biológica. O potencial de reutilização direta de módulos de membranas de

OI foi identificado em um número limitado de publicações. Por reutilização direta, entende-se usar membranas que foram consideradas inadequadas para a sua aplicação principal e transportá-las para uma aplicação secundária.

Segundo Pontié e colaboradores (2005) e Lawler e colaboradores (2015), a reutilização direta de membranas de OI descartadas, sem a necessidade de qualquer tratamento adicional é preferível à reciclagem. De qualquer modo, é importante fazer uma avaliação do seu desempenho atual, sendo certamente necessária uma limpeza química. As informações sobre o desempenho da membrana utilizada a partir da aplicação de origem e alguns métodos adicionais de monitoramento e de caracterização podem permitir um procedimento de limpeza adaptado a ser desenvolvido.

Uma pesquisa realizada por Mohamedou e colaboradores (2010) aplicou uma abordagem integrada de autópsia em membranas de OI descartadas. Os parâmetros determinados foram: permeabilidade hidráulica, rejeição salina, variações morfológicas e topográficas (alteração na rugosidade média) e verificação da presença de produtos químicos e/ou contaminantes biológicos. Os autores concluíram que algumas membranas de OI, depois de usadas, apresentaram um comportamento análogo ao de membranas de NF novas, incluindo um aumento na permeabilidade de 1,0 a 2,1 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (equivalentes a $2,8\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ e $5,8\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e uma diminuição da rejeição de NaCl (que é maior que 99,5%), para 35 a 50%, usando pressão transmembrana entre 10 e 30 bar. Conseqüentemente, os autores propuseram que as membranas descartadas, com pouco ou nenhum tratamento, podem ser aproveitadas para tratar águas residuárias, na desmineralização seletiva de águas salobras ou no pré-tratamento da água do mar.

Resultados semelhantes foram obtidos em um estudo desenvolvido na Austrália (PRINCE *et al.*, 2011), que comparou o desempenho de módulos de membranas de OI descartadas com membranas novas. Foi concluído que, embora as amostras de membranas já não estivessem de acordo com os critérios do fabricante (rejeição salina de 99,5%), todas as membranas testadas apresentaram rejeição superior a 96%. Em vista dessa elevada rejeição salina, os autores propuseram a reutilização das membranas para outras aplicações, como o tratamento de água salobra. Outras aplicações diretas de reutilização, tais como o pré-tratamento da OI da água do mar podem ser consideradas como estratégias adequadas de reutilização para membranas

de OI descartadas. Além dessas aplicações para membranas de OI envelhecidas, Pontié e colaboradores (2013) indicaram seu uso para a remoção de excesso de flúor em águas.

Kraemer (2009) e Rosa (2012) estudaram a reutilização de membranas de OI descartadas de processos de desmineralização de águas para aplicação no tratamento da corrente de purga de uma torre de resfriamento em uma empresa do setor petroquímico. O permeado produzido serviu como água de reposição para a torre de resfriamento. Foram avaliados procedimentos de limpeza química, a influência da conservação dos módulos de membranas e a dosagem de produtos químicos por meio de testes realizados em um sistema piloto junto à torre de resfriamento. A unidade piloto era composta por um sistema de pré-tratamento com filtro de areia, tanque dosador de produtos químicos (bissulfito de sódio para inativação de micro-organismos e redução de cloro livre remanescente na água), sistema de dosagem de anti-incrustante, filtro cartucho, tanque de limpeza e vaso de pressão.

O resultado reportado por Rosa (2012) foi que o maior fluxo de permeado inicial obtido ocorreu com um módulo de membrana retirado da unidade de desmineralização de água e instalado imediatamente no sistema piloto. A limpeza química combinada (ácido cítrico pH 4 e hidróxido de sódio pH 11) mostrou-se eficiente na remoção de depósitos na superfície da membrana e consequente recuperação do fluxo de permeado. A autora constatou que o pré-tratamento presente na unidade piloto era ineficiente para tratar a água de alimentação do sistema; isso comprometia o tempo de vida útil das membranas e aumentava a frequência de limpezas químicas. Autópsias destrutivas nas membranas reutilizadas indicaram a formação de incrustações com altos teores de sílica e matéria orgânica. Análises laboratoriais indicaram que o permeado produzido apresentou qualidade superior ao da água clarificada produzida pela empresa.

Lawler e colaboradores (2013) fizeram uma avaliação comparativa da permeabilidade de membranas úmidas e secas, que revelou a grande importância de condições adequadas de armazenamento de membranas de OI descartadas que sejam destinadas à reutilização direta. Segundo esses autores, foi possível uma recuperação apenas parcial do desempenho após a secagem das membranas. Isso ocorre, pois a secagem acarreta uma mudança na morfologia da camada seletiva e/ou camada de suporte da membrana. Conforme reportado por Louie, Pinnau e Reinhard (2011), a falha na conservação e armazenamento adequado dos módulos pode conduzir à secagem da membrana e consequente perda de permeabilidade, resultante do

aumento das ligações de hidrogênio entre cadeias, substituindo as ligações polímero-água que facilitam a permeação. Por essa razão, geralmente, os fabricantes recomendam manter os módulos molhados em solução de bissulfito de sódio ou metabissulfito de sódio e armazenamento em um saco selado para manter a hidratação da membrana e para preservar seu desempenho (DOW, 2012).

Para Lawler e colaboradores (2015), a aplicação secundária mais viável de membranas de OI descartadas envolve condições críticas de água de alimentação que necessitam de substituição regular de módulos de membrana. Baseado em um levantamento das condições de membranas de empresas que facilitam a reutilização e, a partir das especificações dos fabricantes e vida útil esperada, os autores estimaram a vida útil potencial da membrana durante o seu segundo uso. Esse estudo concluiu que uma membrana reutilizada em condições de dessalinização de água salobra corresponde a uma compensação de produção de membrana nova de 33%, seguindo depois para a disposição em aterro sanitário. A reutilização de membranas compensa a produção e, paralelamente, requer um passo adicional de limpeza, embalagem e conservação antes do transporte.

Lawler e colaboradores (2012) sugeriram o estabelecimento de protocolos-padrão de limpeza química, a fim de remover eficientemente a maior parte da incrustação ocorrida durante o processo original de aplicação das membranas. Além disso, esses autores consideram que um passo fundamental no processo de reutilização direta é a validação das membranas limpas, como a permeabilidade, a integridade e a rejeição salina, que devem ser demonstrados antes que as membranas possam ser reutilizadas com sucesso. Isto pode ser obtido simplesmente por meio de um relatório pormenorizado do desempenho das membranas de OI no final do seu tempo de uso na aplicação inicial.

Sahuquillo, Muñoz e Pérez (2015) relataram a experiência do projeto *Remembrance* desenvolvido por um consórcio de empresas na Espanha, que tem por objetivo recuperar membranas de OI (BW-F) em fase de fim de vida para reduzir os custos e aumentar a eficiência global do processo de dessalinização. Esse projeto também objetiva melhorar a viabilidade de instalações de reúso de água e estimular, com menor custo, outras aplicações que necessitam de uma especificação de água de qualidade inferior, como, por exemplo, na indústria ou na irrigação. Segundo esses autores, após diagnóstico por autópsia, as membranas passam por uma limpeza química em uma unidade piloto de recuperação. Após recuperação

dos módulos BW-F, são obtidos $1.000 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ de permeado e uma rejeição de NaCl superior a 96%. Na sequência, as membranas recuperadas são testadas em outra unidade piloto, como tratamento terciário de efluente de decantação secundária, precedida de filtração e MF. As análises microbiológicas da água tratada indicaram o atendimento das exigências para coliformes totais, *Escherichia coli* e *Legionella spp.* Os custos de recuperação das membranas, conforme experimentação na unidade piloto, foi inferior a 95 euros por módulo. Esse projeto espera uma redução de 2.000 toneladas por ano de módulos enviados para aterros, economia de eliminação de resíduos de 80.000 euros por ano, excluindo custos de transporte, com base em custo de aterros praticado em 40 euros por tonelada.

Seguindo essa tendência, conforme citado por Landabaru-Aguirre e colaboradores (2016), em 2014, começou o projeto europeu chamado Life-Releach, que pretende usar membranas de OI reparadas para o tratamento de lixiviados de aterros.

Diante desses estudos, apesar da ausência de detalhes relevantes nas publicações disponíveis, fica evidenciada a importância da reutilização das membranas de OI descartadas. Antes de descartar as membranas, uma prática habitual nas unidades de dessalinização é mudar sua posição para a primeira posição no interior do vaso de pressão pois as membranas colocadas na primeira posição mostram mais incrustações orgânicas, óxidos metálicos e bioincrustação que o restante das membranas (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016).

De qualquer modo, a reutilização direta nem sempre é possível devido à grande incrustação das membranas, em caráter irreversível ou à ruptura física causada por abrasão de partículas sólidas. Assim, seguindo a hierarquia de gestão de resíduos, a reciclagem de módulos de membrana deve ser o próximo passo a ser priorizado. Na sequência, são abordadas as possíveis técnicas voltadas à reciclagem.

2.3.2 Reciclagem de membranas de osmose inversa

A reciclagem de materiais é um termo geral que envolve a transformação física do material ou dos seus componentes (de modo que eles podem ser transformados em outros produtos úteis), e a recuperação de energia.

As várias tecnologias de reciclagem de resíduos de plásticos utilizadas nos últimos anos têm contribuído grandemente para a ecoimagem da gestão de resíduos e, particularmente, a reciclagem, tratamento e recuperação (AL-SALEM, LETTIERI, BAEYENS, 2009).

Um estudo sobre gestão e reciclagem de resíduos sólidos produzidos por unidades de dessalinização baseadas em membranas de OI foi desenvolvido por Rattanukul (2012). Módulos de membranas enroladas em espiral de diferentes modelos e marcas utilizadas pelas indústrias foram submetidos à autópsia, para fins de extrair os componentes individuais, de modo a conhecer a proporção de massa de cada um. Os resultados mostraram que os componentes do módulo da membrana de OI consistem em materiais recicláveis, correspondente a cerca de 80% da massa e na maior parte são de plástico. O autor propôs adotar um plano de negócios para reciclagem dos módulos descartados para reduzir o impacto ambiental dos resíduos sólidos de unidades de OI.

Os módulos de membrana são estruturas complexas, constituídas por um número de diferentes componentes poliméricos e, potencialmente, os componentes individuais podem ser recuperados para outras utilizações. A Tabela 2.3.2.1 apresenta a composição típica de um módulo espiral de membrana de OI.

Tabela 2.3.2.1 – Composição típica de um módulo espiral de membrana de OI

Componente do módulo da membrana	Composição	Conteúdo aproximado de carbono (%)
Invólucro exterior (12%)	Fibra de vidro com resina poliéster	30 – 50
Espaçador de alimentação (9%)	PP (polipropileno)	85,7
Espaçador de permeado (13%)	PET (politereftalato de etileno)	62,5
Folhas de membrana CFF (41%)	Poliamida aromática (0,2 µm)	71,6
	Polissulfona microporosa (40 µm)	73,7
	Suporte de PET (120 µm)	62,5
Tubo de permeado e tampas (17%)	ABS	88,3
	(acrilonitrila butadieno estireno)	
Colas (7%)	Resina epóxi ou poliuretano (PU)	62,2
Anel de borracha (1%)	EPDM (etileno-propileno-dieno)	83,6

Fonte: Adaptado de Prince *et al.* (2011), Lawler *et al.* (2012) e Pontié (2014)

Conforme mostra a Tabela 2.3.2.1, existem diversos tipos de materiais que compõem o módulo espiral de membrana de OI. Além disso, é necessário considerar que existem contaminações inerentes ao uso das membranas nos processos de dessalinização e desmineralização.

O tratamento e a reciclagem de resíduos sólidos poliméricos são amplamente conhecidos. Os resíduos poliméricos são classificados conforme o tipo de polímero, sendo: polietileno alta densidade (PEAD), polietileno baixa densidade (PEBD), polietileno baixa densidade linear, que pode ser branco ou preto (PEBDL), polietileno baixa densidade reciclado (PEBDR), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), entre outros, conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2008).

De acordo com o tipo de produto obtido, a partir do processo de reciclagem e da percentagem do valor econômico recuperado, as tecnologias de reciclagem podem ser classificadas amplamente como: i) reciclagem primária, que é o reprocessamento de resíduos plásticos para gerar os mesmos ou similares tipos de produtos (pós-industrial); ii) reciclagem secundária, que é o tratamento de resíduos plásticos para reuso em produtos plásticos com requisitos menos exigentes (pós-consumo); iii) a reciclagem terciária, que é a recuperação de produtos químicos a partir de resíduos plásticos; e iv) a reciclagem quaternária, que é a recuperação de energia a partir de resíduos plásticos (KARAYANNIDIS, ACHILIAS, 2007; CHANDA, ROY, 2008).

A reciclagem primária continua a ser a mais popular, pois garante simplicidade e baixo custo, no entanto, aborda somente a reciclagem de resíduos de tipo único, limpo e não contaminado. Apenas resíduos termoplásticos podem ser diretamente reprocessados, podendo ser usados por si só ou, mais frequentemente, adicionados à resina virgem em várias proporções. Os principais problemas encontrados na reciclagem primária são a degradação do material, que resulta numa perda de propriedades como a aparência, resistência mecânica, resistência química e processabilidade (CHANDA, ROY, 2008). Para pós-consumo, resíduos plásticos mistos, que não são adequados para uso direto, a indústria recorre a métodos de reciclagem secundária.

Na reciclagem secundária (ou mecânica), o polímero é separado a partir dos seus contaminantes associados e que pode ser fácil e novamente transformado em grânulos por extrusão e por fusão convencional. A reciclagem secundária inclui a triagem e separação dos resíduos, redução de tamanho e outras práticas, sendo que o polímero de base não é alterado durante o processo. A principal desvantagem desse tipo de reciclagem é a deterioração das propriedades do produto em cada ciclo (PENNAFORT, SILVA, DEUS, 2013). Isto ocorre porque a massa molar do material reciclado é reduzida devido às reações de quebra da cadeia

polimérica, causadas pela presença de água e traços de impurezas ácidas. Estratégias para a manutenção da massa molar média do polímero durante o reprocessamento incluem secagem intensiva, com reprocessamento de degaseificação a vácuo, entre outros (ACHILIAS *et al.*, 2012).

Conforme Achilias e colaboradores (2012), a reciclagem terciária, ou química, tem sido definida como o processo que conduz à despolimerização total para os monômeros, ou despolimerização parcial de oligômeros e outras substâncias químicas. Os monômeros podem, subsequentemente, ser repolimerizados para regenerar o polímero inicial. Procedimentos de craqueamento térmico oferecem alternativas viáveis, utilizando plásticos misturados sem descontaminação (CHANDA, ROY, 2008). Alguns autores dividem a reciclagem terciária em duas categorias, sendo: o produto resultante é utilizado exclusivamente para produzir o material original; e na reciclagem de matéria-prima, a estrutura química do resíduo é modificada, de modo que os produtos químicos resultantes podem ser usados para outros fins que não a produção do material original (BPF, 2011).

Na reciclagem quaternária, o conteúdo energético dos resíduos plásticos é recuperado. Na maioria dos casos, os plásticos misturados com outros resíduos são queimados. A incineração visando à recuperação de energia é, atualmente, a forma mais eficaz de reduzir o volume de materiais orgânicos e requer o uso de incineradores especialmente concebidos. Geralmente, os incineradores operam acima de 850 °C e a combustão ocorre em condição de excesso de oxigênio (CHANDA, ROY, 2008; ACHILIAS *et al.*, 2012).

Para além dos métodos acima mencionados, a reutilização direta de um material plástico (por exemplo, politereftalato de etileno ou PET), pode ser considerada como uma técnica de reciclagem de "ordem zero" (NIKLES, FARAHAT, 2005).

2.3.2.1 Reciclagem mecânica

Para a reciclagem mecânica das membranas descartadas, é necessária a desmontagem do módulo e separação dos componentes de interesse, previamente às etapas de lavagem e moagem dos plásticos. Devido aos requisitos da reciclagem mecânica, apenas os componentes ABS (acrilonitrila butadieno estireno), incluindo o tubo central e as tampas das extremidades, bem como os espaçadores (PET e PP), são adequados para esse processo, sendo que todos os demais componentes, ou seja, cerca de 60% da massa do módulo, devem ser enviados para

um aterro sanitário (GOODSHIP, 2007). Após a fase de triagem e trituração (assumindo perda de 5% de material), o plástico passa pelo processo de fusão e extrusão, e uma perda adicional de 10% do material (UNSW, 2010). A vantagem desse processo é que desloca a produção de plástico virgem.

Existem alguns estudos científicos direcionados à reciclagem de plásticos compósitos, incluindo fibra de vidro, no entanto não foram identificados estudos que incidem sobre reciclagem de fibra de vidro do módulo de membranas. Materiais compósitos, como uma categoria especial de materiais de engenharia ainda não foram adequadamente reciclados, principalmente devido à sua matriz heterogênea. Segundo Cunliffe, Jones e Williams (2003), o aterro e a incineração são as rotas mais comuns para a gestão de resíduos de fibra de vidro, sendo que uma visão geral das tecnologias de reciclagem para diferentes tipos de compósitos foi resumido por Yang e colaboradores (2012).

Nesse contexto, a reciclagem quaternária, entendida como a conversão de um resíduo sólido para um produto secundário com a liberação de energia térmica, parece melhor se enquadrar ao objeto de estudo.

2.3.2.2 Incineração e recuperação de energia

A literatura geral aponta que a combustão de resíduos sólidos de plástico pode reduzir o volume de plástico destinado a aterros em 90 a 99%. Além disso, a energia pode ser recuperada e utilizada para a produção de eletricidade ou processos térmicos de outros produtos (YASSIN, LETTIERI, GERMANA, 2005). No que se refere à decomposição térmica dos componentes poliméricos de membranas de OI, os componentes da membrana, com exceção do invólucro exterior que é feito em fibra de vidro, são constituídos por polímeros sintéticos que contêm C, N, H, O, S, como principais constituintes. Conforme indicado na Tabela 2.3.2.1, o teor de carbono dos polímeros situa-se entre 62,2 e 88,3% em massa, para os principais componentes da membrana. Com uma massa total de 13,5 kg, um módulo de membrana de OI típico de 8 polegadas de diâmetro por 40 polegadas de comprimento (equivalente a $2,0 \cdot 10^{-1}$ m por 1,0 m) contem 9,1 kg de carbono.

Embora os polímeros sejam de elevado rendimento como fontes de energia, é reiterado na literatura que o processo de incineração desses resíduos requer boas práticas operacionais. Inadequada gestão e controle podem levar à emissão de materiais particulados e de Gases de

Efeito Estufa (GEE), bem como de outros riscos para a saúde humana. Os riscos à saúde são atribuídos à geração de substâncias tóxicas e cancerígenas, por exemplo, ar carregado de dioxinas em polímeros que contêm cloro (AL-SALEM, LETTIERI, BAEYENS, 2009; ACHILIAS *et al.*, 2012).

Conseqüentemente, a implantação adicional de tecnologias para captação e tratamento das emissões atmosféricas, de acordo com a legislação vigente, deve ser considerada. Além disso, a recuperação de energia a partir do processo pode compensar as emissões de GEE provenientes da geração de energia tradicional, ampliando ainda mais a sustentabilidade do processo de incineração (ASSAMOI, LAWRYSHYN, 2012). Evidentemente, o processo de incineração deve ser considerado como uma solução integrada.

Paralelamente, o uso de resíduos poliméricos, como um substituto de coque é aplicável em fornos a arco elétrico empregado na fabricação de aço. Correntemente, ao redor do mundo, pneus velhos e resíduos plásticos são queimados como substituto parcial ao coque metalúrgico. O uso de resíduos de polímeros em fornos a arco elétrico fornece diversas vantagens, tais como um aumento na eficiência do forno, diminuição no consumo de energia e diminuição no consumo de coque (OGAKI *et al.*, 2003; SAHAJWALLA *et al.*, 2011), bem como o desvio de materiais poliméricos ao aterro.

No que diz respeito aos módulos de membranas de OI, como os espaçadores de alimentação, são geralmente feitos em PP (polipropileno), essa parte dos módulos descartados tem um potencial uso em fornos a arco elétrico. Embora a composição química e estrutura dos resíduos plásticos sejam conhecidas por influenciar a reatividade de coque, e subsequente desempenho de combustão, seria necessário aplicar testes aos outros plásticos que compõem os módulos. Isso possibilitaria uma avaliação completa da viabilidade do uso de alguns ou de todos os elementos da membrana de OI nessa aplicação (LAWLER *et al.*, 2012). As principais vantagens da utilização dessa técnica é o desvio de materiais poliméricos do aterro e a redução no consumo de coque, com benefícios ambientais e econômicos.

2.3.3 Conversão química de membranas via tratamento oxidativo

Devido à natureza da membrana CFF usada nos processos de OI e, particularmente, pela estrutura da camada de suporte (BAKER, 2004), alguns estudos indicam que é possível converter a membrana de OI em uma membrana porosa, mediante a degradação da camada

densa de poliamida. A relativa vulnerabilidade da camada de poliamida por agentes oxidantes convencionais, tal como observado durante os processos de limpeza química e de desinfecção das membranas, pode ser usada como método de conversão. A conversão química da membrana via tratamento oxidativo, mantendo a integridade física do módulo espiral, é considerada uma reciclagem direta.

De acordo com Lawler e colaboradores (2011, 2012) e Pontié (2014), a membrana convertida, resultante do ataque por agentes oxidantes fortes, apresenta desempenhos hidráulicos e de rejeição salina que são comparáveis às membranas de UF comercialmente disponíveis. Segundo García-Pacheco e colaboradores (2015), as membranas obtidas por conversão química podem ter características semelhantes a membranas de UF ou de NF, dependendo das condições de ataque químico.

Estudos pioneiros foram conduzidos na Espanha por Rodriguez e colaboradores (2002) e Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003). Esses autores verificaram a possibilidade de converter membranas de OI, mediante tratamento químico por diferentes soluções oxidantes, com o objetivo de remover a camada ativa de poliamida da membrana para aplicações como membranas de MF. Os ensaios foram realizados em várias condições, tais como agentes oxidantes diferentes, várias doses e tempos de contato, bem como diferentes métodos de contato. Os melhores resultados foram obtidos com o agente oxidante em recirculação, durante 1 a 2 horas, a uma pressão de 5 a 10 bar (equivalentes a $5,0 \cdot 10^5$ e $10,0 \cdot 10^5$ Pa). Destacaram-se as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) a $7,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, hipoclorito de sódio (NaClO) a $6,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e permanganato de potássio (KMnO_4) a $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Segundo os autores, os resultados mais promissores foram com o uso de KMnO_4 , mediante lavagem prévia da membrana com água e limpeza com solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3), feita em recirculação por 18 horas e não apenas em imersão. O uso da dose de $0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 demonstrou um resultado altamente favorável, capaz de reduzir as propriedades de rejeição de sal das membranas de um valor acima de 95% para menos de 10%, conforme desejado.

Em adição, no estudo de Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003), as membranas convertidas em porosas foram usadas no interior de vasos de pressão que também tinham sido utilizados em instalações de OI e recuperados para uma nova finalidade. Uma unidade piloto foi concebida para reduzir os sólidos suspensos e dissolvidos de águas residuárias secundárias, com uma capacidade de produção de $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (equivalente a $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). As membranas convertidas

foram aplicadas como pré-tratamento de OI, após filtro cartucho, e provaram ser capazes de reduzir os sólidos em suspensão (93,9% na redução média de turbidez), sendo que a eficiência de separação total atingiu 97%. Os autores indicaram que a incrustação foi identificada como a desvantagem mais relevante no terceiro dia de operação. As membranas convertidas desenvolveram uma significativa queda de pressão e exigiram limpezas frequentes, tanto por meio de lavagem à alta vazão de recirculação, como por limpeza química. A recirculação foi recomendada para manter um fluxo adequado e evitar a deposição de sólidos, bem como a otimização dos procedimentos de limpeza (VEZA, RODRIGUEZ-GONZALEZ, 2003).

Lawler e colaboradores (2011) avaliaram a capacidade de degradação de três soluções para remover a camada ativa de membranas de OI, a saber: hidróxido de sódio (NaOH), permanganato de potássio (KMnO₄) e hipoclorito de sódio (NaClO). Usando o conceito de intensidade de exposição (ppm·h), a concentração de cada agente oxidante foi mantida constante e a intensidade de exposição foi variada com diferentes tempos para obter a intensidade desejada. Inicialmente, cada membrana foi submetida à compactação a 10 bar (10,0·10⁵ Pa) com água Milli-Q™ por 2 horas até se observar um fluxo de permeado estável. As membranas de OI, após ataque químico, foram testadas para permeação de água pura e para rejeição de sal (solução de NaCl a 2,0 g·L⁻¹). Os efeitos das soluções a diferentes intensidades sobre as membranas foram comparados. Segundo esses autores, os tratamentos com KMnO₄ e NaOH resultaram em um efeito expressivo de diminuição sobre a rejeição de sal, o que indicou danos à superfície da membrana. No entanto, os resultados mais promissores foram obtidos com o NaClO, grau técnico a 12,5%. As membranas de OI tratadas com pelo menos 300.000 ppm·h de NaClO por imersão (equivalente a 6,25 g·L⁻¹ por 48 h), apresentaram uma permeabilidade aumentada de 4 para 175 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (equivalente a 1,1·10⁻¹¹ para 4,9·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) e rejeição de sal inferior a 4% à pressão de 10 bar.

Raval e colaboradores (2012) obtiveram resultados semelhantes aos de Lawler e colaboradores (2011) ao tentarem converter membranas de OI descartadas em membranas porosas, mediante tratamento controlado com NaClO. Os resultados indicaram um aumento de vazão de permeado de 3,36 para 24,0 L·min⁻¹ (equivalente a 5,6·10⁻⁵ para 4,0·10⁻⁴ m³·s⁻¹) bem como a diminuição da rejeição salina de 97,21 para 82,37%. Segundo os autores, a membrana foi totalmente degradada mediante exposição a 3,29 g·L⁻¹ de cloro livre por 96 horas. A eficiência de rejeição salina da membrana diminuiu para aproximadamente zero, de modo a convertê-la para uma membrana de MF/UF.

Além disso, Lawler e colaboradores (2011) avaliaram o comportamento de incrustação das membranas de OI convertidas, utilizando-se dois métodos, sendo: i) ciclos acelerados de incrustação e limpeza; e ii) operação das membranas num modo de recirculação para aumentar a velocidade de fluxo tangencial, assim evitando a deposição de sólidos e reduzindo eficazmente a incrustação. Os resultados mostraram que as membranas de OI convertidas apresentaram características incrustantes semelhantes a membranas de UF em polietersulfona, comercialmente disponíveis. De acordo com os autores, ambos os tipos de membrana se mostraram susceptíveis à incrustação irreversível durante o primeiro ciclo de limpeza, no entanto, ciclos consecutivos revelaram estabilidade operacional relativa.

Nota-se que o método de degradação das membranas de OI usado na pesquisa de Lawler e colaboradores (2011) contemplou intensidades de exposição entre 28.000 e 500.000 ppm·h, enquanto que o trabalho de Rodriguez e colaboradores (2002) abordou variações de dose (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) dos agentes oxidantes, correspondentes a intensidades na ordem de 12.000 ppm·h, ou seja, expressivamente menores. Isso pode explicar a diferença de resultados e conclusões a que os autores chegaram.

Na sequência, Lawler e colaboradores (2013) estudaram vários tipos de membranas disponíveis no mercado, centrando-se nos métodos de armazenamento das membranas e medidas de pré-umedecimento para favorecer a conversão das membranas. Os autores afirmaram que, invariavelmente, todos os tipos de membranas testadas beneficiaram-se de pré-umedecimento e quando a pressão aplicada aumenta, a permeabilidade resultante da membrana torna-se maior. Para fins de pré-umedecimento, foi adotada e indicada a pressão de 15 bar ($15,0\cdot 10^5$ Pa), com água Milli-Q™ por 30 minutos. A importância do armazenamento adequado da membrana, a fim de manter o desempenho hidráulico foi destacada, pois as membranas secas resultaram numa permeabilidade média menor que as membranas que foram armazenadas molhadas (ou em comparação com as amostras de membranas novas).

Em adição, Lawler e colaboradores (2013) propuseram um método otimizado de conversão com 300.000 ppm·h de NaClO (equivalente a $125,0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ por 2,4 h), pela determinação da condição inicial da membrana e o seu desempenho correspondente em permeabilidade, rejeição salina, rejeição de proteínas e compostos húmicos, remoção de patógenos e potencial de incrustação. Os resultados de desempenho das membranas convertidas indicaram que a permeabilidade variou de 9,3 a 116,3 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,6\cdot 10^{-13}$ a $3,2\cdot 10^{-10}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) nas

amostras pré-umedecidas, com rejeição ao sal menor que 1% em todos os casos. O estudo de Pontié (2014), usando soluções de NaClO em condições similares, também chegou a resultados semelhantes. Especificamente para a membrana BW30, Lawler e colaboradores (2013) reportaram permeabilidade de $58,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,6\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). As membranas convertidas demonstraram uma remoção de vírus 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 massa molar de corte (MMC) de 10 kDa (sendo Dalton a unidade de massa atômica, 1 Da equivale a $1,66\cdot 10^{-24} \text{ g}$). A MMC é definida como o mínimo valor de massa molar para o qual a rejeição da membrana é igual ou maior que 90%. Segundo os autores, técnicas de caracterização, tais como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), mostraram a remoção da camada ativa de poliamida da superfície da membrana.

Um estudo desenvolvido por Ambrosi e Tessaro (2013) avaliou a viabilidade do tratamento de membranas CFF de poliamida com solução $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 em combinação com limpeza química para fins de sua reciclagem. O desempenho de amostras de membranas, cada uma com área de superfície de $6,0\cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, foi avaliado em termos de permeabilidade hidráulica e rejeição salina. As amostras receberam um pré-tratamento em solução 1% (m/m) de bissulfito de sódio (NaHSO_3) por recirculação a 4 bar ($4,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$) durante uma hora. Após a oxidação das membranas, um desempenho estável e aumento do fluxo de permeado em pelo menos 15% do seu valor inicial foram obtidos. Uma etapa adicional de limpeza com solução 1,7% (m/m) de ácido cítrico foi investigada devido à formação de uma camada de óxido de manganês na superfície da membrana, causada pelo tratamento oxidativo. O resultado foi um processo oxidativo ampliado, que aumentou o fluxo de permeado e diminuiu a rejeição salina. Esse estudo mostrou que, no tratamento com KMnO_4 , um aumento de 2 vezes na permeabilidade da membrana e rejeição de sal favoravelmente reduzida para 85% foram obtidos.

García-Pacheco e colaboradores (2015) também estudaram a reciclagem de membranas de OI (usadas na dessalinização de água salobra) em fim de vida. Amostras de membranas foram submetidas ao ataque químico em imersão por três agentes, sendo: NaClO (124 ppm de cloro livre), solução de acetona (10.000 ppm) ou solução de N-metil-2-pirrolidona (10.000 ppm). A oxidação com NaClO resultou nos maiores valores de permeabilidade hidráulica e os demais

agentes não provocaram mudanças substanciais na permeabilidade da membrana. Na comparação de diferentes ambientes de pH (pH 3, 7 e 10,5), o ambiente alcalino foi o mais eficiente para aumentar a permeabilidade e os experimentos foram conduzidos entre 36 e 410 horas de exposição. O processo foi repetido para cinco diferentes marcas comerciais de membranas, armazenadas molhadas. As características de permeabilidade e de rejeição salina foram testadas com água salobra sintética contendo NaCl (2.000 ppm), sulfato de magnésio (MgSO₄, 2.000 ppm) e glicose (250 ppm, 180 Da). Segundo os autores, a maioria das membranas transformadas teve desempenho de permeabilidade e rejeição semelhantes a membranas de NF até 50 horas de exposição e atingiram desempenhos de membranas de UF após 242 horas de exposição, indicando, respectivamente, remoção parcial e remoção total da camada de poliamida aromática.

Observa-se que García-Pacheco e colaboradores (2015) usaram uma intensidade de exposição das membranas ao NaClO com variação entre, aproximadamente, 4.400 a 50.800 ppm·h, portanto bastante menores que as usadas por Lawler e colaboradores (2011; 2013), Raval e colaboradores (2012) e Pontié (2014). A comparação das características das membranas após a oxidação química com membranas de UF é comum entre esses autores, embora García-Pacheco e colaboradores (2015) cite a membrana de NF como o produto da remoção parcial da camada de poliamida aromática.

Nesse ponto, uma questão importante a ser considerada na avaliação está relacionada com as características morfológicas das membranas CFF, principalmente, a partir da camada de suporte de polissulfona. No contexto do processo de reciclagem de membranas de OI, a permeabilidade das membranas densas convertidas em porosas, bem como a tendência e os mecanismos de incrustação das membranas convertidas, ao longo da sua nova aplicação em outros processos (MF, UF ou NF), são os parâmetros fundamentais que traduzem a eficácia global do processo. Além do desempenho da membrana reciclada e condições de operação, outro aspecto muito importante é o tempo de vida útil da membrana reciclada.

Como síntese, a Tabela 2.3.3.1 apresenta as variações da técnica de tratamento químico de membranas de OI descartadas, com agentes empregados e respectivos modos de contato com fins de conversão química e reciclagem.

Tabela 2.3.3.1 – Síntese das técnicas de tratamento químico de membranas de OI descartadas

Agente	Concentração (mg·L⁻¹)	Contato	Pressão (bar)	Tempo (h)	Referências
Hidróxido de sódio	7.680	Recirculação	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Permanganato de potássio	900	Recirculação	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Hipoclorito de sódio	6.000	Recirculação + Imersão	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Hipoclorito de sódio	6.250	Imersão	1	48	Lawler <i>et al.</i> (2011, 2012)
Hipoclorito de sódio	3.286	Imersão	1	96	Raval <i>et al.</i> (2012)
Hipoclorito de sódio	125.000	Imersão	1	2,4	Lawler <i>et al.</i> (2013); Pontié (2014)
Hidróxido de sódio	-	Imersão	1	-	Lawler <i>et al.</i> (2011)
Permanganato de potássio	2.000	Recirculação	4	2	Ambrosi e Tessaro (2013)
Peróxido de hidrogênio e Na-SDS *	1.610 190	Recirculação	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Hipoclorito de sódio e Ácido sulfúrico	290 383,2	Recirculação	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Hipoclorito de sódio e Na-SDS *	1.330 5.170	Recirculação	5 a 10	1-2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003)
Hipoclorito de sódio	124	Imersão	1	36–410	García-Pacheco <i>et al.</i> (2015)
Acetona	10.000	Imersão	1	-	García-Pacheco <i>et al.</i> (2015)
N-metil-2-pirrolidona	10.000	Imersão	1	-	García-Pacheco <i>et al.</i> (2015)

Nota: * Dodecil benzeno sulfonato de sódio

As variações da técnica de reciclagem via oxidação química aqui apresentadas podem ser aceitas para membranas de OI, contudo, para aplicação em larga escala, a qualidade e o desempenho desse processo, obviamente, precisam ser otimizados, controlados e padronizados. Desse modo, é necessária uma limpeza química adequada das membranas de OI descartadas, previamente ao tratamento oxidativo.

A Tabela 2.3.3.2 apresenta os agentes e respectivos procedimentos reportados nas principais referências consultadas sobre limpeza química de membranas de NF/OI.

Tabela 2.3.3.2 – Agentes e procedimentos de limpeza aplicados para membranas de NF/OI

Agente	Concentração (%) (m/m)	Concentração (mg·L ⁻¹)	pH	Contato	Pressão (bar)	Tempo	Referência
Água Milli-Q				Recirculação	10	2 h	Lawler <i>et al.</i> (2011)
Ácido Cítrico				Imersão			Lawler <i>et al.</i> (2013)
Ácido Cítrico	2		4	Imersão	1	30 min	Oliveira (2007); Rosa (2012); Frick <i>et al.</i> (2014)
Ácido Cítrico e Ácido Oxálico	0,8 0,1	8.000 1.000	2 1	Imersão	1		Liikanen, Kuivila e Laukkanen (2002)
Ácido Clorídrico	0,5			Imersão + Recirculação	1	25 min	Madaeni e Samieired (2010)
Ácido Clorídrico	0,2	2.388	1-2	Recirculação + Imersão		1-2 h	Dow (2012)
Ácido Nítrico	0,3	3990		Recirculação		25 min	Madaeni e Samieired (2010)
Ácido Sulfúrico	0,2	3670		Recirculação		25 min	Madaeni e Samieired (2010)
Hidróxido de sódio	0,5	5.000	11 a 12	Recirculação	2	30 min	Oliveira (2007); Rosa (2012); Frick <i>et al.</i> (2014)
Hidróxido de sódio	0,1	1.000	11 a 12	Recirculação + Imersão	1	1-15 h	Dow (2012)
Hidróxido de sódio	0,4	4.000		Recirculação		25 min	Madaeni e Samieired (2010)

Na-SDS *	0,2	2.000	12	Recirculação		25 min	Madaeni e Samieired (2010) Ang <i>et al.</i> (2011 b)
Hidróxido de Sódio e Na-SDS *	0,3 0,075		11	Recirculação		25 min	Madaeni e Samieired (2010)
Na-SDS *	0,025	250	12	Imersão	1	1-15 h	Dow (2012)
Hidrossulfito de sódio	1		5	Recirculação + Imersão	1	2-4 h	Dow (2012)
EDTA tetrassódico	0,2 – 0,4			Recirculação		15-25 min	Liikanen, Kuivila, Laukkanen (2002); Madaeni e Samieired (2010); Ang <i>et al.</i> (2011 b)
EDTA tetrassódico	1		12	Recirculação		1–15 h	Dow (2012)
Peróxido de hidrogênio	0,5	6.000	5	Recirculação		30 min	Oliveira (2007)
Peróxido de Hidrogênio	0,2		3-4	Recirculação		20 min	Dow (2012)
Bissulfito de sódio				Imersão	1	24 h	Rodriguez <i>et al.</i> (2002)
Bissulfito de sódio				Recirculação		18 h	Rodriguez <i>et al.</i> (2002)
Metabissulfito de sódio	1			Imersão	1	1 h	Frick <i>et al.</i> (2014)

Nota: * Dodecil benzeno sulfonato de sódio

É evidente que a reciclagem de módulos de membranas de OI descartadas oferece numerosas possibilidades de estudos.

2.3.3.1 Outros fatores de influência no tratamento oxidativo

A literatura relata que o processo de envelhecimento das membranas de OI é influenciado por alguns fatores, tais como a pressão de operação do sistema, o ambiente de pH dos efluentes e, ainda, pela não uniformidade na espessura da camada seletiva de poliamida aromática na superfície da folha de membranas. Esses aspectos são abordados nesse momento, pois devem

ser observados e integrados ao conjunto de parâmetros a serem avaliados no tratamento oxidativo das membranas na presente pesquisa.

O trabalho de Antony e colaboradores (2010) abordou o aspecto mecanicista do ataque de NaClO em uma membrana de poliamida comercial, em duas condições de exposição, sendo ativa (pressão aplicada de 4 bar, ou $4,0 \cdot 10^5$ Pa, com agitação constante) e passiva (imersão durante 16 horas). Os experimentos de degradação acelerada à membrana foram realizados com solução de NaClO comercial, com teor efetivo de cloro livre de 10%, em soluções de diferentes concentrações com pH 6, cobrindo uma intensidade de exposição de 400 a 10.000 ppm·h. Segundo os autores, para as exposições ativas de degradação oxidativa, ocorreram mudanças marcantes na permeabilidade e na rejeição salina da membrana, com o aumento de permeabilidade e diminuição da rejeição, enquanto apenas a permeabilidade variou na exposição passiva. As mudanças na estrutura polimérica da camada superficial ativa foram estudadas com FTIR. Os resultados indicaram padrões de FTIR diferentes devido à exposição ao cloro para as condições passivas e ativas. Gu, Jun e Kwon (2012) reportaram que num sistema pressurizado, a pressão aplicada continuamente não permite o inchamento da membrana de OI, assim causando aumento de fluxo e da rejeição salina, independentemente do pH. Com base nesses resultados, o presente estudo considera que a recirculação e/ou pressurização do agente oxidante pode ser um importante fator de influência no tratamento oxidativo da membrana de OI para fins de sua reciclagem.

Paralelamente, em estudos sobre o envelhecimento das membranas CFF, diversas pesquisas de caracterização de propriedades físicas mostraram que a superfície da folha de membrana de OI apresenta uma não uniformidade espacial, exibindo variações de fluxo de permeado e de carga superficial ao longo da camada ativa de poliamida. A espessura média dessa camada, para as membranas usuais do mercado, é relatada como sendo no intervalo de 100 a 300 ηm , com uma espessura mínima que pode ser tão pequena quanto 50 ηm (SINGH *et al.*, 2006; TANG, KWON, LECKIE, 2007; 2009 b; MITROULI, KARABELAS, ISAIAS, 2010).

Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010) investigaram os parâmetros-chave de fluxo de permeado e de rejeição salina para membranas de OI em duas escalas, ou seja, utilizando amostras de área aproximada de $1,5 \cdot 10^{-3}$ e de $1,5 \cdot 10^{-2}$ m^2 , tanto usadas, quanto nova, antes e depois de uma limpeza química com NaClO. Segundo os autores, as amostras de tamanho menor, em comparação com as maiores, apresentaram uma distribuição mais ampla de fluxo de

permeado e de rejeição salina, sugerindo uma distribuição espacial mais aleatória dos pontos fracos ou deficiências. Para provocar o envelhecimento das membranas, foram usadas soluções de NaClO na variação de 100 a 3.000 ppm e uma intensidade de exposição até 26.000 ppm·h. Os resultados evidenciaram a degradação da membrana pela exposição ao NaClO, com danos graves à camada ativa de poliamida. Ocorreu uma deterioração na rejeição salina para todos os casos. Os autores reportaram para a amostra de membrana nova, após a exposição a várias doses de solução de NaClO, que as soluções de NaClO ácidas causaram um declínio de fluxo elevado (39 a 53%) com deterioração à rejeição de sal concomitante, inclusive para exposições a baixas concentrações. Para exposições a soluções de NaClO alcalinas, ocorreram substanciais aumentos do fluxo de permeado. Provavelmente, a degradação gradual da membrana ocorre, com maior gravidade, em pontos fracos ou defeitos pré-existentes na camada ativa não uniforme.

O efeito do pH sobre o envelhecimento das membranas de OI mediante exposição ao NaClO também foi objeto de estudo de Donose e colaboradores (2013), em três tipos de membranas de OI disponíveis comercialmente, usadas para dessalinização de água salobra e reúso de efluentes domésticos. As amostras foram expostas a soluções de NaClO de modo estático (com variações entre 1.000, 3.000 e 6.000 ppm·h) e analisadas por FTIR, MEV e Microscopia de Força Atômica (AFM), em conjunto com testes de desempenho. Os dados do FTIR revelaram a alteração da estrutura química das amostras de membranas com pH 7 e 4, nos quais o ácido hipocloroso (HClO), que é um oxidante agressivo, é a espécie dominante. Os resultados de AFM indicaram um aumento da rugosidade para dois tipos de membranas em pH 4. As avaliações de desempenho mostraram uma redução de permeabilidade à água deionizada e à água salobra em pH 7 e pH 4, enquanto que no pH 10, no qual o íon hipoclorito (ClO⁻) é abundante, a permeabilidade aumentou. Os resultados de rejeição salina variaram num intervalo estreito de 5%, dependendo do tipo de membrana, o que significa que a rejeição ao sal não foi afetada pela solução de envelhecimento.

Os resultados obtidos por Donose e colaboradores (2013) são convergentes aos obtidos por Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010) ao relatarem os efeitos do pH das soluções de NaClO sobre as alterações de permeabilidade, causada pela degradação da camada seletiva de poliamida. No que diz respeito a não influência das soluções de NaClO sobre o desempenho de rejeição salina, quando em condições de imersão, há convergência de resultados entre Donose e colaboradores (2013) e Antony e colaboradores (2010), que utilizaram uma variação

semelhante de ppm·h em baixas intensidades de exposição. Contudo, os resultados divergem do estudo de Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010) que relatou diminuição da rejeição salina mesmo em baixas concentração. Ettori e colaboradores (2011) reportaram que uma intensidade de cerca de 400 ppm·h de HClO (pH ~5) corresponde à condição de exposição ao cloro acima da qual se espera perda permanente de desempenho da membrana CFF de OI (permeabilidade à água e rejeição salina).

A respeito da reação de cloro com a membrana CFF de poliamida aromática, Kang e colaboradores (2007) reportaram que a sensibilidade da membrana ao cloro é dependente do pH, sendo a reação de cloração aromática mais rápida em condições ácidas de pH que em condições alcalinas. Classicamente, o HClO é predominante em pH ácido, enquanto o ClO⁻ é predominante em pH alcalino. Portanto, dentro dos objetivos do presente estudo, deve-se esperar que o tratamento oxidativo das membranas de OI com NaClO em condições ácidas provoque uma enérgica remoção da camada de poliamida, com conseqüente aumento do fluxo de permeado e perda drástica de rejeição salina. Segundo Gu, Jun e Kwon (2012), a diferença no desempenho de membranas cloradas em várias condições de pH, na presença ou ausência de pressão aplicada, pode ser explicada pela permeabilidade das espécies de cloro e compactação ou inchaço das cadeias de polímero após a cloração.

Com base nos antecedentes apresentados, pode-se afirmar que, além dos aspectos de qualidade da água de alimentação e ciclo de limpeza química das membranas, a pressão de operação e o ambiente de pH também são relevantes no processo de envelhecimento e degradação das membranas de OI. Portanto, esses parâmetros precisam ser levados em consideração na avaliação técnica da reciclagem de membranas via oxidação química.

Observa-se que a pressão aplicada durante o tratamento oxidativo é um parâmetro de interesse a ser investigado, apesar de representar consumo de energia no processo de remoção da camada ativa de poliamida. Evidentemente, ao considerar um processo para reciclar um grande número de módulos de membranas descartadas por meio da técnica de oxidação química, seria favorável realizá-lo em condições de baixa pressão, pois isto reduz o custo da energia de pressurização do sistema, bem como da infraestrutura.

Outras importantes questões residem nos efeitos do pH das soluções oxidantes usadas e tempo de tratamento oxidativo. Daí a importância de ajustar a intensidade de exposição (ppm·h) em relação à concentração das soluções e verificar a influência do pH.

Aqui residem fatores importantes de investigação no contexto do tratamento oxidativo para reciclagem das membranas de OI descartadas.

2.3.3.2 Características dos agentes químicos avaliados

No que diz respeito às características dos agentes químicos avaliados, certamente, são um importante fator a ser levado em conta nos procedimentos de tratamento com fins de reciclagem das membranas.

Na seção de APÊNDICES, o Apêndice I apresenta as principais informações obtidas sobre as características dos agentes selecionados (NaOH, NaClO, H₂O₂ e KMnO₄), direcionadas aos objetivos de aplicação na presente avaliação técnica da conversão química de membranas de OI.

São conhecidas as características de instabilidade química do NaClO (BAIRD, CANN, 2011; ABICLOR, 2013), do H₂O₂ (MATTOS *et al.*, 2003) e do KMnO₄ (DASH, PATEL, MISHRA, 2009).

As características gerais e ação dos agentes selecionados evidenciam que o pH e a temperatura são fatores importantes de influência. Portanto, os parâmetros pH e temperatura devem ser monitorados durante os tratamentos químicos das membranas de OI.

2.4 Possíveis aplicações de membranas recicladas

As possíveis aplicações de membranas recicladas por conversão química, dependendo das suas características de desempenho e de propriedades físico-químicas, encontram-se dentro do contexto das membranas de baixa pressão, em suas diversas aplicações já consagradas, certamente de modo integrado a outros processos de separação. É amplamente conhecido que a polissulfona, da qual é feita a camada intermediária da membrana de OI, é o material termoplástico mais popular usado na fabricação de vários tipos de membranas de MF e UF.

Entre as possíveis aplicações de membranas recicladas em processos de separação menos restritivos que a OI, entende-se fundamental sua classificação, dependendo das características de desempenho de permeabilidade e rejeição, tendência à incrustação e propriedades físicas e químicas, tais como rugosidade, hidrofobicidade e resistência térmica.

No que diz respeito às características das membranas recicladas, considera-se que sejam mantidas as vantagens existentes na estrutura de suporte (polissulfona) da membrana de OI, tais como resistência mecânica e biológica, estabilidade térmica e química, resistência ao cloro e outros oxidantes com ampla faixa de pH (1-13) (GHOSH, HOEK, 2009; REN, WANG, 2011; MALINGA *et al.*, 2013). Espera-se também agregar características de interesse, como menor rugosidade, menos hidrofobicidade e resistência à incrustação, assim possibilitando o adequado desempenho das membranas recicladas.

Para Lawler e colaboradores (2013), o fornecimento de membranas de OI convertidas, como substitutas de membrana de UF a baixo custo para uso em projetos humanitários de tratamento de água, para pré-tratamento a baixo custo em sistema de OI ou para operações de tratamento de águas residuárias na indústria é considerado como um benefício importante. García-Pacheco e colaboradores (2015) indicaram a utilização de membranas recicladas em processos de UF ou de NF, dependendo do grau obtido de remoção da camada de poliamida.

A membrana de UF apresenta características já bastante difundidas na retenção de partículas de alta massa molar, como proteínas, mediante pressão de operação de 1 a 10 bar ($1,0 \cdot 10^5$ Pa e $10 \cdot 10^5$ Pa) e vem sendo aplicada com sucesso em diversos processos para remoção de macromoléculas, coloides e, inclusive, vírus (BAKER, 2004).

Os sistemas de separação por tecnologia de UF são atraentes por diversas razões. Suas aplicações, tanto para o tratamento de água de abastecimento humano, como de águas residuárias estão bem documentadas.

Sistemas de UF foram usados globalmente na última década para o tratamento de vários recursos hídricos, incluindo rios, reservatórios e lagos, com a finalidade de produzir água potável (ARNAL *et al.*, 2002; 2009; SILVA, 2008; MIERZWA *et al.* 2008; 2012; MUHAMMAD *et al.*, 2009; MURTHY, CHAUDHARI, 2009; FANE, TANG, WANG, 2011; MANJUNATH *et al.*, 2013).

A UF pode ser usada sozinha para o tratamento de água potável, em situações em que a concentração de água de alimentação não é muito elevada em termos de conteúdos orgânicos (PETER-VARBANETS *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2012). Membranas de UF com um tamanho de poro entre 0,1 e 0,01 μm proporcionam uma barreira efetiva para bactérias, vírus, partículas e coloides suspensos, o que é muito importante na prevenção de doenças e também

umenta a palatabilidade da água. As membranas de UF também são aplicadas como pré-tratamento em sistemas de OI (PEARCE, 2007 a; PETER-VARBANETS *et al.*, 2009; FERNANDEZ *et al.*, 2012).

É de amplo conhecimento que sistemas centralizados de tratamento de água são muitas vezes deficientes ou inexistentes em países em desenvolvimento, sobretudo em áreas rurais, e que a maior parte dos problemas de qualidade da água é causada por fatores de higiene e patógenos. Peter-Varbanets e colaboradores (2009) realizaram uma importante revisão de literatura sobre os sistemas descentralizados. Por sistemas descentralizados, entende-se aqueles que tratam a água potável (para beber e para cozinhar) de uma única família (sistemas de ponto de uso) ou de uma comunidade (sistemas de pequena escala), incluindo métodos térmicos e/ou de radiação ultravioleta (UV), para remoção física e tratamento químico.

O uso de membranas de UF no tratamento de águas residuárias também é reportado em diversos trabalhos, seja para tratamento de efluentes secundários de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), seja no pré-tratamento em sistemas de NF/OI, como modo de controle de incrustações, reduzindo custos e o tamanho do equipamento principal (YAMAMOTO, 2011).

As tendências na gestão das águas residuárias, destacando o papel de sistemas descentralizados de tratamento, vêm sendo discutidas nos aspectos de principais vantagens, críticas e limitações em relação a questões sociais, culturais, econômicas e ambientais (MASSOUD, TARHINI, NASR, 2009; LIBRALATO, GHIRARDINI, AVEZZÙ, 2012). Segundo os autores, o sistema descentralizado não é apenas uma solução de longo prazo para as pequenas comunidades, mas é mais confiável e de custo eficaz, com aplicabilidade em países em desenvolvimento, principalmente nas áreas rurais.

Os sistemas descentralizados foram projetados para limitar a poluição da água e são geralmente melhorados com a remoção de nutrientes, desinfecção ou remoção de sólidos, principalmente por meio de membranas, cujos custos de fabricação vêm diminuindo (LIBRALATO, GHIRARDINI, AVEZZÙ, 2012). Além disso, a forma mais difundida de reúso de águas residuárias é a irrigação agrícola, que promove a economia de água potável e também apresenta como vantagem o aporte de nutrientes ao cultivo.

Nesse amplo contexto, existem boas perspectivas para sistemas descentralizados de tratamento de água para fins de abastecimento humano e de tratamento de águas residuárias

para fins de reúso em países em desenvolvimento, com base em processos de separação por membranas (PSM), havendo uma necessidade de pesquisa e desenvolvimento de sistemas com baixos custos e baixa manutenção. Justamente nesse contexto é que se inserem as aplicações das membranas recicladas.

2.5 Considerações sobre a revisão de literatura

A partir da ampla revisão de literatura, essa seção procura destacar os principais aspectos controversos e lacunas identificadas na técnica de tratamento oxidativo e que motivaram o desenvolvimento do presente estudo e a construção do método de pesquisa.

Enquanto os estudos pioneiros (RODRIGUEZ *et al.*, 2002; VEZA, RODRIGUEZ-GONZALEZ, 2003) sobre conversão química de membranas densas em membranas porosas recomendaram soluções de KMnO_4 em recirculação e pressão de 5 a 10 bar ($5,0 \cdot 10^5$ a $10,0 \cdot 10^5$ Pa) durante 1 a 2 horas, trabalhos posteriores de Lawler e colaboradores (2011, 2013), Raval e colaboradores (2012) e, mais recentemente, de García-Pacheco e colaboradores (2015), indicaram o uso de NaClO , com ataque oxidativo em imersão. Os estudos pioneiros avaliaram membranas de OI convertidas para aplicação em processo de MF, sendo que os estudos de Lawler e colaboradores (2011; 2013) identificaram nas membranas convertidas características semelhantes a membranas de UF, de polietersulfona. García-Pacheco e colaboradores (2015) reportaram a possibilidade de aplicação das membranas convertidas como NF ou UF. Nesse aspecto, além das divergências quanto à aplicação das membranas recicladas, existem controvérsias sobre 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.

Em outra linha de estudos, o uso do conceito de intensidade de exposição ($\text{ppm} \cdot \text{h}$) é reportado por diversos autores (SOICE *et al.*, 2003; ANTONY *et al.*, 2010; 2016; MITROULI, KARABELAS, ISAIAS, 2010; DONOSE *et al.*, 2013; SURAWANVIJIT, RAHARDIANTO, COHEN, 2016), sempre referenciados ao NaClO e sua capacidade de envelhecer e degradar as membranas de OI e/ou NF. Os trabalhos mais recentes sobre conversão química de membranas de OI também usaram esse conceito em seus experimentos (RAVAL *et al.*, 2012; LAWLER *et al.*, 2011; 2013; GARCÍA-PACHECO, 2015).

Observa-se que em todos os estudos prévios, houve uma ampla variação da faixa de ppm·h avaliada pelos diferentes autores e resultados controversos. Raval e colaboradores (2012) e Lawler e colaboradores (2013) reportaram a remoção total da camada de poliamida mediante aplicações a partir de 300.000 ppm·h de solução de NaClO, enquanto García-Pacheco e colaboradores (2015) afirmaram essa completa remoção a partir de apenas 32.000 ppm·h. Além de procurar esclarecer essas questões, o presente estudo assumiu a proposta de comparar os modos de contato (recirculação *versus* imersão). No caso da recirculação, pretendeu-se avaliar os efeitos da pressurização, enquanto nas exposições em imersão, buscou-se aplicar o conceito de ppm·h para outros agentes selecionados (além do NaClO) no tratamento oxidativo, bem como avaliar a validade do conceito intensidade de exposição.

Outros aspectos não abordados pela maioria das publicações referentes à conversão química de membranas descartadas é a instabilidade química das soluções oxidantes, bem como os efeitos de diferentes condições de pH durante a oxidação. Foram identificados alguns trabalhos que estudaram a influência do pH, mas voltados ao desempenho da membrana de OI e à qualidade do permeado (QIN, OO, CONIGLIO, 2005; HOANG, STEVENS, KENTISH, 2010; VAN WAGNER *et al.*, 2010). Outros estudos abordaram a influência do pH especificamente no processo de envelhecimento/degradação da membrana de OI pelo NaClO (KANG *et al.*, 2007; ANTONY *et al.*, 2010; GU, JUN, KWON, 2012; MITROULI, KARABELAS, ISAIAS, 2010; DONOSE *et al.*, 2013). Desse modo, o presente estudo se propôs a avaliar o parâmetro pH na eficiência do tratamento oxidativo para os vários agentes selecionados e também contemplar a questão da instabilidade das soluções oxidantes.

Diante do conjunto de condições e parâmetros do tratamento oxidativo, a permeabilidade e a tendência à incrustação das membranas recicladas são características de desempenho essenciais.

Nos últimos anos, foram publicados diversos trabalhos exitosos que buscaram modificar a camada seletiva da membrana CFF de OI com o objetivo de diminuir sua hidrofobicidade, ou seja, aumentar a tendência da membrana à molhabilidade pela água e, assim, reduzir a tendência à incrustação ou, ainda, melhorar suas propriedades seletivas, por exemplo, na rejeição ao boro, arsênio ou outros contaminantes químicos. O presente estudo realizou um caminho inverso. Ou seja, após o tratamento oxidativo das membranas descartadas, pretendeu-se estudar a aplicação das membranas recicladas a partir das características de

desempenho e propriedades físicas (tais como rugosidade e hidrofobicidade) obtidas pelo método.

Outro aspecto importante, conforme mencionado na justificativa do presente trabalho, é que no conjunto dos estudos antecedentes sobre conversão química de membranas de OI descartadas, não foi identificada nenhuma publicação que abordasse a avaliação do reúso das soluções oxidantes. Assim, além de avaliar o reúso das soluções oxidantes, foram realizadas caracterizações físico-químicas e testes de toxicidade dos efluentes após a oxidação química das membranas, constituído dos agentes oxidantes residuais e possível subproduto da degradação da poliamida aromática, com fins de seu tratamento.

Assim, ao buscar preencher as diversas lacunas identificadas, o presente estudo estabeleceu um procedimento completo de limpeza química, pré-tratamento (reumedecimento) e tratamento oxidativo para membranas de OI descartadas, incluindo reúso das soluções oxidantes, caracterização e tratamento dos efluentes. Ensaios em escala piloto tiveram por objetivo avaliar o tratamento oxidativo e o desempenho geral da membrana reciclada usando um efluente real.

Por fim, mas não menos importante, deve-se apontar que os estudos antecedentes não reportaram aspectos referentes a avaliações econômicas do método de reciclagem via conversão química. A mensuração dos reais ganhos ambientais da reciclagem também não foi apresentada. Desse modo, o presente estudo, além de contemplar os estudos de viabilidade técnica do tratamento oxidativo, considerou uma avaliação de benefícios ambientais, segundo os critérios de ecoeficiência, bem como uma avaliação preliminar dos principais custos envolvidos na reciclagem de membranas.

Capítulo Três

~

Material e métodos

3 CAPÍTULO TRÊS - MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática do método de desenvolvimento da presente pesquisa.

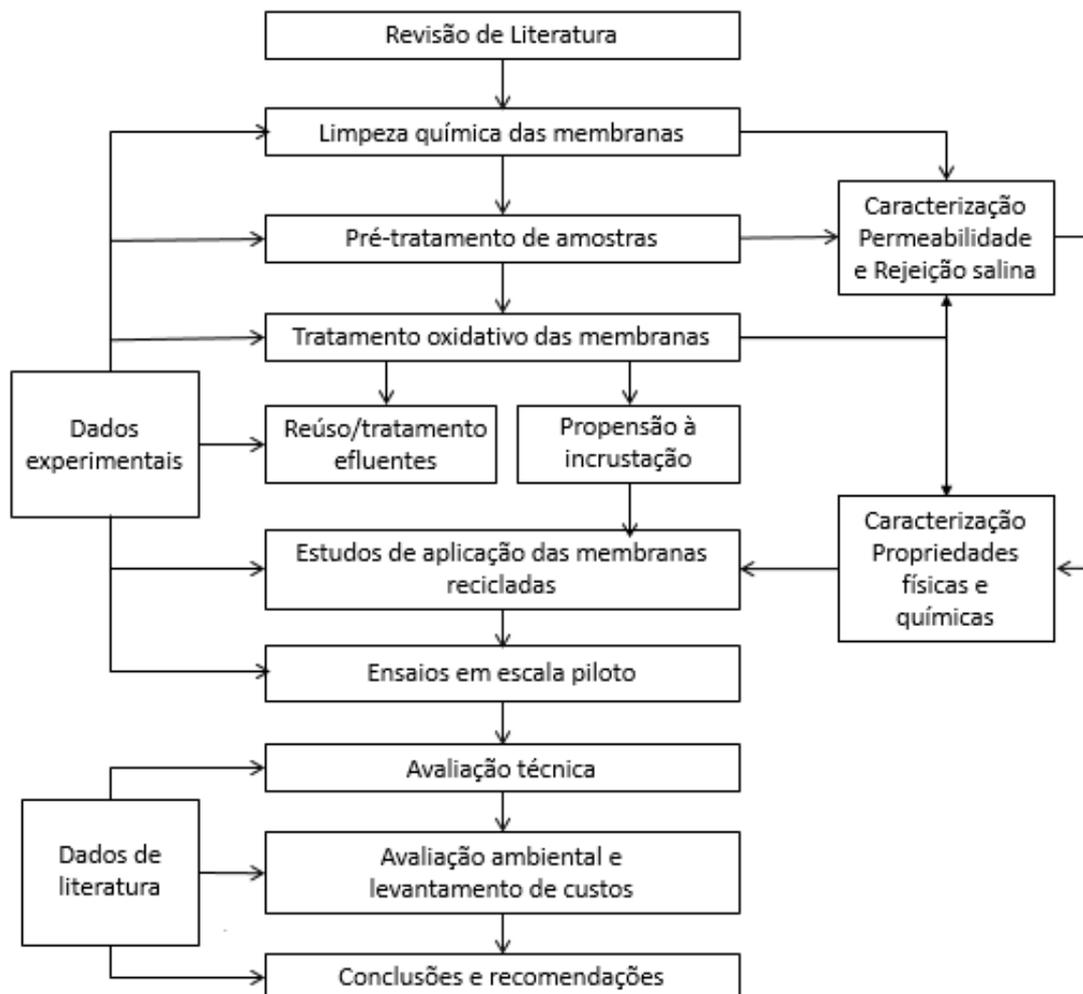


Figura 3.1 – Representação esquemática do método de pesquisa.

Ao longo deste capítulo, cada passo de desenvolvimento do estudo é descrito de modo detalhado.

3.1 Material, equipamentos e serviços

Para realização da pesquisa, foram necessários os seguintes materiais, equipamentos e serviços, a serem descritos na seção seguinte:

- i) unidades de processos de separação por membranas (especificamente unidades de osmose inversa) – escala de bancada e piloto;
- ii) membranas de OI descartadas;
- iii) balança analítica, instrumentos de medição de pH e de condutividade elétrica;
- iv) reagentes e vidrarias diversas;
- v) análises de caracterização de propriedades físicas e químicas das amostras de membranas, sendo:
 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR),
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),
 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX),
 - Microscopia de Força Atômica (AFM),
 - Medida do Ângulo de Contato (MAC),
 - Análise Termogravimétrica (TGA).
- vi) análises diversas de caracterização físico-química de água de alimentação e permeado produzido pela membrana reciclada, bem como de efluentes e, ainda, testes de toxicidade dos efluentes.

Os Laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) disponibilizaram as unidades de separação por membranas, instrumentos de medição, vidrarias e produtos químicos necessários.

As unidades de separação foram usadas na determinação da permeabilidade das membranas, nos testes de rejeição salina, na limpeza química de membranas por recirculação, no tratamento oxidativo das membranas descartadas, na avaliação da tendência à incrustação e estudos de aplicação das membranas recicladas (bancada e piloto).

As caracterizações de propriedades físicas e químicas das membranas foram realizadas para contribuir na comparação entre as características das membranas descartadas e as membranas recicladas, bem como classificar e estudar os possíveis usos das membranas recicladas.

O Grupo de Estudos e Aplicações de Processos de Separação por Membranas (GEAPS Membranas), embasado no DESA, tem trabalhado em parceria com o grupo de pesquisa do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), que contribuiu com o presente estudo nas análises de FTIR. Além dessa parceria, as análises de MEV, EDX e AFM foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, enquanto as análises de MAC contaram com o suporte do Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

3.1.1 Descrição da unidade de permeação

Para os ensaios de caracterização das membranas em termos de permeabilidade hidráulica e de rejeição salina foram usadas unidades de separação em escala de bancada para membranas de NF/OI. O sistema é composto por um tanque de alimentação, uma bomba conectada a um controlador de velocidade, um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, uma válvula para ajuste da pressão, manômetro, medidor de temperatura e célula de permeação. A Figura 3.1.1.1 apresenta a unidade de separação por membranas utilizada nos ensaios de bancada.

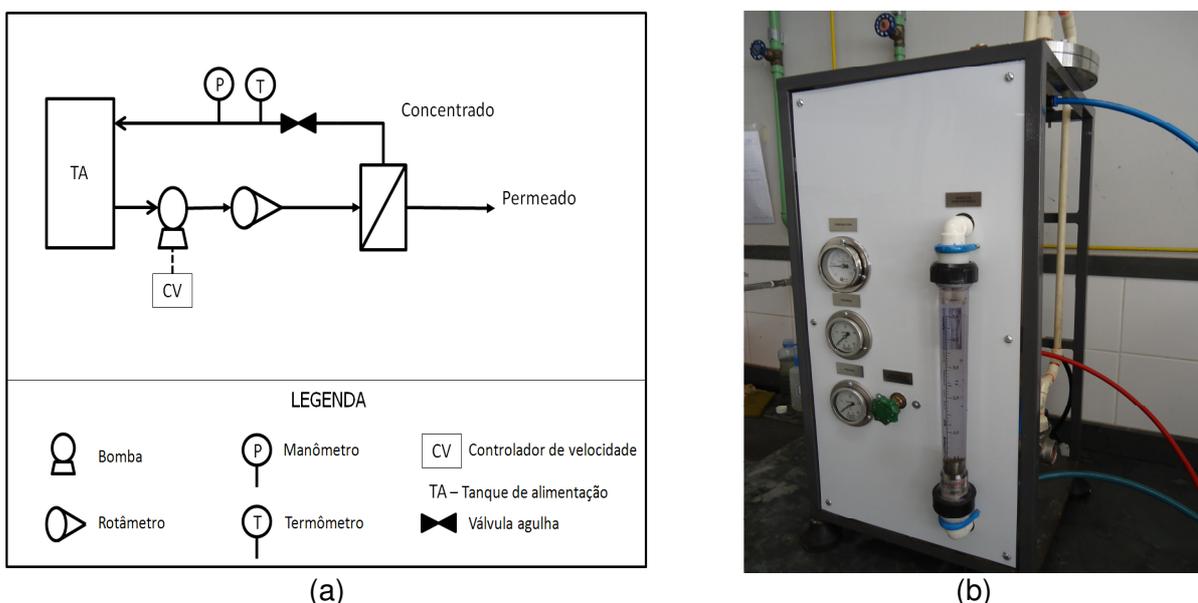


Figura 3.1.1.1 – Unidade de permeação: diagrama esquemático (a) e fotografia do painel frontal com vista lateral esquerda (b).

A célula de permeação em aço inoxidável possui raio aproximado de 4,9 cm, proporcionando uma área de permeação de 64 cm². O raio do canal de alimentação é de 0,34 cm e a altura interna da célula é 1 mm.

A célula de aço utilizada promove uma alimentação tangencial-axial e é apresentada na Figura 3.1.1.2.

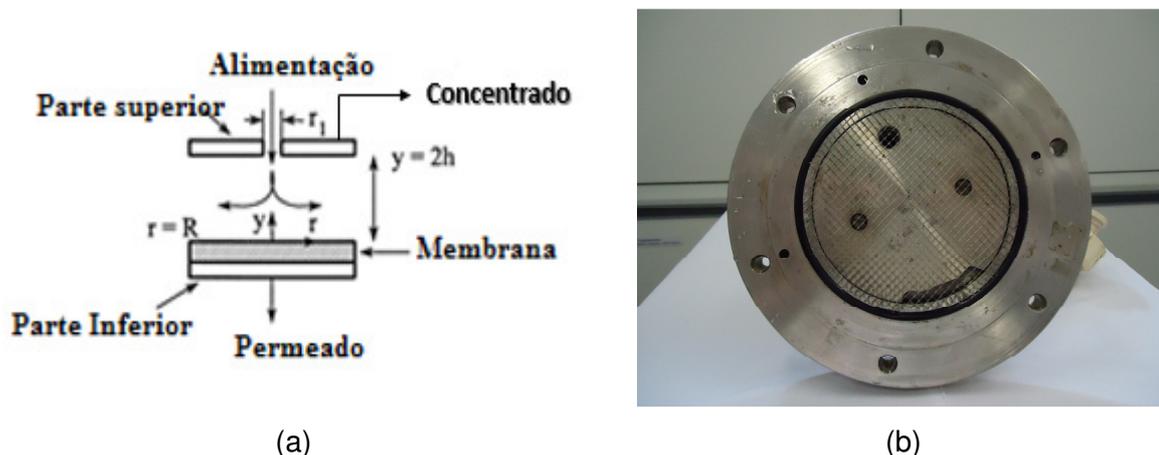


Figura 3.1.1.2 - Célula de aço inoxidável utilizada nos ensaios de permeação: diagrama esquemático (a) e vista da parte interna (b).

As amostras de membranas foram retiradas das folhas de membranas de modo aleatório e preparadas por corte em formato de círculo, adequadamente inseridas na célula de permeação, que simula uma operação com membrana plana. Um espaçador de alimentação (tela) foi usado sobre a membrana para promover uma adequada distribuição da água de alimentação.

3.1.2 Módulo e membranas de osmose inversa

Módulos espirais de membranas comerciais de OI modelo BW30 de 8 por 40 polegadas ($2,0 \cdot 10^{-1}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento) e amostras de folhas de membranas descartadas foram gentilmente cedidos por empresas parceiras. Esse tipo de módulo e de membrana foi selecionado para o presente estudo, pois representa o estado da arte na tecnologia, com ampla disseminação de uso atual, inclusive no Brasil.

A Figura 3.1.2.1 mostra uma representação esquemática da membrana CFF de poliamida aromática em estudo.

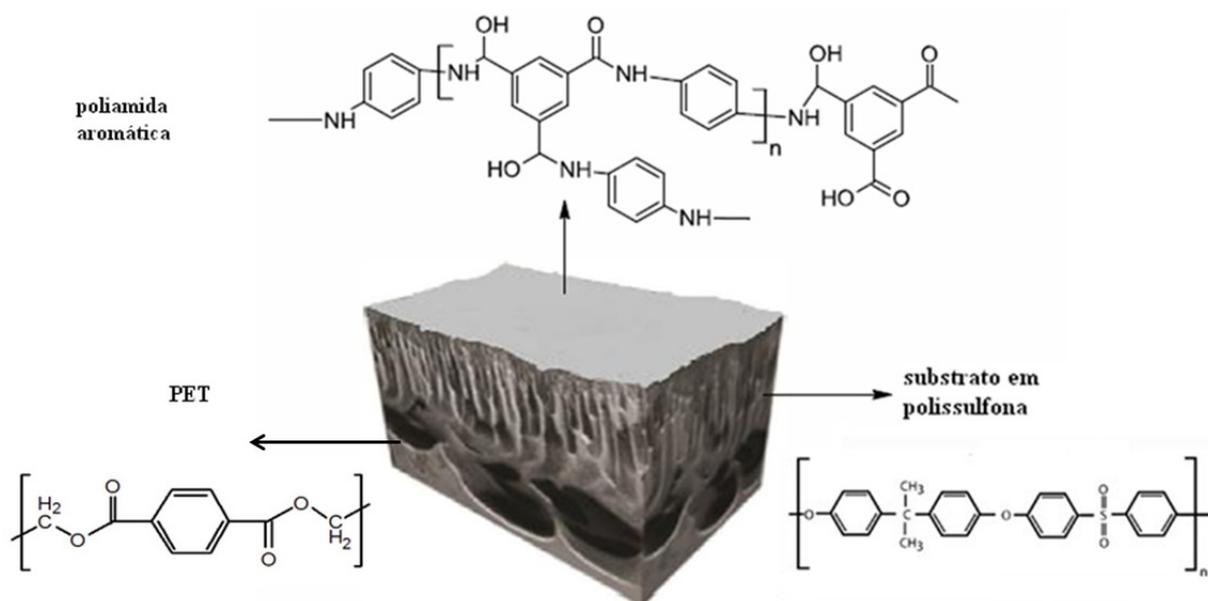


Figura 3.1.2.1 - Representação esquemática da membrana CFF de poliamida aromática.

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

Conforme mostrado na Figura 3.1.2.1, a camada seletiva densa de poliamida aromática é destacada na superfície, estabelecida sobre o substrato poroso. As folhas de membrana compreendem 41 m² compostas por três camadas, construídas de diferentes polímeros.

Não dispomos da informação exata do fabricante, mas segundo a literatura, a camada mais expressiva, por massa, é de poliéster ou politereftalato de etileno (PET), que fornece a base estrutural para as outras duas camadas. A segunda camada da membrana é feita em polissulfona por meio de inversão de fase (LAWLER *et al.*, 2015). Diferentes solventes podem ser usados para a fase de fundição, contudo, a dimetilformamida (DMF) é mais comumente relatada (BAKER, 2004; BONTON *et al.*, 2012). A camada ativa e densa da membrana de poliamida é colocada sobre a camada de polissulfona mediante polimerização interfacial. A polimerização interfacial é uma técnica em que duas fases líquidas imiscíveis são mantidas em contato, ocorrendo uma reação entre os monômeros e a formação de polímero na interface (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

As membranas de OI são de constituição aromática com uma estrutura altamente reticulada e se baseiam na reação de meta-fenilenodiamina (MPD) e cloreto de trimesol (TMC). Essa camada é de aproximadamente 0,02 µm de espessura, e assim, apenas 30 g do polímero encontra-se em cada módulo de membrana. Não há dados específicos sobre os componentes

químicos da poliamida aromática utilizada na fabricação e a composição exata das membranas pode variar, conforme tipo e fabricante.

A Tabela 3.1.2.1 apresenta as características da membrana comercial BW30 nova, conforme publicação técnica do fabricante.

Tabela 3.1.2.1 – Características da membrana de OI nova, conforme informações do fabricante

Modelo	BW30
Material	Membrana compósita de poliamida aromática
Configuração	Módulo espiral, envolto em fibra de vidro
Área (m ²)	41
Fluxo de permeado (m ³ /dia) ~ (L/h·m ²)	43 ~ 43,70
Máxima temperatura de operação (°C)	45
Máxima temperatura de operação contínua acima de pH 10 (°C)	35
Máxima pressão de operação (bar)	41
Pressão diferencial máxima por elemento (bar)	1,0
Pressão diferencial máxima por vaso de pressão de múltiplos elementos (bar)	3,4
Faixa de pH da alimentação – operação contínua	2–11
Faixa de pH – lavagem de curto prazo (30 min)	1–13
Máximo fluxo de alimentação (m ³ /h)	19
Máximo Índice de Densidade de Sedimentos SDI (15 min) na alimentação	5
Média de rejeição (% NaCl)	99,5
Mínima rejeição (% NaCl)	99,0
Tolerância a cloro livre (ppm)	< 0,1

Fonte: Dow (2012)

Notas:

- Fluxo de permeado e rejeição de sal (NaCl) com base nas seguintes condições de teste padrão: 2,0 g·L⁻¹ de NaCl, 15,5 bar, 25 °C, pH 8 e recuperação de 15%.
- Os fluxos de permeado para elementos (módulos) individuais podem variar, mas não serão superiores a ± 15%.
- Área ativa garantida ± 3%.
- Em certas condições, a presença de cloro livre e outros agentes oxidantes causará falha prematura da membrana. Uma vez que os danos por oxidação não são cobertos por garantia, o fabricante recomenda a remoção do cloro livre residual por meio de pré-tratamento antes da exposição da membrana.

Com base nas informações da Tabela 3.1.2.1, a permeabilidade teórica esperada para membranas BW30 novas é de $2,82 \pm 15\% \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($7,8\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), comumente referenciada como $3,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($8,3\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

A Figura 3.1.2.2 apresenta a imagem do módulo descartado de membrana BW30 aberto, que teve seu invólucro de fibra de vidro removido para retirada das amostras de membranas. É possível observar uma tela de espaçador no entorno da membrana enrolada.

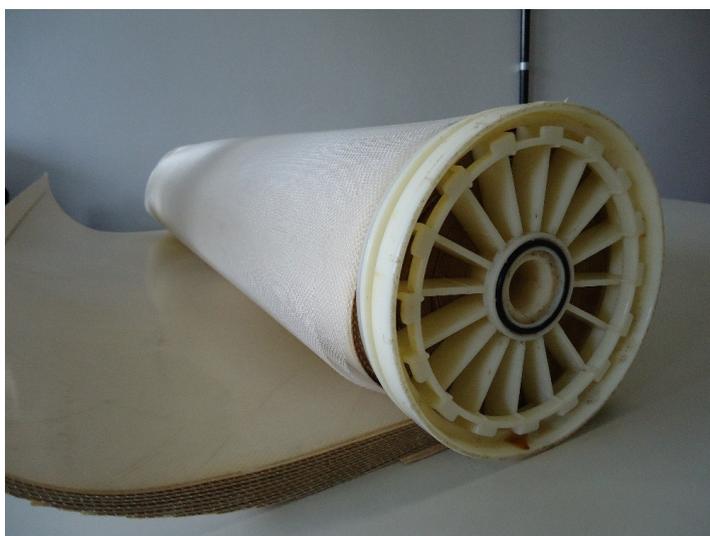


Figura 3.1.2.2 – Registro fotográfico do módulo espiral aberto para retirada de amostras de membranas usadas nos ensaios preliminares.

O módulo espiral inteiro tem uma massa seca médio de 13,5 kg e uma massa úmida de 15 kg.

A presente pesquisa contou com membranas descartadas de três diferentes procedências, em termos de empresas e usos. As principais informações sobre as membranas estudadas estão reunidas na Tabela 3.1.2.2.

Tabela 3.1.2.2 – Informações sobre as membranas estudadas

Membrana	Tipo	Processo de Aplicação	Tipo de efluente	Tempo de Operação (anos)	Tempo de descarte (meses) (base jan/2016)
Membrana A	OI (BW30)	Unidade piloto para tratamento de efluente industrial visando ao reúso da água	Efluente de refinaria de petróleo após processo biológico de tratamento	2	60
Membrana B	OI (BW30)	Água para caldeiras	Água de reúso	1	3
Membrana C	OI (BW30)	Água para caldeiras	Água de rio	3	4
Membrana D	NF (NF90)	Unidade piloto para tratamento de efluente industrial visando ao reúso da água	Efluente de refinaria de petróleo após processo biológico de tratamento	2	60

No que diz respeito ao armazenamento das membranas após o descarte, as membranas “A” e “D” não receberam nenhum cuidado, nem uso de preservante recomendado pelo fabricante (solução a 1% de bissulfito de sódio, grau alimentício, tamponada com pH superior a 3) e foram expostas às intempéries no pátio da empresa durante quatro anos. Na sequência, o módulo foi cedido ao DESA para fins de realização da presente pesquisa e foi mantido no Laboratório de Membranas pelo período de mais um ano, até o início dos ensaios.

No caso das membranas “B” e “C”, após a retirada da operação, foram imediatamente enviadas e mantidas no Laboratório do fabricante, sendo na sequência encaminhadas para o Laboratório do DESA. A membrana “C” foi recebida com suspeita de incrustação irreversível de alumínio.

Toda a série de ensaios preliminares e exploratórios foi conduzida com amostras da membrana “A” e os ensaios de verificação de reprodutibilidade de resultados usaram amostras das membranas “B” e “C”.

Em caráter complementar ao presente estudo, com finalidade comparativa, após a seleção da técnica de reciclagem mais eficiente, amostras de membranas poliméricas de nanofiltração (NF) descartadas, modelo NF90, também foram avaliadas (membrana “D”). Os módulos de 2,5 por 40 polegadas ($6,35 \cdot 10^{-2}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento) foram cedidos pela mesma empresa que cedeu a membrana “A”, sendo procedentes do mesmo processo de aplicação e tipo de efluente da membrana “A”, conforme indicado na Tabela 3.1.2.2.

Conforme dados técnicos do fabricante, a membrana NF90 nova apresenta uma área ativa de $2,6 \text{ m}^2$ e um fluxo de permeado de $3,2 \text{ m}^3/\text{dia}$ ($51,3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). A rejeição salina é especificada como $> 97\%$, tendo como padrão a solução de sulfato de magnésio (MgSO_4), $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ com recuperação de 15% à pressão de 10 bar. Essa membrana é comumente referenciada como uma membrana de camada seletiva semi-aromática e permeabilidade média de $6,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

A avaliação da reciclagem de membranas de NF se justifica devido ao crescente uso desse tipo de membrana no Brasil e ao redor do mundo, a tendência crescente de aplicações, inclusive para produção de água de reúso e às características da camada seletiva, densa, em poliamida.

Na seção de APÊNDICES, o Apêndice II apresenta o modelo de formulário adotado para coleta dos dados essenciais das membranas de OI descartadas, para fins de registro das informações obtidas junto às empresas parceiras, fornecedoras de membranas descartadas.

3.1.3 Principais instrumentos de medição

Medidas de potencial hidrogeniônico (pH) foram feitas ao longo de todos os ensaios experimentais, para as soluções de limpeza das membranas, testes de rejeição salina e soluções para tratamento oxidativo. A medida do pH baseia-se na determinação da atividade dos íons hidrogênio por meio da medida potenciométrica, usando um eletrodo de vidro e um de referência ou um eletrodo de vidro combinado. Foi utilizado o pHmetro de bancada Tecnonon mPA-210, devidamente calibrado, com precisão de leitura de $\pm 0,005$, conforme informação do fabricante.

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica com o objetivo de avaliar o desempenho das amostras de membranas em termos de rejeição salina. Por meio da construção inicial de uma curva de calibração, com os valores de condutividade elétrica, é possível transformar medidas de condutividade em concentração de sal. Foi empregado o condutivímetro portátil Hanna HI 9835 com sonda de eletrodo modelo HI 76309, devidamente calibrado e precisão de $\pm 1\%$, segundo informação do fabricante. O valor medido é expresso diretamente em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Ambos os instrumentos de medição dispõem de um sensor de temperatura com compensação automática para a temperatura de referência de 25 °C.

Uma balança analítica Shimadzu modelo AY220 foi utilizada para pesagem dos reagentes necessários ao preparo das soluções.

3.1.4 Principais produtos químicos empregados

No uso dos produtos químicos, foram adotados os procedimentos operacionais padrão de acondicionamento, descarte de resíduos químicos e manejo de embalagens do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos do Departamento de Gestão Ambiental da UFMG, principalmente o POP UFMG/PRA/DGA-PGRQ/DI 01/2014 (UFMG, 2014).

Os principais produtos químicos empregados e respectivos fabricantes estão relacionados na Tabela 3.1.4.1.

Tabela 3.1.4.1 – Relação de principais produtos químicos empregados

Reagente	Dosagem	Fabricante
Ácido Cítrico	99%	Cargill
Ácido Clorídrico	37%	Neon
Ácido Húmico	-	Sigma-Aldrich
Ácido Octanóico	99,5%	Dinâmica
Ácido Oxálico	99,5%	Labsynth
Albumina de soro bovino	> 96%	Sigma-Aldrich
Álcool Etílico	95%	Vetec
Alginato de sódio	-	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	99%	Fmaia
Hidróxido de Sódio	98%	Dinâmica
Hipoclorito de Sódio	10-12%	Cromoline
Permanganato de potássio	99%	Neon
Peróxido de hidrogênio	30%	Vetec
Tiosulfato de sódio	99,5%	Dinâmica

As Fichas de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) foram previamente consultadas.

3.2 Procedimentos de ensaios de Laboratório

A seguir, são descritos, em detalhes, os procedimentos de ensaios de Laboratório usados na presente pesquisa.

3.2.1 Testes preliminares: preparo e limpeza das amostras de membranas

Todas as amostras de membranas foram previamente imersas em água destilada durante pelo menos 15 horas antes do início dos ensaios, principalmente para proporcionar um umedecimento da matriz polimérica das membranas, assim favorecendo o fluxo de permeado. No caso específico de amostras de membranas novas, foi realizado um preparo com limpeza química alcalina e ácida, a fim de, eventualmente, remover produtos químicos residuais da fabricação (como glicerol, por exemplo).

A princípio, a limpeza química das membranas descartadas, para eliminar as incrustações da sua superfície, previamente ao tratamento oxidativo, é considerada um fator que favorece a interação da camada de poliamida e os agentes de oxidação, visando à degradação e remoção da poliamida, conforme objetivo do presente estudo. Dentro dessa perspectiva, as eficiências de diversas soluções de agentes de limpeza foram avaliadas, conforme recomendação do fabricante de membranas e indicações de literatura especializada.

A partir de dados da revisão de literatura (consolidados na Tabela 2.3.3.2), a Tabela 3.2.1.1 apresenta as formulações de limpeza química que foram aplicadas e avaliadas no presente estudo, com o objetivo de remover as incrustações e recuperar o fluxo de permeado das membranas de OI descartadas.

Tabela 3.2.1.1 – Formulações de limpeza química avaliadas para remoção de possíveis incrustações

Tipo de Incrustação	Solução de Limpeza (%) (m/m)
Sais inorgânicos (CaCO ₃)	0,2% Ácido clorídrico (HCl), pH 1-2 0,1% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 4 0,2% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 2,5
Sulfatos (CaSO ₄ , BaSO ₄)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12 0,5% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12
Óxidos metálicos	0,1% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 4 0,2% Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇), pH 2,5 0,2% Ácido oxálico (H ₂ C ₂ O ₄), pH 2,5
Coloides inorgânicos (silte)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12 0,5% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12
Sílica e silicatos metálicos	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12 0,5% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12
Orgânicos e biofilmes	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12 0,5% Hidróxido de sódio (NaOH) pH 11-12

Para os ensaios realizados, três procedimentos de limpeza química das amostras de membranas foram comparados, sendo:

- a) imersão simples das amostras nas soluções de limpeza, por 15 a 16 horas. As membranas foram mantidas imersas em recipientes selados, de plástico polipropileno, opacos;
- b) recirculação da solução de limpeza nas amostras mediante uso do sistema de permeação, na vazão de 2,4 L.min⁻¹ durante 30 min em pressão atmosférica. Segue-se à drenagem da solução de limpeza da unidade, e;
- c) imersão das amostras em banho ultrassom durante 20 min.

Adotou-se a temperatura ambiente para a limpeza química. Foram avaliadas limpezas isoladas e combinadas alcalinas e ácidas. Após a limpeza química, as amostras de membranas foram enxaguadas com água destilada para remoção do agente de limpeza. Para fins de maior representatividade, os ensaios de limpeza, em cada condição, foram realizados em triplicata.

Seguindo as boas práticas de laboratório, as soluções de limpeza alcalinas e ácidas foram neutralizadas para pH de 6 a 8 antes do lançamento no sistema público de esgotamento sanitário.

A permeabilidade hidráulica e a rejeição salina das membranas foram determinadas antes e após cada procedimento de limpeza, para fins de comparação com as características da membrana nova. Como índice de eficiência, foi adotado o Incremento de Permeabilidade (IP), dado em porcentagem, calculado e definido como a razão entre a permeabilidade da membrana após a limpeza química, ou tratamento, e a permeabilidade inicial.

O resultado esperado para essa fase do estudo é a seleção do procedimento mais adequado de limpeza química para recuperar o desempenho de permeabilidade hidráulica da membrana, incluindo pré-tratamento das membranas descartadas.

3.2.2 Normalização do fluxo de permeado

Durante a realização de cada ensaio e, também no decorrer das várias séries de ensaios de avaliação do desempenho das membranas, naturalmente, ocorreram variações de temperatura, apesar das providências de resfriamento do tanque de alimentação. Uma vez que o fluxo de permeado é uma forte função da temperatura da água de alimentação, todos os valores experimentais de fluxo de permeado devem ser corrigidos (TSURU *et al.*, 2010; KURT *et al.*, 2012).

No presente estudo, observou-se que a temperatura da água de alimentação variou de 18 a 30 °C. Os valores de fluxo de permeado foram corrigidos mediante um fator de correção, dado pela razão entre as viscosidades dinâmicas da água na temperatura de permeação e a temperatura de referência de 25 °C, conforme a Equação 3.2.2.1:

$$J_N = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \cdot \frac{\mu(T)}{\mu(25^\circ C)} \quad (\text{Eq. 3.2.2.1})$$

Sendo:

J_N = fluxo normalizado a 25 °C;

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

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).

Além disso, todos os fluxos de permeado foram normalizados pela aplicação de um Fator de Correção de Temperatura (FCT), que é uma função das características dos fluidos e também do polímero da membrana de NF/OI. O valor do fluxo normalizado foi calculado pela multiplicação do FCT ao valor do fluxo determinado experimentalmente, conforme recomendado pelo fabricante, tendo-se a temperatura de 25 °C como referência (DOW, 2012), segundo a Equação 3.2.2.2:

$$FPN = FPE \cdot FCT \quad (\text{Eq. 3.2.2.2})$$

Sendo:

FPN = fluxo de permeado normalizado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$);

FPE = fluxo de permeado experimental ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$);

FCT = fator de correção da temperatura.

3.2.3 Ensaios de determinação da permeabilidade hidráulica das membranas

Os ensaios de permeabilidade com água foram realizados antes e após a limpeza química para verificar a eficiência dos procedimentos de limpeza, e também após os tratamentos oxidativos. A determinação da permeabilidade hidráulica foi sempre precedida de um período de compactação mecânica da membrana, utilizando água destilada, até estabilização do fluxo de permeado. A compactação é descrita como a deformação mecânica irreversível da subcamada porosa da membrana (de suporte), quando a mesma é submetida a um gradiente de pressão. Para membranas de OI, a literatura indica que a compactação ocorre em pressões a partir de 10 bar (equivalente a $10,0 \cdot 10^5$ Pa) (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). No presente estudo, a compactação foi realizada a 12 ou 15 bar ($12,0 \cdot 10^5$ ou $15,0 \cdot 10^5$ Pa).

Todas as amostras de membrana, novas e descartadas, foram submetidas a ensaios de permeabilidade com água destilada no volume de 2 L. Foram avaliadas quatro condições de pressão entre 15 e 4 bar ($15,0 \cdot 10^5$ e $4,0 \cdot 10^5$ Pa) na vazão de $2,4 L \cdot min^{-1}$ em regime laminar (número de Reynolds estimado em 848). A temperatura ambiente foi mantida em torno de 25 °C mediante a inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. Foi usado o esquema de recirculação total, ou seja, tanto o concentrado quanto o permeado foram continuamente recirculados para o tanque de alimentação. A vazão de permeado foi medida periodicamente por meio da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um tempo pré-definido (1 a 2 min). Para cada condição de pressão, foram feitas pelo menos três medidas de volume. A

vazão de permeado e a temperatura foram monitoradas com o objetivo de calcular o fluxo de permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$). Para o caso de avaliação de desempenho das membranas após os tratamentos oxidativos, todas as condições foram mantidas, sendo usadas baixas pressões, compatíveis a membranas porosas (entre 0,5 e 4 bar, equivalente a $0,5 \cdot 10^5$ e $4,0 \cdot 10^5$ Pa).

A permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado normalizados ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função da pressão aplicada (bar). Os valores de permeabilidade relatados são valores médios calculados a partir de ensaios com pelo menos três amostras de membranas.

Após os ensaios de permeabilidade hidráulica, as amostras de membranas foram mantidas imersas em água. Nos casos de interesse, as amostras foram separadas para novos ensaios e/ou análise de microscopia ou outras técnicas de caracterização.

3.2.4 Teste de rejeição salina das membranas

Assim como os ensaios de permeabilidade hidráulica, os testes de rejeição salina foram feitos antes e depois dos tratamentos propostos, para verificar mudanças nas propriedades seletivas das membranas.

Os testes de rejeição salina das membranas de OI foram conduzidos usando o modelo para água salobra, ou seja, uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em água destilada, pressão de 15,5 bar ($15,5 \cdot 10^5$ Pa), temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e uma recuperação de 15% (conforme teste realizado pelo fabricante) para um volume de 2 L de solução e vazão de $2,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ em regime laminar (número de Reynolds estimado em 848). Previamente, a unidade de permeação foi ambientada com a solução em recirculação. Durante o teste, a temperatura foi mantida entre 18 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio da inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação e com o auxílio de um tanque externo de resfriamento. O concentrado foi recirculado no tanque de alimentação e o permeado continuamente coletado. A solução de alimentação com NaCl e o permeado receberam medidas de condutividade elétrica ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), convertidas em concentração de NaCl ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), por meio da curva de calibração previamente construída. Para propiciar melhor ajuste da curva, os dados foram divididos em dois intervalos de concentração, gerando duas curvas de calibração, uma na faixa baixa e outra na faixa alta.

A rejeição de sal foi calculada a partir das concentrações medidas por condutividade elétrica, utilizando-se a Equação 3.2.4.1:

$$RS = 100 \cdot (1 - C_p / C_a) \quad (\text{Eq. 3.2.4.1})$$

Sendo:

RS = rejeição salina (%);

C_p = concentração do permeado;

C_a = concentração da alimentação.

Os valores de rejeição salina relatados são valores médios calculados a partir de ensaios com pelo menos três amostras de membranas.

Durante os testes de rejeição salina, a vazão de permeado e a temperatura foram monitoradas com o objetivo de calcular o fluxo de permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) para a água com NaCl. Os fluxos de permeado foram normalizados a 25 °C para determinar a permeabilidade ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) da membrana para a água com NaCl.

Após os testes de rejeição salina, as amostras de membranas receberam uma limpeza química em duas etapas, com solução de ácido cítrico 0,2% (pH 2,5) e solução de hidróxido de sódio a 0,1% (pH 11-12), sendo 20 min cada, em banho de ultrassom, marca Unique. Na sequência, as amostras foram mantidas imersas em água e, nos casos de interesse, foram separadas para novos ensaios e/ou análise de microscopia e outras técnicas de caracterização.

3.2.5 Investigação de técnicas para tratamento oxidativo das membranas

As amostras de membranas descartadas receberam limpeza química e pré-tratamento prévios voltados a favorecer o reumedecimento, conforme procedimentos selecionados. No passo seguinte, as amostras receberam tratamento com agentes oxidantes fortes. O tratamento consiste em promover a exposição das amostras de membrana a soluções oxidantes, com o objetivo de remover sua camada densa de poliamida. Assim, no presente trabalho, entende-se por membranas recicladas aquelas que foram submetidas ao tratamento com agentes oxidantes para remoção da camada ativa de poliamida aromática, resultando em sua reciclagem para membranas porosas, de baixa pressão.

A exposição das membranas aos agentes oxidantes pode ocorrer na forma passiva (imersão) ou ativa (com recirculação e/ou submetida à pressão). Adotou-se a temperatura ambiente para a realização de todos os ensaios.

As soluções utilizadas para o tratamento de reciclagem das membranas de OI descartadas foram: hidróxido de sódio (NaOH), hipoclorito de sódio (NaClO), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e permanganato de potássio (KMnO₄). É importante destacar que, embora o NaOH não seja um agente oxidante, ele foi incluído no estudo devido à sua alta alcalinidade e grande eficiência na limpeza das membranas.

Diante das controvérsias dos trabalhos anteriores sobre o tema, objetivou-se avaliar diferentes concentrações das soluções e diferentes parâmetros operacionais, a fim de determinar a eficiência do processo em termos de degradação da camada de poliamida.

Em caráter de síntese, os fatores ou variáveis em investigação no tratamento químico são indicados na Tabela 3.2.5.1, com respectivas variações planejadas e referências de literatura, que correspondem à associação de diferentes linhas de estudo e/ou abordagens.

Tabela 3.2.5.1 – Variáveis em avaliação no tratamento químico e referências

Variável	Variações	Referências
Agente químico	4	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003), Lawler <i>et al.</i> (2011; 2013); Raval <i>et al.</i> (2012); Ambrosi e Tessaro (2013)
Concentração da solução oxidante	2	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003); Soice <i>et al.</i> (2003); Lawler <i>et al.</i> (2011, 2013); Raval <i>et al.</i> (2012)
pH	3 (Ácido, neutro e alcalino)	Kang <i>et al.</i> (2007); Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010); Dash, Patel e Mishra (2009); Donose <i>et al.</i> (2013)
Forma de contato	2 (Imersão e recirculação)	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003); Antony <i>et al.</i> (2010); Lawler <i>et al.</i> (2011; 2013); Raval <i>et al.</i> (2012)
Pressão	3 (1, 5, 10 bar)	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003), Lawler <i>et al.</i> (2011; 2013); Raval <i>et al.</i> (2012)
Tempo de tratamento	3 (horas e ppm·h)	Rodriguez <i>et al.</i> (2002); Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003), Lawler <i>et al.</i> (2011; 2013); Raval <i>et al.</i> (2012).

A série de ensaios procurou seguir o método de planejamento de experimentos (RODRIGUES; IEMMA, 2007), adaptado à realidade das membranas pela necessidade de realização de ensaios em triplicata para uma mesma condição de ensaio. Objetivou-se

selecionar o agente oxidante, o modo e contato e respectivos parâmetros que propiciam maior eficiência na reciclagem das membranas. Com base na revisão de literatura e nos objetivos do estudo, os ensaios preliminares de tratamento químico da membrana foram organizados conforme apresentado na Tabela 3.2.5.2 que se segue:

Tabela 3.2.5.2 – Série de ensaios preliminares de tratamento químico das amostras de membrana de OI descartadas

Ensaio	Agente	Concentração (mg·L ⁻¹)	pH	Contato	Pressão (bar)	Tempo
01	Hidróxido de sódio (NaOH)	9.000	12	Recirculação	10	2 h
02	Hidróxido de sódio (NaOH)	50.000	12	Recirculação	10	2 h
03	Hidróxido de sódio (NaOH)	50.000	12	Imersão	1	6 h
04	Hipoclorito de sódio (NaClO)	110.000	11	Recirculação	10	2 h
05	Hipoclorito de sódio (NaClO)	110.000	11	Imersão	1	2,7 h
06	Hipoclorito de sódio (NaClO)	55.000	11	Imersão	1	5,4 h
07	Hipoclorito de sódio (NaClO)	5.500	11	Imersão	1	54,4 h
08	Hipoclorito de sódio (NaClO)	55.500	4	Imersão	1	5,4 h
09	Hipoclorito de sódio (NaClO)	5.500	4	Imersão	1	54,4 h
10	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	100.000	3	Recirculação	10	1 h
11	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	100.000	3	Imersão	1	3 h
12	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1.600	6	Imersão	1	187,5 h
13	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	900	7	Recirculação	10	2 h
14	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	900	7	Imersão	1	333,3 h
15	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	900	10	Imersão	1	333,3 h
16	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	900	4	Imersão	1	333,3 h
17	Permanganato de potássio (KMnO ₄)	45.000	7	Imersão	1	6,67 h

Por meio da série de ensaios de tratamento químico preliminares, pretendeu-se comparar o efeito dos modos de contato (exposição em imersão passiva *versus* recirculação), inclusive a influência da pressão de operação no caso da recirculação.

Nas situações dos ensaios de tratamento em recirculação, adotou-se o tempo de 1 a 2 horas, conforme indicado na literatura. Dependendo da eficiência dos tratamentos com soluções oxidantes pressurizadas a 10 bar ($10,0 \cdot 10^5$ Pa), planejou-se comparar os resultados para pressões de 5 bar ($5,0 \cdot 10^5$ Pa) e por simples recirculação.

Para os tratamentos em imersão, as membranas foram mantidas em recipientes selados, de plástico polipropileno, opacos, em banhos com 300 mL de solução oxidante para cada triplicata de amostras, durante o tempo programado.

É relevante mencionar que para todos os ensaios de oxidação passiva das amostras por imersão, o tempo de contato foi definido a partir da concentração das soluções oxidantes indicadas na literatura, tomando-se também como base a intensidade de exposição de 300.000 ppm·h. Esse importante conceito foi explorado em trabalhos anteriores e citado em diversas publicações, tendo sido recomendado por alguns dos autores para obter a completa remoção da camada de poliamida das membranas de OI mediante tratamento com NaClO (LAWLER *et al.*, 2011; 2012; 2013; RAVAL *et al.*, 2012; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015). Assim, embora os tempos de tratamento em imersão sejam diferentes, foi possível comparar os resultados, pois foi fixada a intensidade de exposição em 300.000 ppm·h. Ensaios comparativos avaliaram intensidades de exposição menores. De modo complementar, intencionou-se avaliar a validade do conceito ppm·h para os quatro agentes oxidantes em estudo.

Pelo menos dois níveis de concentração da solução foram avaliados para cada agente. No caso das soluções de NaOH e H₂O₂, que são empregadas na limpeza química das membranas, adotou-se avaliar o efeito do uso de concentrações 50 vezes maiores que as recomendadas pelo fabricante. Exceto no caso da solução de NaOH, pelo menos dois níveis de pH foram avaliados para cada agente oxidante.

Nos casos dos tratamentos oxidativo com NaClO e H₂O₂, dada a instabilidade química desses agentes e, também, a instabilidade relativa do KMnO₄, considerou-se a influência das condições de pH reportadas na literatura. Em adição, o presente estudo buscou averiguar as diferenças de efeitos de ambientes alcalinos, neutros e ácidos sobre o tratamento oxidativo.

Para um dado ensaio, depois de selecionado um agente oxidante para avaliação e fixado um conjunto de parâmetros (como concentração e pH da solução, modo de contato e tempo de exposição), a temperatura e o pH foram monitorados durante o tratamento. No caso dos tratamentos oxidativos com necessidade de ajuste para ambiente ácido (pH 3-4) foi utilizado o HCl.

Após o tratamento oxidativo, as membranas foram lavadas com água destilada, em recirculação durante 30 min, considerado tempo suficiente para lavagem da solução oxidante. Seguindo as boas práticas de laboratório, as soluções oxidantes foram neutralizadas para pH de 6 a 8 antes do lançamento no sistema público de esgotamento sanitário.

3.2.6 Avaliação de desempenho das membranas após o tratamento oxidativo

Após o tratamento oxidativo, as características de permeabilidade hidráulica e de rejeição salina das amostras foram avaliadas, comparando-se com a caracterização da membrana original, para verificar as alterações das suas propriedades seletivas, pela possível remoção da camada ativa de poliamida. Às membranas recicladas, espera-se compatibilidade para aplicação em processos de separação com especificações menos restritivas que a OI.

A permeabilidade das membranas após o tratamento oxidativo foi determinada por ensaios com água destilada e a rejeição ao NaCl foi testada por meio de medição de condutividade elétrica e conversão para concentração. Os procedimentos foram descritos com detalhe nas seções 3.2.3 e 3.2.4.

Os ensaios de permeabilidade hidráulica para as membranas recicladas utilizaram pressões compatíveis às condições de operação para membranas porosas (MF e UF) e os fluxos de permeado foram determinados em quatro condições de pressão, entre 4 e 1 bar ($4,0 \cdot 10^5$ Pa e $1,0 \cdot 10^5$ Pa).

Em se tratando de membranas porosas, pode-se considerar que a porosidade tem a principal influência sobre a permeabilidade. Para membranas de MF e UF, a literatura indica compactação das membranas na faixa de 2 a 5 bar ($2,0 \cdot 10^5$ e $5,0 \cdot 10^5$ Pa) (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). No presente estudo, as membranas recicladas foram previamente compactadas a 4 bar ($4,0 \cdot 10^5$ Pa).

Para as membranas recicladas, espera-se aumentar de modo expressivo o fluxo de permeado, como indicativo de que a camada de poliamida foi danificada e removida pelo tratamento oxidativo. Os valores de permeabilidade foram obtidos a partir de fluxos de permeado normalizados a 25° C.

Em relação à rejeição salina, a meta é obter 100% de passagem de NaCl. Os testes de rejeição salina para as membranas recicladas foram realizados com solução de cloreto de sódio (NaCl) a $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em água destilada, temperatura ambiente (25° C) e uma recuperação de 15%, seguindo o padrão adotado pelo fabricante da membrana de OI. Procurou-se adotar uma pressão compatível a membranas porosas (1 bar, equivalente a $1,0 \cdot 10^5$ Pa).

Todos os resultados relatados foram obtidos a partir de ensaios em triplicata.

3.2.7 Avaliação da eficiência das técnicas de tratamento oxidativo

Para avaliar a eficiência dos procedimentos e agentes avaliados, aplicou-se um índice de eficiência (IE) para os tratamentos oxidativos, definido como o produto entre a permeabilidade à água salobra pela percentagem decimal de passagem do sal, dividida pela pressão de operação durante o tratamento, conforme Equação 3.2.7.1:

$$IE = \frac{PMS \cdot PS}{PA} \quad (\text{Eq. 3.2.7.1})$$

Sendo:

IE = índice de eficiência da reciclagem da membrana;

PMS = permeabilidade da membrana à solução NaCl $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$);

PS = passagem de sal (proporção de sais que permeia através da membrana, variando de 0 a 1);

PA = pressão aplicada durante o tratamento oxidativo (bar).

Pela avaliação da eficiência das técnicas de tratamento oxidativo, foram definidos o melhor modo de contato (recirculação *versus* imersão), seleção dos agentes oxidativos e respectivos parâmetros, tais como concentração e pH das soluções.

Os tratamentos oxidativos mais eficientes foram avaliados em grupos de membranas de OI BW30 descartadas por pelo menos três diferentes procedências, em termos de empresas e aplicações.

Espera-se como produto dessa etapa de estudo o estabelecimento de um procedimento para reciclagem de módulos de membranas de OI descartadas, que resultem em membranas com elevada permeabilidade, baixa rejeição salina e baixa tendência à incrustação, conforme objetivos do estudo.

3.2.8 Avaliação de tendência à incrustação das membranas recicladas

Depois de estabelecido o procedimento para reciclagem via oxidação química, as membranas recicladas foram avaliadas de modo sistemático quanto à tendência à incrustação. Essa avaliação foi feita por meio de ensaios de incrustação acelerada usando uma mistura de contaminantes orgânicos, simulando águas residuárias. Após os ensaios de incrustação acelerada, as membranas receberam limpeza química.

Os contaminantes orgânicos pré-selecionados incluíram albumina de soro bovino (BSA), alginato de sódio, ácido húmico e ácido caprílico (octanóico), representando, respectivamente, proteínas, polissacarídeos, substâncias húmicas e ácidos graxos, que são onipresentes em matéria orgânica de efluentes (ANG *et al.*, 2011 a; TANG, CHONG, FANE, 2011). A solução de alimentação com incrustantes foi na concentração total de $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ZHOU *et al.*, 2014; MARTÍN *et al.*, 2015), sendo cada incrustante na concentração de $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos casos dos produtos na forma de pó, foram diluídos separadamente em água destilada. A mistura de incrustação foi preparada com antecedência mínima de 24 horas aos ensaios de incrustação, para assegurar a dissolução completa dos contaminantes, armazenada em bombona fechada e mantida em câmara fria à temperatura de 4°C . Antes de alimentar o sistema de permeação, a solução de incrustação teve seu pH ácido ajustado para ~ 7 , mediante adição de solução de NaOH (ANG *et al.*, 2011 a).

Preliminarmente, as membranas recicladas foram compactadas a 4 bar ($4,0 \cdot 10^5$ Pa) e a série de ensaios de incrustação acelerada utilizou diferentes pressões, sendo 0,5, 1, 1,5 e 2 bar (entre $0,5 \cdot 10^5$ e $2,0 \cdot 10^5$ Pa), temperatura ambiente (25 °C) com duração de 30 horas consecutivas. O sistema de permeação operou em recirculação total e a alimentação foi mantida em agitação para assegurar a mistura dos contaminantes. Medições de fluxo de permeado foram realizadas periodicamente, bem como o monitoramento de temperatura. Uma amostra da mistura orgânica de alimentação foi recolhida imediatamente antes de iniciar o ensaio. Para investigar a mudança na qualidade do permeado durante o ensaio de incrustação, amostras de permeado foram recolhidas ao início e ao final do ensaio.

No final da execução do ensaio de incrustação acelerada, a solução no tanque de alimentação foi descartada. Na sequência, a membrana em avaliação foi enxaguada com água destilada por recirculação durante 2 min na vazão de $1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, sem pressurização, à temperatura ambiente (limpeza física), apenas para remover a parte de incrustação que estava fracamente depositada sobre a superfície da membrana. Na etapa seguinte, a membrana incrustada foi submetida à limpeza química alcalina. Ensaio de permeabilidade com água foram conduzidos antes e depois da limpeza alcalina para fins de comparação de desempenho. Todas as condições, conforme ensaios iniciais, foram mantidas.

A limpeza alcalina foi realizada com o objetivo de remover as incrustações orgânicas da membrana, usando soluções de NaOH e NaClO, que são popularmente usadas de modo muito bem sucedido na limpeza de membranas de MF e UF, conforme reportam Strugholtz e colaboradores (2005) e Levitsky e colaboradores (2011). Väisänen e colaboradores (2002) estudaram precisamente o efeito de concentração nos desempenhos de limpeza com soluções alcalinas simples. Os autores afirmaram a existência de uma concentração ótima de 0,2% (m/m) para os diferentes materiais de membrana, demonstrando que concentrações mais altas ou mais baixas não melhoram de modo expressivo o desempenho de limpeza em termos de recuperação de fluxo.

Assim, o presente estudo comparou as limpezas com 0,2% e 0,1% (m/m) NaOH (pH 11-12), em imersão durante 20 min. Complementarmente, a eficiência da limpeza alcalina foi avaliada, comparando-se tempos de imersão que variaram de 20 min a 24 horas. Na sequência, uma limpeza adicional de 16 horas em imersão com $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO (pH 10) também foi avaliada. As limpezas alcalinas foram realizadas à temperatura ambiente.

Por fim, foram realizadas análises de COT, DQO (APHA, 2005), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956) e substâncias húmicas (FROLUND, GRIEBE, NIELSEN, 1995) das amostras de alimentação e do permeado. A seletividade da membrana reciclada aos compostos orgânicos foi determinada com base no resultado dessas análises, com o auxílio de curvas de calibração previamente construídas para soluções de cada um dos contaminantes selecionados.

3.2.9 Avaliação do declínio de fluxo e mecanismos de perda de desempenho da membrana reciclada

É possível avaliar e determinar a principal causa de declínio de fluxo a uma dada pressão. A análise de declínio de fluxo foi realizada de acordo com o modelo de resistência em série, a Lei de Darcy, tal como descrito por Lee e Clark (1998). Nesse modelo, a resistência hidráulica total pode ser expressa como a soma de diferentes resistências que ocorrem durante o processo de permeação, ou seja, a resistência intrínseca da membrana, a resistência causada pela polarização de concentração e as demais resistências causadas pelas incrustações.

O modelo de resistência em série pode ser representado pela Equação 3.2.9.1:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_a + R_{cp} + R_{ef} + R_{ir})}$$

Sendo:

(Eq. 3.2.9.1)

J = fluxo de permeado ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$);

ΔP = pressão (Pa);

μ = viscosidade do fluido ($\text{Pa} \cdot \text{s}$);

R_m = resistência intrínseca da membrana (m^{-1});

R_a = resistência devido à adsorção estática (m^{-1});

R_{cp} = resistência devido à concentração de polarização (m^{-1});

R_{ef} = resistência devido à formação de camada de torta (m^{-1});

R_{ir} = resistência interna irreversível após limpezas (m^{-1}).

A polarização de concentração (PC) é um fenômeno comum durante a permeação no qual ocorre a formação de maior concentração de soluto na região próxima à superfície da membrana em relação ao seio da solução. Assim, um movimento difusivo desse soluto é

produzido no sentido de voltar ao seio da solução, estabelecendo um perfil de concentração do soluto nessa região (HEBERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

Os dados de fluxo de permeado da membrana reciclada em diferentes situações na vazão de $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pH ~ 7 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressões aplicadas (2, 1,5, 1 e 0,5 bar) foram relacionados com cada pressão transmembrana e o total da resistência hidráulica à transferência de massa.

Nos ensaios, o fluxo de água destilada foi medido previamente e o fluxo em estado estacionário foi denotado J_w . A água foi subsequentemente substituída pela mistura orgânica e o fluxo de permeado foi medido durante 30 horas, sendo o fluxo no final denotado J_s . O fluxo de água destilada foi medido novamente, durante 60 min, para observar o desempenho da membrana incrustada (denotado J_i). O fluxo de água foi novamente medido, durante 60 minutos, após enxaguar a célula de membrana muitas vezes com água até se estabelecer um fluxo de permeado constante e após a limpeza química. Em seguida, seu valor foi denotado J_c .

O fluxo relativo RF foi definido como:

$$\text{RF}(\%) = (J_s / J_w) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2.9.2})$$

O declínio de fluxo que ocorre durante a filtração foi designado pelo termo "100-RF". A recuperação de fluxo FR foi definida como

$$\text{FR}(\%) = (J_i / J_w) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2.9.3})$$

Nesse caso, 100-FR e FR-RF correspondem ao declínio irreversível do fluxo (causado pela incrustação) e ao declínio reversível do fluxo (causado tanto pela polarização da concentração quanto pelo fenômeno de adsorção reversível), respectivamente (KAYA et al., 2010).

Para investigar os mecanismos de incrustação (reversíveis ou irreversíveis), o modelo empírico/matemático de Hermia tem sido utilizado com sucesso, podendo ser aplicado na maior parte dos casos práticos, direcionado a membranas porosas (KAYA *et al.*, 2010; CORBATÓN-BÁGUENA, ÁLVAREZ-BLANCO, VINCENT-VELA, 2015). O "modelo de Hermia" (HERMIA, 1982) caracteriza a incrustação por meio da análise do fluxo de permeado em processos com configuração de escoamento transversal. Tal modelo assume que o transporte de sólidos para a superfície da membrana ocorre por convecção, não

considerando o fluxo em direção oposta por difusão ou outras forças. Além disso, as partículas são consideradas esféricas e a membrana plana com poros uniformes. Hermia (1982) desenvolveu quatro modelos para os principais tipos de incrustação de membranas em regime de permeação transversal, sendo eles: bloqueio completo, bloqueio padrão, bloqueio intermediário e formação de torta. Posteriormente, Field e colaboradores (1995) adaptaram o modelo para aplicação em sistemas com fluxo tangencial.

Conforme Corbatón-Báguena, Álvarez-Blanco e Vincent-Vela (2015), no modelo de bloqueio completo, uma molécula de soluto que se instala sobre a superfície da membrana bloqueia completamente a entrada do poro, mas não pode penetrar no interior dos poros. Esse modelo assume que uma camada monomolecular é formada sobre a superfície da membrana. O modelo de bloqueio intermediário é semelhante ao bloqueio completo, porque considera que a incrustação ocorre na superfície da membrana e não no interior dos poros. No entanto, o modelo de bloqueio intermediário admite que as moléculas de soluto se depositam sobre outras já estabelecidas. Já o modelo padrão de bloqueio leva em conta que todos os poros da membrana têm o mesmo comprimento e diâmetro e que as moléculas de soluto são menores que o tamanho dos poros da membrana. Portanto, essas moléculas podem penetrar no interior dos poros. Quando as moléculas de soluto são maiores que os poros da membrana, elas podem se acumular na superfície da membrana permeável, que forma uma camada de torta.

Os quatro mecanismos e respectivas equações matemáticas linearizadas, conforme o parâmetro n do Modelo de Hermia, dependendo do tipo de incrustação, são apresentados na Tabela 3.2.9.1.

Tabela 3.2.9.1 - Modelos para análise de declínio de fluxo

Modelo	Parâmetro n	Equação linearizada
Bloqueio completo	2	$\ln(J^{-1}) = \ln(J_0)^{-1} + k \cdot t$
Bloqueio padrão	1,5	$J^{-1/2} = J_0^{-1/2} + k \cdot t$
Bloqueio intermediário	1	$J^{-1} = J_0^{-1} + k \cdot t$
Formação de camada de torta	0	$J^{-2} = J_0^{-2} + k \cdot t$

Aplicando os dados experimentais de permeação em função do tempo (t) às equações dos modelos da Tabela 3.2.9.1, nas quais J é o fluxo de permeado, e admitindo uma correlação linear, o declive de cada curva dá o coeficiente de transferência de massa de permeação (k). Além disso, o coeficiente de correlação (R^2) e o fluxo inicial (J_0) de permeado podem ser determinados a partir dessas equações.

Por fim, para melhor avaliar a tendência à incrustação das membranas recicladas, com base na pressão que demonstrou declínio de fluxo de permeado mais favorável, foram conduzidos ciclos sucessivos de ensaio de incrustação acelerada alternado com limpeza alcalina para uma mesma amostra de membrana reciclada, totalizando pelo menos 150 horas. O fluxo de permeado foi monitorado ao longo do tempo.

3.2.10 Avaliação do reúso das soluções oxidantes

Após a seleção do modo de contato da membrana (recirculação *versus* imersão) e de agentes oxidantes que propiciam melhor tratamento para reciclagem das membranas, foi realizada a avaliação do reúso das soluções oxidantes, com o objetivo de minimizar a produção de efluentes.

Essa avaliação consistiu no reúso da mesma solução oxidante para o tratamento de sucessivas amostras de membranas em triplicatas. Cada triplicata de membranas oxidadas formou um novo lote de membranas recicladas, do qual foi separada, aleatoriamente, uma amostra para teste de permeabilidade, nas condições estabelecidas no procedimento inicial. Assim, o desempenho de permeabilidade hidráulica das membranas tratadas foi acompanhado ao longo do tempo, para registrar o número de lotes de membranas recicladas que foram produzidos até exaurir a propriedade oxidante da solução.

Desse resultado, as dosagens oxidantes dos efluentes produzidos foram determinadas. A partir disso, na aplicação em larga escala, é possível estabelecer procedimentos de reposição periódica de solução oxidante ao longo do tempo de exposição. Os métodos de dosagem dos efluentes oxidantes seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Por fim, amostras dos efluentes produzidos pelos tratamentos oxidativos foram devidamente armazenadas para fins de caracterização físico-química e de toxicidade. Posteriormente, os efluentes produzidos foram tratados.

3.2.11 Caracterização de efluentes produzidos pela reciclagem de membranas

3.2.11.1 Caracterizações gerais de efluentes

Os efluentes produzidos pelos tratamentos oxidativos, contendo agentes oxidantes e possíveis subprodutos de degradação da poliamida aromática da camada densa da membrana, foram caracterizados segundo os seguintes parâmetros físicos (cor aparente, turbidez e sólidos) e químicos (pH, condutividade elétrica, alcalinidade, oxigênio dissolvido e matéria orgânica). As análises foram realizadas em conformidade com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os parâmetros cor aparente, turbidez e matéria orgânica, foram analisados, respectivamente, nos seguintes equipamentos: Espectrofotômetro Hach DR 3900, Turbidímetro Hach 2100AN e Analisador Shimadzu TOC-VCPH.

Foi realizada varredura em Espectrofotômetro de Absorção Molecular na região de ultravioleta (200-350 nm) e luz visível (350-700 nm) (UV-Vis) e resolução de 1 nm com medidas de absorção usando cubeta de quartzo de 1 cm para avaliar os principais comprimentos de onda de máxima absorção (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009), usando o Espectrofotômetro PerkinElmer Lambda XLS.

3.2.11.2 Avaliação de toxicidade

Uma vez que os parâmetros físico-químicos tradicionais, isoladamente, não são suficientes para avaliar a qualidade de efluentes, a toxicidade é um importante parâmetro a ser conjugado. No Brasil, os testes de toxicidade são previstos pela legislação federal por meio da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430 de 2011 (CONAMA, 2011) e no Estado de Minas Gerais por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008).

A avaliação de toxicidade aguda dos efluentes utilizou a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, organismo reconhecido por sua alta sensibilidade a compostos orgânicos, podendo ser comparada à de peixes e do microcrustáceo *Daphnia magna*, sendo assim usado como indicador em testes de toxicidade (PIVATO, GASPARI, 2006). O teste com a bactéria *Aliivibrio fischeri* se baseia na variação do nível de luminescência da bactéria ao longo do tempo de acordo com toxicidade da amostra testada. Quanto menos luz emitida, maior a toxicidade da amostra. Dessa forma, foi determinada a taxa de inibição metabólica da

Aliivibrio fischeri a diferentes diluições de uma amostra durante o período de até 30 minutos, considerado suficiente para detectar efeito de contaminantes que podem estar presentes no efluente em avaliação.

Os testes de avaliação de toxicidade aguda foram realizados utilizando o equipamento Microtox® Model 500 Analyser (SDI), equipado com um luminômetro que quantifica a emissão de bioluminescência (PARVEZ, VENKATARAMAN, MUKHERJI, 2008). O equipamento é acompanhado do *software* MicrotoxOmni 4.1 que orienta a realização dos testes, recebe resultados em tempo real e calcula a resposta do efeito tóxico das amostras. Assim, a toxicidade relativa da amostra é expressa como a percentagem de inibição comparada à amostra de controle (STOLTE *et al.*, 2012). Os testes seguiram as recomendações do fabricante, a norma técnica da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo L5.227 (CETESB, 2001) e a norma NBR 15411-3: Ecotoxicologia Aquática (ABNT, 2006).

O teste utilizado foi “*Basic test*”, com dose única máxima de 81,9%, e os resultados obtidos foram expressos em Concentração Efetiva Mediana (CE₅₀), que representa a concentração efetiva do agente tóxico que causa efeito adverso agudo, no caso, danos não letais, em 50% dos indivíduos observados em determinado tempo de exposição. Esse valor é dado pela percentagem da diluição inicial (% v/v) da matriz aquosa analisada. Dessa forma, quanto menor a CE₅₀, maior a toxicidade.

Com o propósito de facilitar a discussão de redução percentual em comparação conjunta com outras variáveis, os valores de CE₅₀ podem ser convertidos para valores diretamente proporcionais de Unidade Tóxica Aguda (UTa), segundo a equação a seguir:

$$UTa = \frac{100}{CE_{50}} \quad (\text{Eq. 3.2.11.2.1})$$

Na qual o valor de CE₅₀ é expresso em percentagem; a Unidade Tóxica Aguda (UTa) é adimensional e exprime a transformação da relação inversa da toxicidade em relação direta. Nesse caso, quanto maior o valor de UTa, maior a toxicidade da amostra.

Os testes de toxicidade foram conduzidos para amostras do efluente antes e após o tratamento/neutralização com o agente redutor selecionado.

Todos as análises de caracterização dos efluentes e testes de toxicidade foram conduzidos nos laboratórios do DESA/UFMG.

3.2.12 Tratamentos de efluentes produzidos pela reciclagem de membranas

O tratamento mais usual direcionado a soluções residuárias fortemente oxidantes (diluídas com pelo menos 50% em volume de água) consta na neutralização com agentes redutores, tais como sulfito de sódio (Na_2SO_3), bissulfito de sódio (NaHSO_3), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ou, ainda, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% para tratar soluções de NaClO e KMnO_4 (BENDASSOLLI, 2005; ZANELLA, 2005; INPE, 2011; UFPR, 2014).

Na reação entre NaClO com os agentes redutores, ocorre a formação de NaCl . No caso do KMnO_4 , mediante adição lenta do redutor com agitação, observa-se a remoção da cor violeta da solução e a formação de dióxido de manganês (MnO_2). Recomenda-se manter a agitação por 30 min, seguida de repouso para precipitação. Se necessário, o pH do efluente deve ser ajustado entre 6 e 9, geralmente usando solução de NaOH ou carbonato de sódio (Na_2CO_3), conforme Zanella (2005) e UFPR (2014).

Adicionalmente, é recomendável testar a presença residual de oxidante no efluente, pela adição de gotas de iodeto de potássio (KI) 10% (m/v) para igual volume de efluente testado. Deve-se acidificar com HCl e uma gota de solução incolor de amido $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ como indicador, formando uma solução esbranquiçada. O aparecimento de coloração azul indica a presença de oxidante e o procedimento de neutralização deve ser repetido (BENDASSOLLI, 2005; INPE, 2011).

Evidentemente, antes do tratamento dos efluentes, foram investigadas as possibilidades de reúso das soluções oxidantes em tratamentos oxidativos sucessivos.

3.3 Técnicas de caracterização de propriedades físicas e químicas das membranas

O conhecimento das propriedades físicas e químicas das membranas é de fundamental importância para o entendimento do seu desempenho e aplicação em processos de separação.

O declínio no desempenho das membranas, associado ao seu envelhecimento, inclui alterações em parâmetros físicos, tais como espessura, rugosidade e de defeitos na superfície, mas também em termos de estrutura química. Todos esses fatores impactam sinergicamente sobre os principais indicadores de desempenho da membrana de OI: permeabilidade e rejeição salina.

Para a caracterização de membranas poliméricas, destacam-se as técnicas de Espectroscopia de Absorção do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), a Microscopia de Absorção Atômica (AFM), a Medida do Ângulo de Contato (MAC) e a Análise Termogravimétrica (TGA). Essas técnicas possibilitam obterem-se informações qualitativas e quantitativas, tais como alterações morfológicas, porosidade, rugosidade, hidrofobicidade, constituintes da superfície das membranas, modificações na estrutura química da membrana, entre outros. A presente pesquisa contou com as técnicas de caracterização citadas com a finalidade de comparar as membranas após o tratamento oxidativo com as membranas de OI descartadas.

Na seção de APÊNDICES, o Apêndice III apresenta uma síntese sobre os fundamentos de cada uma das técnicas de caracterização usadas.

É importante mencionar que a preparação básica de membranas para essas análises de caracterização requer a completa secagem das amostras. As amostras de membranas, tanto a nova como as descartadas (densas) foram retiradas da água destilada e deixadas para secagem natural pelo período mínimo de 48 horas em temperatura ambiente. No caso das amostras obtidas após os tratamentos oxidativos, devido às características de membrana porosa, após a retirada da água destilada, foram imersas em etanol, seguida de imersão em n-hexano, cada etapa com duração mínima de 3 horas em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram secas por evaporação em dessecador por 24 horas a temperatura ambiente. Esse procedimento de troca de solvente é necessário, pois a alta volatilidade do etanol e do n-hexano facilita sua remoção na secagem. O etanol e n-hexano foram utilizados para deslocar a água e evitar alteração das características originais e/ou colapso dos microporos das amostras durante a secagem, devido à alta tensão superficial da água ($7,2 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) (PUCCA, 2010).

As análises de caracterização de propriedades físicas e químicas foram muito importantes no presente estudo para auxiliar na compreensão dos efeitos de degradação química da camada

de poliamida após o tratamento oxidativo das amostras, e demonstrar as novas características das membranas recicladas. Essas informações também serviram de subsídio para classificar as membranas recicladas e suas possíveis aplicações.

A seguir, apresenta-se uma breve descrição de cada técnica de caracterização utilizada, direcionada ao contexto da presente pesquisa, bem como métodos e equipamentos utilizados.

3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectrometer*) fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica de um material devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. Cran, Bigger e Gray (2011) recomendaram a análise de FTIR para observar as mudanças estruturais nas membranas de poliamida aromática, não apenas de modo qualitativo, mas também quantitativamente.

No presente estudo, o equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier acoplado ao sistema de refletância atenuada (ATR-FTIR) *Shimadzu FTIR Prestige-21*. Os espectros foram obtidos na região de comprimento de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no modo de transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante que nela incide, e posteriormente convertidas para o modo de Absorbância (A), sendo $A = -\log(T)$. As análises foram realizadas no Departamento de Química do CEFET MG.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica usada para analisar a estrutura morfológica da superfície e/ou da seção transversal de membranas poliméricas, de grande importância para a compreensão do desempenho de uma membrana, presença de incrustações e alterações na camada seletiva da membrana.

Os polímeros orgânicos são constituídos por elementos leves como carbono, hidrogênio e nitrogênio, cujo espalhamento de elétrons é fraco, conseqüentemente, produzem contraste pobre. Essa limitação pode ser atenuada com uma pequena redução da tensão, associada ao

recobrimento da amostra com uma fina camada de material condutor (SOARES, SARON, 2010).

A deposição em material condutor é necessária para prevenir o acúmulo de campos elétricos estáticos devido à irradiação elétrica durante a produção das imagens. Assim, a preparação das amostras para análise por MEV, após secagem, consiste na fixação de uma pequena amostra de membrana (~0,5 por 0,5 cm) em porta amostra próprio e recobrimento. Na presente análise, foi aplicada uma fina camada de ouro-paládio como material condutor (5 nm), em equipamento metalizador Bal-Tec MED 020 Coating System. No caso específico das amostras destinadas a micrografias em seção transversal, houve uma preparação prévia por criogenia em nitrogênio líquido e fratura (criofratura), seguida de recobrimento. As membranas foram analisadas em alto vácuo e contaram com o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360LV e o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é normalmente disponível e acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Pela emissão de fótons de Raios-X da amostra, em que as diferenças de energia são bem definidas e específicas para cada elemento químico, os chamados Raios-X característicos são detectados mediante um material semicondutor e um analisador multicanal realiza a conversão da energia de Raios-X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado dessas contagens, é criado um espectro que representa a análise química da amostra, de caráter qualitativo. Para a análise quantitativa dos elementos, devem-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados (KAHN, 2004; DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007; MANSUR, 2014).

A análise por EDX auxilia a identificar e pode gerar um mapa químico (composicional) dos elementos químicos presentes em uma amostra. Para as análises químicas elementares por EDX, a presente pesquisa contou com o Pioneer Si (Li) com resolução de 134 eV, acoplado ao MEV JEOL JSM 6360LV e o EDX Bruker XFlach Detector 5010, resolução 123 eV, acoplado ao MEV FEG - Quanta 200 FEI. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.4 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*), a partir da medição das forças de atração e repulsão entre uma sonda e a superfície do material em análise, gera imagens de pequenas áreas da amostra, sendo possível estudar materiais isolantes, como polímeros, sem a necessidade de um recobrimento condutor. Com a AFM é possível gerar ao mesmo tempo imagens topográficas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) de alta resolução para análise de morfologia, além das imagens de contraste de fase (com aplicações mais específicas, comumente nos modos elétrico e magnético). Além disso, é possível analisar propriedades físicas da superfície das amostras, como a rugosidade e a porosidade, por exemplo, para relacioná-las com outras propriedades da membrana (SIMÃO *et al.*, 2001; HODAKOVSKA, KLEPERIS, 2011; MANSUR, 2014).

Na análise por AFM, a informação quantitativa sobre a rugosidade da superfície da amostra pode ser expressa em termos de vários parâmetros de rugosidade, tais como a rugosidade média quadrática (RMS), a rugosidade média (Ra) e a área de superfície relativa (Δ) (AL-JESHI, NEVILLE, 2006). A rugosidade RMS é definida como a média do desvio-padrão dos picos e vales, a rugosidade média é o desvio médio dos picos e vales de um plano médio e a área de superfície relativa Δ é a área de superfície real dividida pela área de projeção. Os valores elevados de RMS, Ra e baixos valores de Δ correspondem a uma rugosidade expressiva de superfície.

No presente estudo, as imagens de AFM da superfície das membranas foram obtidas em um microscópio Asylum Research MFP-3D-AS, utilizando sonda Olympus AC 160TS no modo de contato intermitente. Foram obtidas imagens em áreas de $0,25 \mu\text{m}^2$ e tratadas no *software* Igorpro do AFM, seguido das medidas de rugosidade. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.5 Medida de Ângulo de Contato

A molhabilidade de materiais pode ser avaliada pela medição e análise do ângulo de contato formado entre a superfície da amostra e uma gota de líquido depositada sobre ela (interface ar-água). A Medida do Ângulo de Contato (MAC) é uma importante ferramenta que possibilita avaliar a natureza hidrofílica ou hidrofóbica de materiais.

Na análise de MAC aplicada a membranas, o ângulo de contato representa uma medida quantitativa de molhabilidade da amostra, sendo que pequenos valores significam a maior tendência da água para molhar a superfície da membrana e, portanto, maior característica hidrofílica e vice-versa (SCHÄFER, FANE, WAITE, 2005; LIU *et al.*, 2009).

A MAC com água foi utilizada para avaliar possíveis alterações na hidrofobicidade relativa da membrana de OI descartada após os tratamentos propostos. As medidas foram realizadas em um Goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments) equipado com uma câmara CCD e um distribuidor de líquido automatizado, utilizando o método de gota séssil padrão. As amostras de membranas de OI passaram previamente por secagem natural, enquanto as amostras de membranas recicladas passaram pela troca de solventes, em seguida, foram cuidadosamente preparadas sobre lâminas de vidro. Pela técnica adotada, uma gota de 6 µL de água deionizada foi colocada na superfície da membrana à temperatura ambiente. Após a captura da imagem, a linha base foi ajustada e os ângulos direito e esquerdo formados entre a gota de água e a superfície da membrana foram medidos pelo *software*. Imediatamente após a deposição da gota, 80 medições dos ângulos de contato à direita e à esquerda da gota foram geradas, sequencialmente, com respectivas médias. Em cada amostra, três gotas foram depositadas em pontos distintos da superfície e os resultados apresentados são a média da triplicata e respectivos desvios-padrão.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

3.3.6 Análise Termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric Analysis*), por meio de uma termobalança, mede e registra as mudanças de massa da amostra, que é submetida a um ciclo térmico a uma razão programada de temperatura, indicando transições de fase.

O resultado da análise é exibido na forma de um gráfico, cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou tempo) e a ordenada, a massa perdida (ou ganha). As análises são realizadas no fluxo de um gás inerte, no qual a amostra é termicamente mais estável que na atmosfera de ar (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001; MANSUR, 2014).

A TGA é considerada uma técnica complementar de caracterização e foi realizada com o objetivo de melhor analisar a estrutura e a estabilidade térmica das membranas. Os experimentos foram conduzidos em uma Termobalança TGA-60, marca Shimadzu, com panelas de platina (Pt), fluxo de nitrogênio (N₂) de 100 mL·min⁻¹ e programa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ no intervalo de 25 a 900 °C. A massa inicial da amostra de membranas foi aproximadamente 5,0 mg. A alumina foi utilizada como material de referência, na massa ~10,0 g, que é o dobro da massa em avaliação, seguindo a recomendação técnica do fabricante do equipamento para o caso de polímeros. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

3.4 Estudos de aplicação da membrana reciclada

Para desenvolver os estudos de aplicação da membrana reciclada, foram concebidos dois cenários, sendo o sistema descentralizado de tratamento de água para fins de abastecimento humano e o tratamento de águas residuárias.

Os parâmetros avaliados nas amostras de águas superficiais e de água residuária empregadas nos testes de desempenho das membranas recicladas seguiram o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e as análises foram realizadas nos laboratórios do DESA/UFMG.

3.4.1 Tratamento de águas superficiais com membrana reciclada

As membranas recicladas foram aplicadas em bancada no tratamento de amostras de águas superficiais coletadas no ponto de captação para abastecimento de três corpos hídricos de Minas Gerais, conforme apresentado na Tabela 3.4.1.1.

Tabela 3.4.1.1 – Procedência das amostras de águas superficiais tratadas com a membrana reciclada

Amostra	Corpo hídrico	Classe	Município
RD	Rio Doce	2	Governador Valadares/MG
RP	Rio Paraopeba	2	Brumadinho/MG
RV	Rio das Velhas	2	Nova Lima/MG

Águas classe 2, conforme Resolução n° 357/2005 (CONAMA, 2005), são águas que podem ser destinadas aos seguintes fins:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

Na avaliação de adequação de uso das membranas recicladas para tratamento de água e/ou sistemas descentralizados, além do desempenho de permeabilidade e seletividade, foram avaliados os principais parâmetros físico-químicos do permeado, conforme Resolução nº 430/2011 (CONAMA, 2011).

Além disso, foi considerado um aspecto relevante: a contagem de indicadores microbiológicos de potabilidade (número mais provável de coliformes totais, *Escherichia coli* e bactérias heterotróficas). Foram usados os padrões estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

A Portaria nº 2.914 estabelece em seu Anexo I que “em sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes, apenas uma entre as amostras examinadas no mês, poderá apresentar resultado positivo para coliformes totais”. A Portaria define solução alternativa coletiva de abastecimento de água para consumo humano como a modalidade de abastecimento coletivo destinada a fornecer água potável, com captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição. A *Escherichia coli* é considerada o mais específico indicador de contaminação fecal de eventual presença de organismos patogênicos, devendo a mesma estar ausente em 100% das amostras analisadas. Em seu Anexo XV, a Portaria nº 2.914 estabelece retirada de uma amostra no ponto de consumo para cada 500 habitantes, com frequência de amostragem semanal (BRASIL, 2011).

Ainda, segundo a Portaria nº 2.914, a contagem de bactérias heterotróficas deve ser realizada em 20% (vinte por cento) das amostras mensais para análise de coliformes totais nos sistemas de distribuição (reservatório e rede), sendo recomendado não ultrapassar o limite de 500 Unidades Formadoras de Colônia por mililitro, ou seja, UFC·mL⁻¹ (BRASIL, 2011).

As análises de coliformes totais e *Escherichia coli* usaram o método colorimétrico Colilert[®] que adota a tecnologia de substrato definido e as análises de bactérias heterotróficas usaram o método *Spread Plate* (espalhamento em superfície), ambos aprovados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e foram realizadas no Laboratório de Microbiologia do DESA/UFMG.

3.4.2 Tratamento de água residuária municipal com membrana reciclada

As membranas recicladas foram avaliadas em bancada no tratamento de uma amostra de água residuária coletada na Estação de Tratamento de Esgotos do Ribeirão do Onça (ETE Onça), localizada na região metropolitana de Belo Horizonte/MG.

A ETE Onça emprega como tecnologia de tratamento os reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo. A primeira parte do processo consiste na etapa de tratamento preliminar, que abrange os processos de gradeamento, desarenagem e peneiramento mecânico. A amostra avaliada no presente estudo, denominada de "efluente secundário", corresponde ao efluente do decantador secundário, que é a última etapa da ETE.

3.5 Procedimentos de testes em escala piloto

Testes pilotos foram realizados, considerando duas possibilidades de configurações para a membrana reciclada, a saber: módulo espiral e placa-e-quadro.

O módulo espiral reciclado se refere à reciclagem direta, mantendo-se a integridade da estrutura física do módulo. A configuração em placa-e-quadro concebe a desmontagem do módulo espiral, direcionando as folhas duplas de membranas (envelopes) e espaçadores de permeado para o tratamento oxidativo, associada ao direcionamento de outros componentes do módulo em ABS e PP para atender demandas de reciclagem mecânica.

Em ambos os casos, as membranas descartadas receberam os procedimentos de tratamentos propostos (limpeza química e tratamento oxidativo), sendo todas as etapas realizadas nas mesmas condições selecionadas a partir dos ensaios em escala de bancada. Entre cada etapa, a membrana foi enxaguada com água, sendo tomados os cuidados para garantir a concentração das soluções e o tempo de contato com a membrana requeridos.

3.5.1 Testes com módulo em placa-e-quadro

Folhas inteiras duplas (envelopes) de membranas retiradas de um módulo espiral de OI receberam previamente os tratamentos propostos. Na sequência, as folhas e espaçadores foram colados em uma placa suporte, fabricada em ABS comercial, com massa de 2,71 kg nas dimensões de 0,49 de largura por 1,5 m de comprimento e montada na configuração de placa-e-quadro, semelhante ao disponível no mercado.

A placa em ABS foi reutilizada a partir de um módulo em placa-e-quadro descartado. Para a colagem das folhas de membranas e espaçadores nas duas faces da placa, pode ser empregada cola de base etil cianoacrilato, de secagem rápida, ou de base epóxi.

Uma unidade piloto constituída por um tanque de alimentação, motor, bomba, medidores de vazão e pressão possibilitou avaliar o desempenho do módulo placa-e-quadro da membrana reciclada. A área ativa de membrana reciclada na placa-e-quadro é de 0,82 m².

A Figura 3.5.1.1 apresenta uma representação esquemática do módulo placa-e-quadro.



Figura 3.5.1.1 – Corte transversal de um módulo de membrana na configuração placa-e-quadro na posição horizontal.

Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

A Figura 3.5.1.2 mostra o diagrama esquemático da unidade piloto, com a placa-e-quadro submersa verticalmente no tanque de alimentação.

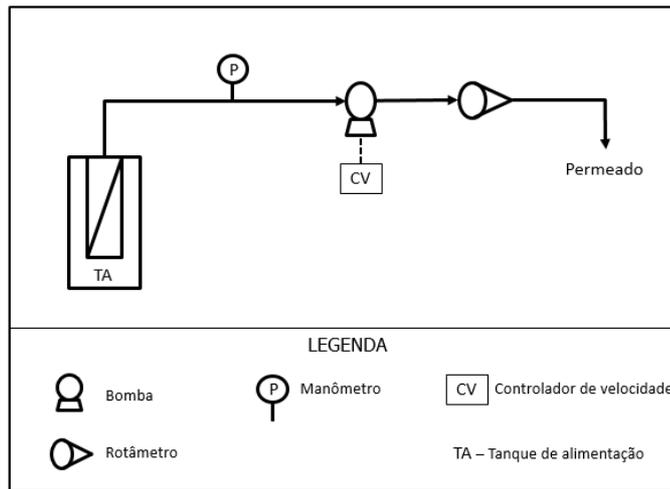


Figura 3.5.1.2 – Diagrama esquemático da unidade piloto com a membrana reciclada na configuração placa-e-quadro.

O teste piloto com a placa-e-quadro da membrana reciclada foi conduzido com o objetivo de determinar a permeabilidade em água nessa configuração e comparar com os resultados obtidos em escala de bancada.

3.5.2 Testes com módulo espiral

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, antes e após os tratamentos propostos. A representação esquemática é análoga à apresentada na Figura 3.1.1.1. O vaso de pressão de 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.

Os ensaios de permeabilidade hidráulica na unidade piloto foram conduzidos tal como descrito para os ensaios de bancada, sendo volume de alimentação de 4 L, vazão de $3,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Após a avaliação da reciclagem do módulo espiral, o teste piloto realizou o tratamento de água superficial de origem selecionada, sendo 50 L de alimentação, vazão de $3,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, pressão de 1 bar ($1,0 \cdot 10^5$ Pa) à temperatura ambiente, com operação contínua durante 24 horas. Os principais parâmetros físico-químicos do permeado foram monitorados e, após a estabilização do fluxo, uma amostra de permeado foi caracterizada, segundo APHA (2005).

3.6 Avaliação técnica e validação da reciclagem de membranas de osmose inversa

A presente pesquisa está direcionada à possibilidade de futura aplicação em larga escala do tratamento oxidativo para a reciclagem de módulos espirais de membranas de OI descartadas, com vistas a ampliar seu ciclo de vida e, assim, reduzir a eliminação direta na forma de disposição em aterros.

A avaliação técnica foi realizada pela comparação entre os resultados de desempenho das membranas após tratamentos oxidativos, por meio de parâmetros conjugados que melhor propiciaram uma membrana reciclada com características de alta permeabilidade hidráulica, baixa rejeição salina e baixa tendência à incrustação, ou seja, a eficiência global do processo.

Para verificar a reprodutibilidade de resultados de eficiência do tratamento oxidativo, os ensaios foram repetidos para três grupos de membranas de OI BW30 descartadas, com diferentes procedências, em termos de empresas e usos (membranas “A”, “B” e “C”). Ensaios complementares com amostras de membranas de NF (NF90), membrana “D”, possibilitaram avaliar o potencial de reciclagem de membranas de NF, comparada às membranas de OI.

Após definido o procedimento/técnica de reciclagem, o estudo de aplicações das membranas recicladas dependeu diretamente das características de desempenho resultantes, ou seja, da caracterização das membranas de baixa pressão obtidas.

Por fim, buscou-se a validação técnica dos resultados por meio de testes em escala piloto.

3.7 Avaliação ambiental da reciclagem de membranas de osmose inversa

A avaliação ambiental foi baseada nos benefícios causados pela redução do descarte das membranas de OI, o uso das membranas recicladas e a redução dos impactos adversos decorrentes. Foram aplicados os princípios de ecoeficiência, que contemplam aspectos ambientais e econômicos. Inicialmente, os dados foram coletados, as quantidades de recursos foram levantadas e consistiu no registro da massa de material descartado e reciclado.

A ecoeficiência combina desempenho ambiental e econômico para criar e promover valores com menor impacto adverso sobre o meio ambiente. Segundo o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD, 2000), a ecoeficiência consta dos seguintes princípios

básicos: reduções da intensidade de material (quantidade de matéria-prima utilizada na produção de bens e serviços), da intensidade energética (quantidade de energia gasta na produção de bens e serviços), da dispersão de substâncias tóxicas (redução da produção de resíduos poluentes) e no aumento da reciclabilidade dos materiais e otimização do uso de materiais renováveis (uso sustentável de recursos renováveis). Evidentemente, a ecoeficiência conta com diversas ferramentas de avaliação.

Entre as ferramentas de ecoeficiência, o presente estudo adotou o MIPS (*Material input per service unit*), ou Entrada de material por unidade de serviço, que pode avaliar as alterações ambientais aliadas à remoção de recursos da natureza. O MIPS é calculado considerando todo o ciclo de vida dos produtos e representa o total de insumos materiais que são movidos ou extraídos da natureza para a produção de bens e/ou prestação de serviços. A entrada de material inclui quatro principais categorias ou compartimentos ambientais: matérias-primas bióticas, matérias-primas abióticas, água e ar (RITTHOFF, ROHN, LIEDTKE, 2002; INSTITUTO WUPPERTAL, 2014).

As matérias-primas bióticas incluem todos os produtos agrícolas e florestais, juntamente com a biomassa que é eliminada, mas não utilizada durante o processamento do produto. A categoria de matérias-primas abióticas contém todos os minerais e minérios removidos nas operações de mineração, bem como quaisquer movimentos de terra relacionados. Todos os combustíveis fósseis estão incluídos nesta categoria. Os seres humanos também interferem com o fluxo de água doce no planeta. Assim, o conceito MIPS considera todos os fluxos de água doce extraídos ou usados, incluindo a utilização de águas subterrâneas e superficiais, água de arrefecimento em indústrias, água para irrigação na agricultura e rios desviados para outros cursos. Finalmente, todo o ar tratado quimicamente ou transformado em outro estado físico é considerado na categoria de ar. Esse último compartimento está fortemente correlacionado com as emissões de dióxido de carbono (CO₂) (RITTHOFF, ROHN, LIEDTKE, 2002; OLIVEIRA NETO et al., 2016).

Por meio da ferramenta MIPS, é possível mensurar os ganhos ambientais da reciclagem de materiais a partir de dados estimados (em massa) para resíduos reciclados em um dado período ou contexto de abrangência. Essa ferramenta foi escolhida, pois se mostrou de aplicação direta à reciclagem de materiais poliméricos e outros componentes do módulo de membranas.

Para realizar o cálculo, deve-se estabelecer o balanço de massa nas condições de estudo e os componentes reciclados. O Instituto de Wuppertal (2014) definiu uma extensa lista de materiais residuais e, publica, periodicamente, para cada material, a quantidade de massa em cada compartimento, também conhecida como Fator de Intensidade de Massa (MIF), adimensional.

Como resultado, o MIPS é calculado pela multiplicação da massa (M) de recursos por seu respectivo MIF por compartimento, conforme a Equação 3.7.1.

$$\text{MIPS} = M \cdot \text{MIF}_{\text{Biótico}} + M \cdot \text{MIF}_{\text{Abiótico}} + M \cdot \text{MIF}_{\text{água}} + M \cdot \text{MIF}_{\text{Ar}} \quad (\text{Eq. 3.7.1})$$

Portanto, a quantificação em massa (kg ou tonelada) dos resíduos poliméricos e outros materiais que compõem o módulo espiral de membranas de OI, tais como fibra de vidro e resinas, foi realizada. Essa quantificação corresponde ao material que deixa de impactar os compartimentos abióticos (minerais, energia, escavação de solo), água e ar devido à contribuição da reciclagem. Paralelamente, os impactos adversos causados pelo método de reciclagem via tratamento oxidativo também foram quantificados.

Em caráter complementar, uma avaliação preliminar de custos envolvidos na técnica de maior eficiência de tratamento oxidativo das membranas de OI também foi realizada, incluindo 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.

Por fim, em caráter preliminar, os benefícios ambientais e os principais custos foram comparados, conforme Oliveira Neto, Souza e Baptista (2014), no qual o índice de ganho ambiental (IGA) estabelece para cada unidade de valor economizada qual a economia de massa de impacto ambiental, enquanto o índice de ganho econômico (IGE) determina para cada unidade de valor economizada qual a economia de certa quantidade de material utilizado.

Capítulo Quatro

Tratamentos e caracterizações das membranas

4 CAPÍTULO QUATRO – TRATAMENTOS E CARACTERIZAÇÕES DAS MEMBRANAS

O presente capítulo é dividido em duas seções. A primeira reúne todos os resultados e discussões referentes ao pré-tratamento das membranas de OI descartadas, eficiência de diversos métodos de tratamentos oxidativos e avaliações de desempenhos, antes e após os tratamentos oxidativos. A verificação de reprodutibilidade dos resultados também é apresentada. A segunda seção traz uma descrição completa das caracterizações físico-químicas (FTIR, MEV, EDX, AFM, MAC e TGA) de amostras de membranas representativas selecionadas, antes e após o tratamento químico para reciclagem. Por fim, foram verificadas possíveis correlações entre as propriedades superficiais das membranas e o desempenho de permeabilidade, bem como das propriedades superficiais entre si.

De início, é importante ressaltar que os resultados preliminares foram obtidos com amostras de membranas retiradas de um módulo espiral de OI modelo BW30, cedido por uma empresa parceira, identificada como membrana “A”. A reprodutibilidade dos resultados foi verificada para as condições de limpeza, pré-tratamento e de tratamentos oxidativos que se mostraram mais eficientes, usando amostras de grupos de membranas descartadas identificadas como “B” e “C”, de procedências e usos distintos da membrana “A”, tal como descrito na Tabela 3.1.2.2 e parágrafos que se seguiram. Ensaio com amostras de membranas modelo BW30 novas, adquiridas do fabricante, foram também realizados com o propósito de comparar os resultados de desempenho, bem como de propriedades físicas e químicas.

Para fins comparativos, os resultados de desempenho de amostras de membranas de NF (NF90) descartadas, identificada como membrana “D”, antes e após os tratamentos propostos, também são apresentados e discutidos.

4.1 Resultados e discussão de desempenhos das membranas

Seguem os resultados de desempenho das membranas e respectivas discussões, organizados em subitens com a seguinte sequência: permeabilidade hidráulica; ensaios exploratórios; requisito de pré-tratamento; procedimento de limpeza química; rejeição salina; características de desempenho das membranas após os tratamentos oxidativos e eficiência dos diferentes procedimentos de tratamento oxidativo.

4.1.1 Ensaios preliminares: determinação da permeabilidade hidráulica

De início, foram realizados ensaios de permeabilidade com água destilada para amostras da membrana nova e da membrana descartada (membrana “A”) para fins comparativos. A preparação básica das amostras foi realizada, preliminarmente, com imersão em água destilada por um período mínimo de 15 horas antes da realização dos ensaios.

A partir dos fluxos de permeado normalizados a 25 °C, os resultados foram representados de forma gráfica, na qual a inclinação da reta ajustada por regressão linear corresponde à permeabilidade, expressa em $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. A Figura 4.1.1.1 refere-se à determinação gráfica da permeabilidade hidráulica para amostras de membranas nova e descartada, com respectivos coeficientes de correlação (R^2).

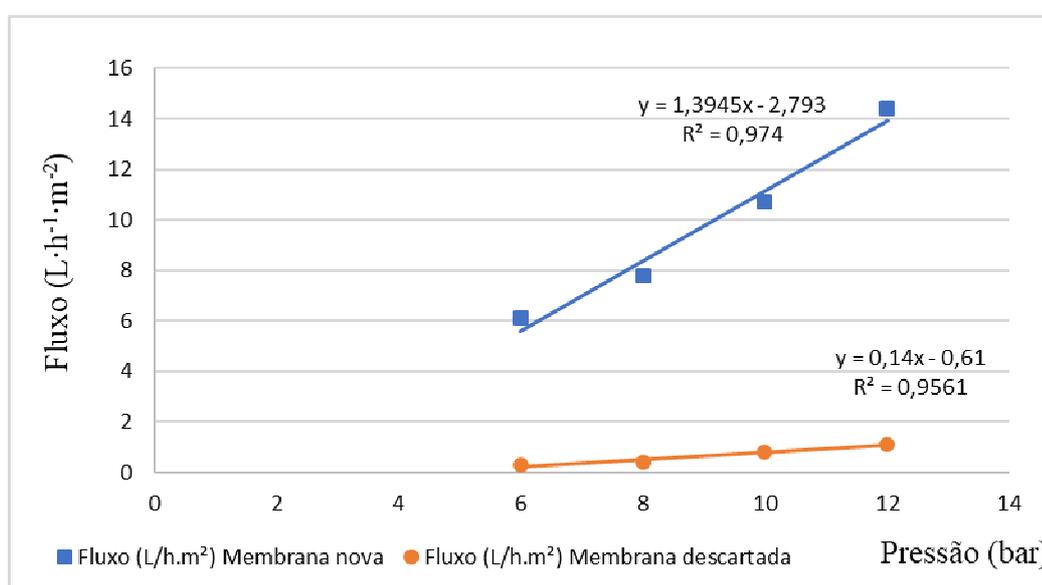


Figura 4.1.1.1 – Determinação gráfica da permeabilidade hidráulica média das membranas de OI nova e descartada “A”.

Os ensaios foram realizados em triplicata, apresentando-se a média de permeabilidade e respectivos desvios-padrão (DP). Portanto, nas condições de ensaio, a permeabilidade média da membrana de OI nova foi determinada em $1,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (equivalente a $3,9\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), enquanto para a membrana descartada foi de apenas $0,14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($3,9\cdot 10^{-13} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Os DP calculados foram de $0,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e $0,14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($6,0\cdot 10^{-13}$ e $3,9\cdot 10^{-13} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), respectivamente. Um grande valor de DP foi observado no caso das amostras membranas descartadas “A”, contudo todos os valores de permeabilidade são pequenos, inclusive com a ocorrência de várias amostras que não

apresentaram fluxo de permeado, nem mesmo a pressões mais elevadas a 12 ou 15 bar (equivalentes a $12,0 \cdot 10^5$ e $15,0 \cdot 10^5$ Pa).

Assim, constatou-se que a permeabilidade da membrana “A” descartada, tal como recebida da empresa parceira, foi extremamente baixa, considerando-se que a membrana de OI nova, modelo BW30, tem uma permeabilidade especificada pelo fabricante de $\sim 3,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ ($8,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Naturalmente, a principal causa possível da baixa permeabilidade da membrana descartada “A” é a incrustação, sendo necessário realizar procedimentos de limpeza química para recuperar, ao menos parcialmente, a permeabilidade da membrana.

4.1.2 Ensaios exploratórios: eficiência de limpeza química das membranas

Em caráter exploratório, foram empregados os agentes mais usuais para limpeza química de membranas de OI, a citar, soluções a 0,2% (m/m) HCl (pH 1,5), 0,1% (m/m) de ácido cítrico (pH 4) e 0,5% (m/m) NaOH (pH 12), isoladamente e combinados, tanto em imersão por 15–16 horas, como em recirculação durante 30 min, no caso da limpeza alcalina. Para as limpezas em dois estágios, as membranas também foram enxaguadas com água destilada entre cada estágio.

Além do conhecimento prévio do histórico de uso da membrana descartada “A”, conforme informado pela empresa parceira, paralelamente, análises de MEV e de EDX foram realizadas para identificar os contaminantes presentes. Os resultados dessa caracterização físico-químicas das amostras de membranas são apresentados e discutidos em seções posteriores (4.2.2 e 4.2.3).

Os resultados da determinação da permeabilidade hidráulica média e respectivos DP de amostras da membrana descartada (membrana “A”), antes e após procedimentos de limpeza química, são apresentados na Tabela 4.1.2.1. Deve-se relatar que não foram observadas diferenças dos resultados obtidos pelo uso de HCl ou ácido cítrico e nem em relação ao modo de limpeza (imersão ou recirculação) nos ensaios preliminares, razão pela qual os resultados foram considerados nas respectivas médias. O incremento de permeabilidade (IP) é dado em percentual pela razão entre a permeabilidade após a limpeza química e a permeabilidade original (antes da limpeza química).

Tabela 4.1.2.1 – Resultados exploratórios de permeabilidade hidráulica média da membrana descartada “A” antes e após limpezas químicas em temperatura ambiente

Etapa de limpeza química	Permeabilidade (L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹)	DP (L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹)	IP (%)
Antes da limpeza química	0,14	0,14	-
Após limpeza ácida	0,33	0,17	135,7
Após limpeza ácida + alcalina	0,35	0,18	150
Após limpeza alcalina	0,30	0,05	114,3
Após limpeza alcalina + ácida	0,30	0,05	114,3

Nota: Número de amostras n = 3.

Os resultados de permeabilidade com água das amostras também indicaram que não houve diferença expressiva entre a sequência de etapas de limpeza (ácida-alcalina ou alcalina-ácida), o que é evidenciado pelos valores de DP e IP. Embora a última triplicata de amostras, que recebeu a limpeza ácida após a limpeza alcalina, tenha apresentado uma média de permeabilidade ligeiramente menor que as anteriores, não foram observadas melhorias de IP após a segunda etapa de limpeza em nenhum dos casos. Isso, certamente, ocorreu devido à natureza dos agentes incrustantes que estão presentes na membrana em estudo.

Os resultados obtidos nos ensaios exploratórios permitiram observar o efeito de recuperação (parcial) da permeabilidade hidráulica pela ação dos agentes de limpeza, com um aumento de valores médios de 0,14 para 0,32 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ ($3,9 \cdot 10^{-13}$ para $8,9 \cdot 10^{-13}$ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), ou seja, cerca de 128% maior. Todavia, essa permeabilidade foi considerada extremamente baixa, quando se considera a permeabilidade especificada pelo fabricante para membranas BW30 novas, que é de $\sim 3,0$ L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ ($8,3 \cdot 10^{-12}$ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹).

Esses resultados são indicativos de que a perda de desempenho da membrana descartada “A” está associado a fatores diferentes da presença da incrustação. Ou seja, a baixa recuperação de permeabilidade levou à reflexão de que as condições do módulo cedido pela empresa parceira, descartado há cerca de cinco anos, sem nenhum cuidado de armazenamento, do qual as amostras foram retiradas, representava uma situação bastante crítica, estando a membrana “A” ressecada. Assim, o procedimento padrão, inicialmente adotado, de manter as amostras imersas em água destilada durante o tempo mínimo de 15 horas, não se mostrou eficiente.

Como conclusão dos ensaios exploratórios, a permeabilidade das amostras da membrana descartada “A” mostrou-se totalmente comprometida. A ausência de uma recuperação expressiva da permeabilidade, mediante vários procedimentos de limpeza, sugeriu que a

situação não se referia à falta de eficiência das limpezas químicas, ou a um caso de incrustação irreversível, mas que a membrana descartada “A” requeria um pré-tratamento adequado para reverter o possível ressecamento.

Nessa questão dos cuidados com os módulos de membranas após descarte, alguns estudos voltados à reutilização direta de membranas de OI descartadas (ROSA, 2012; LAWLER *et al.*, 2013; FRICK *et al.*, 2014) apontaram a importância da conservação e armazenamento adequados dos módulos, previamente à segunda aplicação. Os estudos de Lawler e colaboradores (2013) também destacaram o aspecto de armazenamento adequado e a importância da necessidade de os módulos serem mantidos umedecidos, com o propósito de favorecer sua conversão química. Diante dessa situação, seguiu-se para uma série de ensaios de pré-tratamento, com a finalidade de promover o reumedecimento da membrana “A”.

Os resultados e discussões do estudo sobre eficiência da limpeza química em diferentes procedimentos são apresentados em seção posterior (4.1.4), específico sobre o procedimento de limpeza das membranas de OI descartadas.

4.1.3 Requisito de pré-tratamento para reumedecimento das membranas

É conhecido o fato de que a secagem de membranas CFF de poliamida, após o início de uso, tem um impacto adverso sobre as interações da membrana-água, causando grande diminuição no fluxo de permeado. Assim, evitar que os módulos de membranas fiquem secos é uma advertência expressa no manual técnico dos fabricantes. A literatura relata que as membranas comerciais de poliamida aromática são relativamente hidrofóbicas, devido às estreitas distâncias da cadeia intermolecular que proporcionam ligações de hidrogênio enquanto impedem as interações entre o polímero e a água (AKIN, TEMELLI, 2011). No caso das membranas descartadas em estudo, considerando que os módulos não tiveram um armazenamento adequado após a retirada de operação, o pré-tratamento de reumedecimento teve o propósito de auxiliar na recuperação da permeabilidade, com o objetivo de dar andamento à sua caracterização de desempenho, previamente ao tratamento oxidativo.

Um método típico recomendado para reumedecimento eficaz desse tipo de membrana requer pressurização a 10 bar ($10,0 \cdot 10^5$ Pa), enquanto a válvula de permeado é fechada (DOW, 2012), o que resulta na compactação da membrana. Outros métodos recomendados para reumedecer módulos secos incluem a imersão em solução de etanol-água ou de propanol-água

na proporção de 50% em volume durante 15 min ou, ainda, em solução HCl a 1% ou HNO₃ a 4% durante 1 a 100 horas (DOW, 2012).

Além disso, foram identificados na literatura alguns estudos sobre os efeitos de solventes sobre as membranas CFF de poliamida aromática (KUEHNE *et al.*, 2001; GEENS, BRUGGEN, VANDECASTEELE, 2004; JEZOWSKA, SCHIPOLOWSKI, WOZNY, 2006; ZHAO, YUAN, 2006; LOUIE, PINNAU, REINHARD, 2011). Esses autores demonstraram que os solventes, tais como álcoois, acetona e tolueno, podem ter um efeito positivo sobre o fluxo de permeado das membranas. Álcoois alifáticos de cadeia curta facilitaram o aumento no fluxo de permeado em membranas de NF e OI, conforme reportado em um número limitado de estudos de laboratório com duração de curto período. Segundo esses estudos, o aumento de fluxo proporcionado pelos álcoois foi atribuído a um inchamento da cadeia polimérica, à remoção de monômeros residuais e de aditivos, ou a mudanças morfológicas que aumentaram a hidrofiliabilidade da membrana. Esse inchamento também pode aumentar as interações polímero-água, por quebrar ou expor ligações mais fracas de hidrogênio, aumentando assim o acesso de moléculas de água para locais de ligação de hidrogênio na camada seletiva.

Na Tabela 4.1.3.1 foram sintetizados os principais procedimentos voltados ao reumedecimento de membranas de NF/OI identificados na literatura.

Tabela 4.1.3.1 - Procedimentos de pré-tratamento voltados ao reumedecimento de membranas de NF/OI

Agente	Concentração (mg·L ⁻¹)	Pressão (bar)	Contato	Tempo	Referências
Água Milli-Q	-	15	Recirculação	30 min	Lawler <i>et al.</i> (2013)
Etanol-água ou propanol-água	50% (v/v)	1	Imersão	15 min	Louie, Pinnau e Reinhard (2011); Dow (2012)
Álcool isopropílico	10% (v/v)	1	Imersão	5 min	Jezowska, Schipolowski e Wozny (2006)
Metanol ou n-butanol	-	1	Imersão	-	Louie, Pinnau e Reinhard (2011); Zhao, Yuan (2006)
Ácido Clorídrico	1%	1	Imersão	1-100 h	Dow (2012)
Ácido Nítrico	4%	1	Imersão	1-100 h	Dow (2012)

Uma série de testes em triplicata com amostras da membrana “A” descartada foi conduzida, com o propósito de reverter o ressecamento da matriz polimérica. Após o contato com os agentes de reumedecimento avaliados, tal como relacionado na Tabela 4.1.3.1, as amostras de membranas foram enxaguadas com água destilada para remoção do residual dos agentes, previamente aos ensaios de permeabilidade hidráulica.

A Tabela 4.1.3.2 apresenta a síntese de resultados com as médias de permeabilidades e respectivos DP obtidos após a série de ensaios em triplicata de pré-tratamentos para reumedecimento de amostras da membrana descartada (membrana “A”) mediante diferentes procedimentos.

Tabela 4.1.3.2 – Permeabilidade hidráulica média da membrana descartada “A” após diferentes pré-tratamentos de reumedecimento

Tipo de pré-tratamento	Permeabilidade (L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹)	DP (L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹)	IP (%)
Água imersão por 15 h ou mais	0,14	0,14	-
Água recirculação a 15 bar por 30 min	0,20	0,18	42,9
HCl a 2% imersão por 100 h (pH 1)	0,11	0,06	-
Etanol-água 50% (v/v) imersão por 15 h (pH 7,8)	1,05	0,10	650
Etanol-água 50% (v/v) imersão por 5 h (pH 7,8)	1,10	0,32	685,7
Etanol-água 50% (v/v) imersão por 5 a 15 min (pH 7,8)	1,07	0,21	664,3
Etanol 95% imersão por 5 min (pH 7,2)	1,15	0,15	721,4

Nota: Número de amostras n = 3.

É importante destacar que os resultados preliminares apresentados na Tabela 4.1.3.2 foram alcançados para amostras sem qualquer limpeza química prévia, ou seja, apenas com o pré-tratamento pelas técnicas de reumedecimento descritas.

O IP, determinado pela razão entre a permeabilidade após o reumedecimento e a permeabilidade inicial de 0,14 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (3,9·10⁻¹³ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) revela a eficiência da imersão das amostras em etanol 95% e em uma mistura 50% em volume etanol-água na recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana. Valores de permeabilidade superiores em mais de 7 vezes foram obtidos mediante o uso de etanol em comparação à simples imersão em água.

Pela comparação entre os resultados da Tabela 4.1.2.1 e a Tabela 4.1.3.2, constatou-se que nenhum dos procedimentos de limpeza química realizados nos ensaios exploratórios conseguiu recuperar a permeabilidade das amostras de membranas descartadas com a mesma

eficiência obtida após a imersão das amostras em etanol (tanto isoladamente quanto em mistura com água), atingindo valores acima de $1,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,8\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), ou seja, valores superiores em mais de 3 vezes.

O aumento expressivo da permeabilidade hidráulica das membranas após a imersão em etanol e/ou etanol-água foi atribuído ao adequado molhamento da camada seletiva da membrana e inchamento da matriz polimérica, aumentando sua hidrofiliicidade, tal como propuseram Jezowska, Schipolowski e Wozny (2006) e Louie, Pinnau e Reinhard (2011). Ainda, segundo esses autores, os álcoois têm uma capacidade superior, em relação à água, de promover o inchamento da camada de polímero. Considerando-se a rigidez inerente do polímero, um aumento modesto na sua flexibilidade poderia ter um efeito expressivo sobre a permeabilidade.

Pelo conjunto de resultados experimentais (Tabela 4.1.3.2), o tempo de imersão da membrana em etanol-água, que variou nos ensaios de 5 min a 15 horas, sugere não ser um fator de influência relevante sobre a recuperação da permeabilidade.

Considerando a eficiência satisfatória do uso da mistura 50% (v/v) etanol-água, durante 15 min, foi ponderado que não se justificaria usar o etanol, isoladamente, para reumedecimento das membranas, dado o interesse em adequar o pré-tratamento com economia de reagentes. Portanto, o presente estudo adotou um protocolo de pré-tratamento das amostras de membranas descartadas com imersão na mistura 50% (v/v) etanol-água.

Ensaio seguintes realizados em triplicata com amostras de membranas BW30 novas em imersão na mistura 50% (v/v) etanol-água, revelaram não ocorrer qualquer aumento no desempenho médio de permeabilidade hidráulica, comparado ao desempenho das amostras de membranas novas sem esse pré-tratamento. Esse resultado indicou que o benefício do pré-tratamento com etanol-água ocorre justamente para o caso de membranas que ficaram ressecadas. Além disso, ensaios complementares em triplicata com limpeza química após o reumedecimento das amostras demonstraram não ocorrer maior recuperação de permeabilidade para a membrana “A”.

Os estudos antecedentes citados nessa seção e os resultados experimentais mostrados na Tabela 4.1.3.2 sugerem que as membranas CFF de poliamida comerciais têm fortes interações com álcoois alifáticos. Isso converge para a indicação de que a simples imersão de

membranas em álcoois pode ser usada como um pré-tratamento eficiente com o objetivo de reumedecimento e recuperar o fluxo de permeado de membranas ressecadas, para aplicações típicas.

Enquanto método de trabalho, conforme apresentado na Figura 3.1, ficou definido que a limpeza química das amostras de membranas deve ser realizada como um primeiro passo. Em seguida, deve-se realizar o pré-tratamento das amostras com 50% (v/v) etanol-água para fins de reumedecimento. Desse modo, a limpeza química prévia das membranas assumiu a função de evitar a contaminação da mistura etanol-água, viabilizando a reutilização da mistura no reumedecimento de sucessivas amostras.

Seguindo as boas práticas de laboratório, a mistura etanol-água foi mantida em frasco fechado e reutilizada em toda a série de ensaios preliminares.

4.1.4 Eficiência da limpeza química das membranas de osmose inversa descartadas

Depois de superada a necessidade de reumedecimento das amostras de membranas e estabelecido o uso da mistura 50% (v/v) etanol-água, prosseguiu-se para uma série de ensaios com o objetivo de definir o procedimento adequado de limpeza química das membranas.

Conforme previsto na metodologia, três formas de exposição das amostras de membranas aos agentes de limpeza foram avaliadas, sendo: a) imersão simples por 15 a 16 h; b) recirculação do agente de limpeza durante 30 min; c) imersão em banho de ultrassom por 20 min.

A Figura 4.1.4.1 apresenta o conjunto de resultados da média de IP das amostras da membrana descartada “A” mediante diversos procedimentos e agentes empregados de limpeza química, isolados e/ou combinados. Foi adotada temperatura ambiente (25 °C).

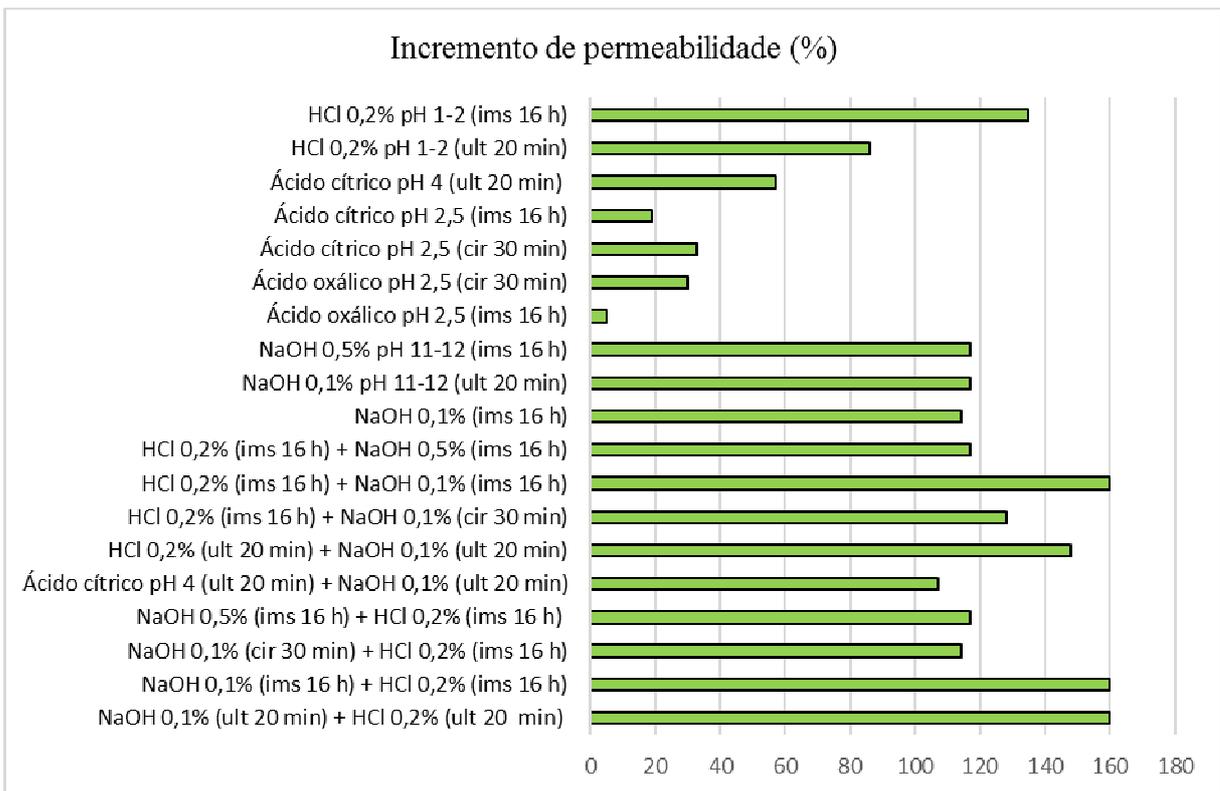


Figura 4.1.4.1 – Incremento permeabilidade hidráulica médio após diversos procedimentos de limpeza química das amostras de membrana descartada “A”.

O uso de variação percentual aqui aplicado para avaliar o desempenho de diversos agentes e condições de limpeza química se justifica devido ao fato de que há uma grande variabilidade de permeabilidade inicial entre as várias amostras de membranas descartadas “A”, apesar de retiradas do mesmo módulo. Portanto, o direcionamento está na comparação entre a permeabilidade hidráulica antes e depois dos procedimentos de limpeza, indicados pelo IP.

Os resultados dos testes de comparação da permeabilidade à água antes e após os procedimentos de limpeza química indicados na Figura 4.1.4.1 mostraram maior desempenho do HCl (pH 1-2) como limpeza ácida. Os ácidos cítrico e oxálico apresentaram IP máximo de apenas ~30% enquanto que HCl apresentou IP de ~130%. A literatura reporta que os ácidos orgânicos propiciam boa recuperação na permeabilidade da membrana como agentes quelantes, quando se trata da remoção de metais, que possivelmente não foi o caso da membrana “A” em avaliação.

O NaOH, que é largamente empregado na limpeza alcalina de membranas de NF e OI, demonstrou ótima eficiência, de modo isolado e/ou combinado com a limpeza ácida. Seu desempenho é reportado de modo amplo na literatura (OLIVEIRA, 2007; MADAENI e

SAMIEIRAD, 2010; ANG *et al.*, 2011 b; DOW, 2012). Assim, o resultado está de acordo com o esperado, uma vez que a membrana descartada “A” foi usada originalmente no polimento de efluente de processo biológico e, desse modo, a incrustação orgânica tem grande participação para reduzir a permeabilidade da membrana.

No caso avaliado, não foi observado benefício de uso do NaOH na concentração de 0,5% (m/m), uma vez que a concentração de 0,1% (m/m) forneceu resultados semelhantes de IP. Além disso, não foram observadas influências expressivas da sequência dos estágios de limpeza das amostras, seja ácida-alcalina ou alcalina-ácida, sobre o resultado de IP. Isso certamente ocorreu devido à natureza dos agentes incrustantes na membrana em estudo.

No conjunto de resultados, destacou-se a marca de IP em 160%, obtido mediante a imersão das amostras em solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2) ou vice-versa, seja em simples imersão durante 16 horas, seja mediante o uso do banho de ultrassom. Em conclusão, considerando-se o desempenho dessa limpeza química combinada, associada à economia de reagentes e de energia, o presente estudo optou por selecionar o procedimento de imersão por 15-16 horas para a limpeza química das membranas. Entre os estágios de limpeza alcalina e ácida, a membrana foi enxaguada com água destilada à temperatura ambiente.

Ang e colaboradores (2011 b) reportaram as vantagens de usar a limpeza alcalina com NaOH como primeiro passo, para tornar as incrustações mais porosas e vulneráveis à ação de outros agentes de limpeza. O manual do fabricante (DOW, 2012) também recomenda a limpeza alcalina como primeiro passo, quando não se observa diferença nos resultados de recuperação de permeabilidade, seja na sequência de limpeza ácida-alcalina ou alcalina-ácida.

Se o sistema de OI sofre de incrustação coloidal ou biológica em combinação com o carbonato de cálcio, é necessário um programa de limpeza de duas etapas: limpeza alcalina seguida por limpeza ácida. A limpeza ácida pode ser realizada quando a limpeza alcalina removeu eficazmente as incrustações coloidais e biológicas (DOW, 2012).

Há pleno entendimento de que não existe um protocolo de limpeza química que atenda, universalmente, a todos os casos de incrustação de membranas, razão pela qual a literatura recomenda a autópsia de membranas, com o objetivo de identificar previamente as

incrustações presentes e, assim, indicar os agentes e procedimentos de limpeza mais adequados.

No contexto do presente estudo, a limpeza química prévia das membranas descartadas, independentemente do ganho efetivo de permeabilidade, tem a função de evitar a contaminação da mistura 50% (v/v) etanol-água empregada, caso necessário, para reumedecimento da membrana, e, principalmente, para evitar a contaminação da solução oxidante, assim favorecendo sua estabilidade físico-química.

4.1.5 Determinação da rejeição salina das membranas

A partir da diferença de medidas de condutividade elétrica entre a água de alimentação e o permeado produzido, com o auxílio da curva de calibração de concentrações de NaCl, foram determinadas as rejeições de sal das amostras das membranas nova e descartada. Os testes com a solução padrão de NaCl ($2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) foram realizados em triplicata, na pressão de 15 bar ($15,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$) à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), pH 7 e recuperação de 15%.

As Tabela 4.1.5.1 apresenta uma síntese das médias de resultados de caracterização de desempenho (permeabilidade hidráulica e rejeição salina) da membrana nova e descartada (membrana “A”), comparados às características especificadas pelo fabricante para a membrana nova. Os intervalos expressam os DP.

Tabela 4.1.5.1 – Características de desempenho da membrana de OI descartada “A” comparada à membrana nova

Modelo	BW30		
Material	Membrana compósita de poliamida aromática		
	Membrana nova (valores especificados) (DOW, 2012)	Membrana nova (valores experimentais)	Membrana descartada (valores experimentais)
Fluxo de permeado ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	43,70	-	-
Permeabilidade ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	$2,82 \pm 15\%$	$1,4^a$ $0,57^b$	$1,07^a$ $0,63^b$
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	-	$4055,0^c$ $307,43^d$	$4136,67^c$ $129,03^d$
Concentração de NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$2,0^c$	$2,045^c$ $0,140^d$	$2,088^c$ $0,058^d$
Média de rejeição (% NaCl)	99,5	$93,2 \pm 2,2$	$97,2 \pm 0,8$

Notas:

Número de amostras $n = 3$.

^a resultados obtidos para água destilada.

^b resultados obtidos para solução padrão de NaCl a 2,0 g·L⁻¹.

^c resultados obtidos para água de alimentação.

^d resultados obtidos para permeado.

Observou-se que a média de permeabilidade para água destilada das amostras da membrana descartada de $1,07 \pm 0,21 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($3,0\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) foi cerca de 30% abaixo do valor médio determinado nos ensaios para amostras da membrana nova. Por sua vez, o valor de $1,4 \pm 0,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($3,9\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) da membrana nova está 71% abaixo do limite inferior especificado pelo fabricante.

Pela Tabela 4.1.5.1, também foi possível observar que nos ensaios com a solução de NaCl ocorreu uma queda de permeabilidade de 144% no caso da membrana nova e uma queda de 70% no caso da membrana descartada, em relação à permeabilidade obtida com água destilada. A água salobra apresenta maior pressão osmótica, quando comparada à água destilada, portanto essa redução de permeabilidade era esperada.

Tang e colaboradores (2009 b) reportaram características para a membrana BW30, sendo permeabilidade hidráulica de $3,96 \pm 0,31 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,1\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e rejeição salina (NaCl) de $97,9 \pm 0,4\%$. Tu, Nghiem e Chivas (2011) relataram para a BW30 nova uma permeabilidade de $3,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($9,7\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e rejeição salina de 96,2%. Lawler e colaboradores (2011) reportaram permeabilidade de $4,0 \pm 0,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,1\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e rejeição de 99%, enquanto Simon e Nghiem (2014) determinaram $2,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($8,0\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

No que diz respeito aos resultados dos testes de rejeição salina, destacou-se o elevado desempenho para as amostras de membranas descartadas após o reumedecimento com a mistura 50% (v/v) etanol-água, ainda que abaixo do requisito necessário para os sistemas de dessalinização e desmineralização, que requer rejeição acima de 99,5%. Partindo de uma água de alimentação com média de concentração de NaCl de 2,088 g·L⁻¹, o permeado produzido teve uma média da concentração de NaCl reduzida a 0,058 g·L⁻¹, correspondendo a uma rejeição salina de $97,2 \pm 0,8\%$. A mesma determinação foi realizada para amostras em triplicata da membrana nova, obtendo-se rejeição de apenas $93,2 \pm 2,2\%$.

A título de repetição, posteriormente, foram realizados novos ensaios em triplicata de permeabilidade com água destilada e testes de rejeição de NaCl para a membrana BW30

nova, para amostras procedentes de um outro lote de fabricação, cedidas pelo fabricante. Os resultados experimentais foram: permeabilidade hidráulica de $3,6 \pm 0,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,0\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e rejeição salina de $96,5 \pm 0,5\%$.

Assim, os resultados obtidos de rejeição salina média para as amostras de membranas BW30 novas de dois lotes diferentes ($93,2 \pm 2,2\%$ e $96,5 \pm 0,5\%$) foram expressivamente inferiores ao resultado especificado pelo fabricante e, também, abaixo do desempenho das amostras de membrana descartada “A”. Isso pode ser explicado, pois a rejeição salina de membranas de OI, em geral, melhora durante as primeiras horas ou dias de operação e permanece estável em seguida, conforme publicado no manual do fabricante (DOW, 2012). Além disso, embora os fabricantes de membranas de OI publiquem médias de rejeição ao íon Na^+ superiores a 99,5%, as percentagens de rejeição reais dependem de certo número de parâmetros, incluindo percentual de recuperação de água, a temperatura da água de alimentação, o pH e a condição física da membrana (LAWLER *et al.*, 2012; FRAVEL JR., LINDSEY, 2014 a). Por fim, é de conhecimento que o desempenho de rejeição salina das membranas de OI é avaliado pelo fabricante como uma média, para a área total de membrana do módulo ($\sim 41 \text{ m}^2$), enquanto no presente estudo em escala de bancada, a área das amostras é consideravelmente reduzida (64 cm^2). Essa diferença de área de membrana certamente explica, ao menos em parte, a baixa rejeição salina obtida para membranas novas.

Esse conjunto de caracterizações de desempenho das membranas foi a base de referência para o posterior tratamento oxidativo e caracterização das membranas recicladas. Na sequência, são apresentados os resultados de desempenho das membranas após o tratamento oxidativo em diferentes condições avaliadas.

4.1.6 Desempenho de permeabilidade das membranas após tratamentos químicos

Os resultados de permeabilidade hidráulica das amostras de membranas de OI descartadas após o tratamento químico em diversas condições foram obtidos a partir de fluxos de permeado normalizados a 25 °C e médias de ensaios em triplicata.

Os ensaios de tratamento em recirculação de soluções partiram de concentrações indicadas na literatura, aplicando-se um tempo de tratamento de 1 a 2 horas. No caso dos ensaios de tratamento realizados por imersão, é importante destacar que foi aplicado o conceito de intensidade de exposição (ppm·h). Ou seja, apesar de diferentes concentrações das soluções e

diferentes tempos de exposição, foi fixada uma intensidade de exposição inicial de 300.000 ppm·h, assim possibilitando a comparação dos resultados. Ensaios complementares avaliaram intensidades de exposição menores.

A Tabela 4.1.6.1 apresenta os resultados consolidados de permeabilidade hidráulica média e respectivos DP e IP obtidos para as amostras da membrana “A” após cada condição de tratamento químico avaliada.

Tabela 4.1.6.1 – Desempenho de permeabilidade hidráulica média da membrana “A” após diferentes condições de tratamento químico

Tratamento químico	Permeabilidade (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	DP (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	IP (%)
NaOH 9 g/L (pH 12) recirculação 2 h ^a	1,1	0,1	2,8
NaOH 50 g/L (pH 12) recirculação 2 h ^a	0,6	0,6	-
NaOH 50 g/L (pH 12) imersão 6 h ^b	2,2	0,2	105,6
NaClO 110 g/L (pH 11) recirculação 1,5 h ^a	58,3	4,8	5.348,6
NaClO 110 g/L (pH 11) imersão 1,5 h ^c	67,0	1,1	6.161,7
NaClO 110 g/L (pH 11) imersão 2,7 h ^b	80,9	17,4	7.460,7
NaClO 55 g/L (pH 11) imersão 5,4 h ^b	86,0	11,4	7.937,4
NaClO 55 g/L (pH 11) imersão 0,58 h	5,3	0,6	395,3
NaClO 5,5 g/L (pH 11) imersão 54,5 h ^b	2,1	2,1	96,3
NaClO 55 g/L (pH 4) imersão 5,4 h ^b	- 0 -	- 0 -	- 0 -
NaClO 5,5 g/L (pH 4) imersão 54,5 h ^b	10,8	3,1	909,3
H ₂ O ₂ 100 g/L (pH 3,5) recirculação 1 h ^a	2,9	1,0	171,0
H ₂ O ₂ 100 g/L (pH 3,5) imersão 3 h ^b	2,3	0,6	115,0
H ₂ O ₂ 1,6 g/L (pH 6) imersão 187 h ^b	2,2	0,4	105,6
KMnO ₄ 0,9 g/L (pH 6,5) recirculação 2 h ^a	4,4	0,3	311,2
KMnO ₄ 0,9 g/L (pH 6,5) imersão 2 h ^c	4,2	0,6	292,5
KMnO ₄ 0,9 g/L (pH 6,5) imersão 333 h ^b	45,8	2,3	4.180,4
KMnO ₄ 0,9 g/L (pH 10) imersão 333 h ^b	43,1	8,1	3.928,0
KMnO ₄ 0,9 g/L (pH 4) imersão 333 h ^b	68,1	7,2	6.264,5
KMnO ₄ 45 g/L (pH 7) imersão 6,67 h ^b	45,4	4,9	4.143,0
Membrana de OI descartada após reumedecimento	1,07	0,21	-

Notas:

Número de amostras n = 3.

^a Recirculação e pressurização a 10 bar.

^b Imersão fixada na intensidade de contato de ~300.000 ppm·h.

^c Imersão na mesma intensidade de contato do ensaio em recirculação/pressurização.

Conforme metodologia, os valores de IP foram calculados para as membranas recicladas em relação à permeabilidade média da membrana descartada após receber limpeza química e reumedecimento (1,07 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, equivalente a 3,0·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹).

Embora o NaOH não seja um agente oxidante, ele foi incluído no estudo devido a sua alta alcalinidade e grande eficiência na limpeza das membranas, conforme já destacado na metodologia (3.2.5).

Os valores de IP auxiliaram na comparação das condições de tratamento que conduziram aos maiores valores de permeabilidade. Entre todos os ensaios, destacaram-se os resultados obtidos com os agentes NaClO e KMnO₄, ambos no tratamento das membranas no modo de contato em imersão. São discutidos a seguir, em detalhes, os resultados dos tratamentos químicos para cada agente avaliado.

4.1.6.1 Tratamento da membrana com hidróxido de sódio (NaOH)

Observou-se que o tratamento com solução 9,0 g·L⁻¹ de NaOH à pressão de 10 bar (10,0·10⁵ Pa) resultou em uma permeabilidade média de 1,1 ± 0,1 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (3,0·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), pouco maior ao obtido pelo reumedecimento com a mistura 50% (v/v) etanol-água. Contudo, o tratamento com uma solução a 50,0 g·L⁻¹, resultou numa média inferior em 71% em comparação ao obtido apenas com a limpeza química combinada. Esse resultado contradiz ao esperado, pelo qual uma concentração maior do agente deveria proporcionar uma degradação mais intensa na camada superficial da membrana.

Em estudos sobre envelhecimento de membranas, Antón Rodríguez (2014) reportou o aumento do fluxo de permeado e a diminuição da rejeição salina para membranas de NF, causada pela degradação da camada seletiva, identificada como hidrólise da poliamida em condições fortemente alcalinas (NaOH).

É reconhecido o destaque de eficiência do NaOH como agente de limpeza de membranas. Todavia, seu desempenho para a conversão química dentro dos objetivos do presente estudo, inclusive usando uma concentração 50 vezes superior à comumente usada na limpeza química, e em condição severa de pressão (10 bar ou 10,0·10⁵ Pa), não resultou em aumento no desempenho de permeabilidade hidráulica da membrana, após sua limpeza e reumedecimento.

No uso de NaOH, o melhor resultado de permeabilidade foi de 2,2 ± 0,2 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (6,1·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), obtido mediante tratamento em imersão, correspondente a uma intensidade de contato de 300.000 ppm·h. Assim, ponderou-se que, ao contrário do esperado,

a condição passiva propiciou um contato melhor entre o agente e a camada seletiva da membrana, comparada ao procedimento em recirculação.

4.1.6.2 Tratamento da membrana com hipoclorito de sódio (NaClO)

Na série de ensaios de tratamento com NaClO, observou-se que a imersão das amostras de membranas em NaClO comercial (10–12%) durante 2,7 horas, equivalente a uma intensidade de contato de cerca de 300.000 ppm·h, resultou em uma permeabilidade elevada a $80,9 \pm 17,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,2\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), que é uma característica similar a membranas porosas (MF/UF). O ensaio em triplicata por imersão foi repetido, mantendo-se a mesma intensidade de contato, com uma solução de NaClO de 5,5% durante 5,4 horas. A permeabilidade obtida foi de $86 \pm 11,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,4\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), assim confirmado o resultado e indicando a validade do conceito ppm·h nas condições de ensaio.

O tratamento em recirculação durante 1,5 hora resultou em uma membrana com permeabilidade de $58,3 \pm 4,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,6\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), enquanto o tratamento em imersão durante o mesmo tempo, apresentou resultado superior. Antony e colaboradores (2010) haviam reportado que as condições dinâmicas de exposição de membranas de OI ao NaClO eram mais agressivas que as condições passivas. Assim, esperava-se para esse ensaio que a recirculação fosse um fator de maior influência na oxidação da membrana que os tratamentos em imersão. Essa divergência se dá, certamente, pelo fato de que o trabalho de Antony e colaboradores (2010) usou uma variação de intensidade de exposição de 400 a 10.000 ppm·h, portanto bastante abaixo da avaliada no presente estudo.

Lawler e colaboradores (2012; 2013) e Raval e colaboradores (2012) haviam indicado o NaClO como um poderoso oxidante da camada de poliamida de membranas de OI, embora não tenham relatado avaliação da influência do pH na eficiência da reação de oxidação da poliamida aromática.

Ensaio em triplicata com NaClO $55 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH ajustado a 4, por imersão durante 5,4 horas, resultaram em uma acentuada descamação das amostras, pelo surgimento de bolhas na sua superfície e separação da camada de poliamida da camada de suporte, razão pela qual os ensaios de permeabilidade não puderam ser realizados. Isso demonstrou que o ambiente ácido causou maior degradação da membrana que o ambiente alcalino, mantidas as demais condições. Fenômeno semelhante foi reportado por Xu e colaboradores (2013). Assim, para

os objetivos do presente estudo, a elevada carga química associada ao ambiente ácido do NaClO foi considerada severa demais.

Nos ensaios seguintes, a concentração de NaClO foi reduzida para $5,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mantendo-se a intensidade de $300.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$, para comparação de resultados entre pH 12 e pH ajustado a 4. As permeabilidades obtidas foram, respectivamente, $2,1 \pm 2,1$ e $10,8 \pm 3,1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($5,8\cdot 10^{-12}$ e $3,0\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Considerando os ótimos resultados dos ensaios iniciais em pH alcalino, o tempo de tratamento de 54,5 hora não se mostrou vantajoso. A baixa permeabilidade obtida com pH alcalino revela que o conceito de $\text{ppm}\cdot\text{h}$ não se mostrou válido para uma concentração mais baixa. Esse resultado diverge dos elevados desempenhos reportados por Lawler e colaboradores (2013) e Pontié (2014) em condições similares.

Lawler e colaboradores (2011) haviam reportado resultados de desempenho de membranas de OI após exposição a $300.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ de NaClO, sendo a permeabilidade de $175 \pm 4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($4,9\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Em condições semelhantes de exposição, Raval e colaboradores (2012) reportaram um aumento de fluxo de permeado em 7 vezes. Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010), que estudaram o envelhecimento de membranas de OI reportaram aumento de fluxo de permeado em $\sim 160\%$ após uma intensidade de exposição de $26.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ de NaClO em pH alcalino, enquanto García-Pacheco e colaboradores (2015) reportaram um aumento de permeabilidade de $\sim 0,80$ para $\sim 40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,2\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ para $1,1\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), ou seja, ~ 50 vezes maior, após exposição a apenas $\sim 30.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ de NaClO. Divergindo desse resultado, no presente estudo, a intensidade de $\sim 32.000 \text{ ppm}\cdot\text{h}$ não demonstrou ser suficiente para a completa oxidação da membrana.

Em todos esses estudos, o NaClO revelou-se altamente eficiente para a oxidação das membranas poliméricas. Contudo, o descarte de NaClO em efluentes industriais ou no esgoto doméstico pode levar à formação de compostos organoclorados (trihalometanos e cloraminas), consideradas substâncias cancerígenas que trazem riscos à saúde humana. Assim, quando possível e economicamente viável, o H_2O_2 vem sendo preferido por causar menos efeitos indesejáveis à saúde humana e ao meio-ambiente (REZENDE *et al.*, 2008).

4.1.6.3 Tratamento da membrana com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Para o tratamento das amostras de membranas com H₂O₂ (pH 6), inicialmente, procurou-se estabelecer uma intensidade de contato de 300.000 ppm·h, comparável aos ensaios realizados com NaOH e NaClO. Contudo, apesar do aumento da permeabilidade para $2,2 \pm 0,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($6,1\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), os resultados preliminares indicaram um baixo desempenho do H₂O₂ como oxidante, nas condições de ensaio. Ensaios com tratamento na mesma intensidade de contato, agora em ambiente ácido (pH 3), por imersão durante 3 horas, resultaram em membranas com a mesma permeabilidade ($2,3 \pm 0,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ equivalente a $6,4\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). Isso evidenciou a validade do conceito ppm·h nas condições avaliadas. Igualmente, o ambiente de pH neutro ou ácido não demonstrou diferença de resultados no tratamento oxidativo.

Após o emprego de uma solução de H₂O₂ com concentração 50 vezes maior ao recomendado para limpeza, em recirculação a 10 bar ($10,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$), a permeabilidade foi elevada para $2,9 \pm 1,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($8,0\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), comparável ao especificado pelo fabricante para a membrana BW30 nova. Ao longo do tratamento, observou-se um aumento médio do pH de 3,4 para 6,0, sugerindo o consumo do íon H⁺ durante a reação. Assim, embora a literatura reporte o envelhecimento de membranas provocado pelo H₂O₂, esse agente oxidante não apresentou um bom desempenho para os objetivos do presente estudo.

4.1.6.4 Tratamento da membrana com permanganato de potássio (KMnO₄)

Na série de ensaios de tratamento com o KMnO₄, os resultados apontaram para expressivos valores de permeabilidade das amostras, mediante tratamento em imersão, que indicou o KMnO₄ como um agente oxidante adequado na aplicação em estudo. Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003) haviam reportado a eficiência do KMnO₄ na oxidação de membranas de OI, contudo foram enfáticos de que o melhor resultado ocorreu no tratamento em recirculação por 1 a 2 horas em 5 a 10 bar ($5,0\cdot 10^5$ a $10,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$) e não em imersão.

Durante o tratamento em recirculação por 2 horas no presente estudo, foi observado um aumento médio do pH de 6,5 para 8,5, indicando o consumo de H⁺ na reação. No tratamento em imersão durante o mesmo tempo, o pH do banho foi mantido constante e os resultados de permeabilidade foram semelhantes, indicando que essa intensidade de exposição não foi suficiente para os objetivos de oxidação química desejada.

É importante registrar que após o tratamento oxidativo das membranas com KMnO_4 , observou-se sobre a superfície das amostras uma coloração marrom, que foi identificada como a formação de uma camada de dióxido de manganês (MnO_2). Esse fenômeno havia sido relatado por Ambrosi e Tessaro (2013). Nesse caso, a recirculação de água durante 30 min, prevista na metodologia para lavagem das amostras após o tratamento oxidativo, não mostrou a eficiência esperada. Assim, foi introduzido um passo adicional de limpeza química ácida por imersão das amostras, com o uso da solução de ácido cítrico 0,2% (pH 2,5), que foi capaz de remover, ao menos parcialmente, o óxido da superfície da membrana, conforme observado pelo considerável clareamento da superfície das amostras. As amostras tratadas com KMnO_4 pH 6 foram limpas por imersão durante 20 min, enquanto as amostras tratadas com KMnO_4 pH 4 exigiram 40 min ou mais, pois apresentavam uma coloração marrom mais intensa, indicando maior presença de MnO_2 .

Para destacar a importância da limpeza química ácida após o tratamento oxidativo com KMnO_4 , ensaios de permeabilidade hidráulica realizados em triplicata revelaram um aumento médio da permeabilidade em $3,4 \pm 0,5$ vezes ($\sim 240\%$) em relação aos resultados obtidos sem a limpeza.

Em ambientes neutro e alcalino, mantidas as demais condições, os resultados de permeabilidade obtidos foram bastante próximos, com média pouco acima de $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,1\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$). A literatura reporta que o KMnO_4 em pH ácido é um oxidante ainda mais poderoso (DASH, PATEL, MISHRA, 2009). De fato, após o tratamento com solução em pH 4, mantidas as demais condições, o desempenho de permeabilidade média foi ainda maior, atingindo $68,1 \pm 7,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($1,9\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$).

No último ensaio, a concentração de $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 foi escolhida, pois corresponde a 50 vezes a concentração recomendada na literatura sobre conversão química. A permeabilidade resultante desse tratamento em imersão foi semelhante ao obtido com a concentração de $0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ambos em pH neutro, assim confirmando a validade do conceito ppm·h.

No trabalho de Ambrosi e Tessaro (2013), os melhores resultados relatados após a oxidação por recirculação a 4 bar ($4,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$) durante 2 horas usando solução $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4 foram $\sim 10,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($2,9\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) e rejeição salina de $\sim 50\%$, após limpeza química com solução de ácido cítrico pH 4.

4.1.6.5 Comentários sobre o conjunto de resultados de tratamentos químicos

Devido à baixa permeabilidade geral das amostras obtidas após os tratamentos em recirculação a 10 bar ($10,0 \cdot 10^5$ Pa), possibilidades de outras séries de ensaios com pressão de 5 bar ($5,0 \cdot 10^5$ Pa), ou simples recirculação sem pressurização, foram desconsideradas.

O conjunto de resultados evidenciou que foram obtidos expressivos aumentos de permeabilidade após tratamentos com NaClO e KMnO₄. No caso do tratamento por imersão em NaClO, a membrana resultante apresentou uma permeabilidade 28 vezes maior que o valor especificado pelo fabricante para a membrana BW30 nova (que é $\sim 3,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ equivalente a $8,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$).

No caso particular dos ensaios com H₂O₂, o maior resultado foi obtido após a recirculação a 10 bar ($10,0 \cdot 10^5$ Pa), que durante apenas 1 hora resultou em uma membrana com permeabilidade maior em 25% sobre o tratamento em imersão por 3 horas, ambas na mesma concentração da solução. Todavia, a permeabilidade alcançada nesses tratamentos foi modesta. Para os demais agentes de oxidação, que inclusive revelaram os aumentos mais expressivos de permeabilidade (NaClO e KMnO₄), o tratamento em imersão demonstrou-se mais eficiente que a recirculação. Assim testada, a hipótese inicial de que o tratamento em recirculação seria mais eficiente que em condição de imersão deve ser rejeitada.

Entende-se que há vantagens operacionais e econômicas do tratamento oxidativo em imersão quando comparado ao tratamento em recirculação e/ou pressurização, por exemplo, na economia de energia. Além disso, observou-se que a imersão também favoreceu a estabilidade de pH durante os tratamentos oxidativos.

No contexto de garantir a segurança das membranas de OI à exposição a agentes clorados, Donose e colaboradores (2013) e Surawanvijit, Rahardianto e Cohen (2016) questionam a aplicação do conceito intensidade de exposição (ppm·h). Contudo, no presente estudo, a série de ensaios de tratamento oxidativo em imersão demonstrou que o conceito ppm·h é válido dentro dos objetivos de reciclagem de membranas, exceto na condição de ensaios com baixa concentração de NaClO. Assim, na operação de oxidação da membrana, o ajuste da concentração da solução oxidante para um tempo de interesse no tratamento em imersão, por meio de um monitoramento da dosagem, permite a troca periódica do banho apenas quando necessário. Além disso, a possibilidade de reúso da solução oxidante no banho de imersão para sucessivos tratamentos de membranas também representa um importante atrativo.

É importante considerar que o presente trabalho não teve por propósito fazer um estudo sobre os mecanismos envolvidos nas reações de oxidação da poliamida aromática ou de cinética das reações. Contudo, a literatura traz alguns esclarecimentos de interesse, que são apresentados a seguir em caráter complementar.

Os mecanismos de ataque do cloro em membranas de poliamida foram investigados por Soice e colaboradores (2004) e Kang e colaboradores (2007) e os pesquisadores indicaram que ocorre a cloração do anel aromático por meio de duas vias possíveis de reação. Em primeiro lugar, ocorre a substituição aromática direta por cloro, chamada n-cloração, enquanto o segundo mecanismo, conhecida por "rearranjo Orton", envolve a cloração inicial do nitrogênio da amida, seguido por um ataque no anel aromático e mudança do arranjo da cadeia de cristalino para estrutura amorfa. Na sequência, segundo os autores, o cloro ataca as ligações de amidas nas regiões amorfas, com a quebra do polímero em cadeias menores, acarretando a queda no desempenho da camada seletiva da membrana. Segundo Kang e colaboradores (2007) e Barassi e Borrmann (2012), ambos os mecanismos são catalisados em meio ácido e o grupo cloro formado provoca um forte efeito indutivo de enfraquecimento da ligação amida tornando-a mais suscetível à hidrólise, o que eventualmente produz cisão da cadeia polimérica. Etori e colaboradores (2011) reportaram que o cloro ativo na água a 25 °C, nas condições de pH 4 e 7, tem como espécie dominante o ácido hipocloroso (HClO), enquanto em pH 10, o íon hipoclorito (ClO^-) é a espécie mais abundante ($\text{ClO}^- \geq 99\%$). Assim, segundo Xu e colaboradores (2013), o ambiente ácido é o mais favorável para a cloração do anel aromático pelo rearranjo Orton e para a conversão da amida N-H a N-Cl, enquanto o ambiente alcalino causa apenas a cloração dos grupos terminais amina reativos, sem danificar seriamente as ligações de hidrogênio entre as cadeias de polímero.

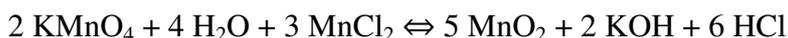
No caso do KMnO_4 , considerando sua ampla aplicação como agente oxidante de contaminantes orgânicos e degradação de compostos aromáticos, o mecanismo se dá, principalmente, pela oxidação do carbono alfa, com liberação de hidróxido de potássio, sendo as reações favorecidas em meio fortemente alcalino, com pH variando de 7,5 a 10,0 (HAINES, 1985). Segundo Dash, Patel e Mishra (2009), muitos trabalhos foram feitos para elucidar os mecanismos de oxidação do KMnO_4 para substratos orgânicos em vários meios, mas a obscuridade e ambiguidade ainda persiste, o que precisa de mais clarificação por meio de estudos comparativos teóricos.

Pela natureza do manganês (Mn), existem diversos estados de oxidação. Na solução de KMnO_4 em ambiente neutro ou alcalino o Mn (VII) é reduzido a Mn (IV), pela formação direta de MnO_2 , enquanto em ambiente ácido, o Mn (VII) é reduzido a Mn (II). O Mn (II) é solúvel em água e é um contaminante indesejável nos efluentes devido à sua nocividade associado à neurotoxicidade (WHO, 2011).

Quando HCl é adicionado à solução aquosa de KMnO_4 para ajuste de pH em ambiente ácido, ocorre uma reação incompleta com formação de MnCl_2 (o estado de oxidação do manganês passa de +7 a +2), que é incolor.



Na sequência, ocorre uma segunda reação entre o MnCl_2 com o KMnO_4 excedente da primeira reação, havendo formação de MnO_2 , cuja cor é castanha escura (número de oxidação passa para +4).



Em síntese, com base nos resultados experimentais, embora o tratamento em imersão na intensidade de contato de ~ 165.000 ppm·h com NaClO (pH 11) já tenha revelado um expressivo aumento na permeabilidade hidráulica da membrana, os melhores resultados obtidos foram mediante tratamentos em imersão de 300.000 ppm·h com NaClO em seu ambiente típico de pH (alcalino) e com o KMnO_4 em pH ajustado para o ambiente ácido (3-4).

4.1.7 Desempenho de rejeição salina das membranas após tratamentos químicos

A Tabela 4.1.7.1 reúne os resultados do teste de rejeição salina com solução padrão de NaCl ($2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) das amostras que foram tratadas por agentes químicos nas condições que apresentaram os maiores desempenhos de permeabilidade. Os valores indicados são as médias de três amostras e os intervalos expressam os DP.

Tabela 4.1.7.1 – Determinação da rejeição salina média das amostras de membrana “A” após tratamento químico em diferentes condições

Modelo	BW30		Membranas tratadas		
	Membrana Descartada (valores experimentais)	Membrana Tratamento NaOH (pH 12)	Membrana Tratamento NaClO (pH 11)	Membrana Tratamento H ₂ O ₂ (pH 3,5)	Membrana Tratamento KMnO ₄ (pH 4)
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	4.136,67 ^a 129,03 ^b	4.150 ^a 276,4 ^b	4.143 ^a 3.777 ^b	4.140 ^a 526,6 ^b	3.510 ^a 3.400 ^b
Concentração de NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,088 ^a 0,058 ^b	2,09 ^a 0,126 ^b	2,09 ^a 1,74 ^b	2,08 ^a 0,24 ^b	1,76 ^a 1,57 ^b
Média de rejeição (% NaCl)	97,2 ± 0,8 ^c	94,0 ± 0,3 ^d	16,7 ± 2,5 ^e	88,5 ± 0,9 ^d	11,1 ± 5,1 ^e

Notas:

Número de amostras n = 3.

^a resultados obtidos para água de alimentação.

^b resultados obtidos para permeado.

^c teste de rejeição salina a 15,5 bar (conforme padrão aplicado pelo fabricante).

^d teste de rejeição salina a 12 bar (conforme necessidade para possibilitar adequado fluxo de permeado).

^e teste de rejeição salina a 1 bar (conforme previsto para membranas porosas).

Os resultados da Tabela 4.1.7.1 revelaram que, após os tratamentos químicos, houve uma perda da característica de rejeição salina para todos os casos. As mais expressivas diminuições de rejeição, conforme interesse da presente pesquisa, ocorreram para as amostras tratadas com NaClO e KMnO₄, com destaque para a queda de 97,2 para 16,7% após a oxidação por imersão com NaClO (pH 11) e para 11,1% após a oxidação com KMnO₄ (pH 4).

É importante destacar que os testes de rejeição salina das amostras oxidadas por NaClO e KMnO₄ foram realizados à pressão de 1 bar ($1,0\cdot 10^5$ Pa), conforme previsto na metodologia, voltado para membranas porosas. No caso das amostras tratadas com H₂O₂ e NaOH, os testes tiveram de ser realizados a 12 bar ($12,0\cdot 10^5$ Pa), caso contrário não ofereceriam um fluxo de permeado mínimo necessário para possibilitar uma recuperação de 15% em tempo adequado de ensaio. Isso sugere que, embora as amostras de membrana tenham sido agredidas pelas soluções de H₂O₂ e NaOH (conforme indicado pela redução da rejeição salina), o objetivo de remover a camada de poliamida está longe de ser alcançado nesses últimos casos.

Em condições semelhantes de exposição da membrana ao NaClO, na ordem de 300.000 ppm·h, Lawler e colaboradores (2011) reportaram rejeição salina inferior a 4%, enquanto Raval e colaboradores (2012) reportaram uma redução de rejeição salina para valores próximos a zero. Em seus estudos seguintes, Lawler e colaboradores (2013) reportaram uma

rejeição salina inferior a 1% para amostras que receberam pré-tratamento de reumedecimento com água. Para uma intensidade de exposição de 26.000 ppm·h de NaClO em pH alcalino, Mitrouli, Karabelas e Isaias (2010) reportaram uma redução de rejeição salina de ~50% enquanto García-Pacheco e colaboradores (2015) obtiveram rejeição de ~4,4% para exposição de cerca de 30.000 ppm·h.

No caso de tratamento de membranas de OI com solução 0,9 g·L⁻¹ de KMnO₄, em recirculação entre 5 e 10 bar (5,0·10⁵ e 10,0·10⁵ Pa) durante 1 a 2 horas, Veza e Rodriguez-Gonzalez (2003) reportaram uma rejeição salina menor que 10%.

Conforme relatado, apesar da diferença de resultados entre os diversos autores, a mesma tendência é constatada. Entre as diferentes condições de ensaios, a principal controvérsia está na intensidade de exposição aos oxidantes (ppm·h).

Em caráter complementar, no que diz respeito à permeabilidade das membranas à solução de NaCl 2,0 g·L⁻¹ ocorrida durante os testes de rejeição salina, os resultados médios de desempenho e respectivos DP das amostras após tratamento químico foram reunidos na Tabela 4.1.7.2.

Tabela 4.1.7.2 – Características de desempenho de permeabilidade hidráulica média das amostras da membrana “A” após tratamentos químicos de maior eficiência

Modelo	Membranas tratadas				
	BW30 Membrana Descartada Etanol-água (pH 7,8)	Membrana Tratamento NaOH (pH 12)	Membrana Tratamento NaClO (pH 11)	Membrana Tratamento H ₂ O ₂ (pH 3,5)	Membrana Tratamento KMnO ₄ (pH 4)
Permeabilidade (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1,07 ^a 0,6 ^b	2,2 ^a 0,9 ^b	86,0 ^a 81,5 ^b	2,9 ^a 1,4 ^b	68,1 ^a 62,8 ^b
DP (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	0,21	0,2	11,4	1,0	7,2

Notas:

Número de amostras n = 3.

^a resultados obtidos para água destilada.

^b resultados obtidos para solução de NaCl a 2,0 g·L⁻¹.

Conforme Tabela 4.1.7.2, nos casos dos tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄, a permeabilidade média das membranas à solução de NaCl (2,0 g·L⁻¹) foi próxima à permeabilidade que havia sido obtida para água destilada. Nos casos de tratamentos com NaOH e com H₂O₂, nos quais as permeabilidades à água destilada já eram relativamente

baixas, observou-se uma redução expressiva de permeabilidade à solução de NaCl em relação à permeabilidade com água destilada. De todo modo, essa diminuição de permeabilidade era esperada para membranas densas, sabendo-se que a água salobra apresenta maior pressão osmótica, quando comparada à água destilada.

Pelo aumento expressivo de permeabilidade e diminuição da rejeição salina, os resultados obtidos no presente estudo indicaram que houve uma alteração nas propriedades seletivas das membranas, supostamente, pela degradação e/ou remoção da camada de poliamida aromática. Técnicas de caracterização das propriedades físicas e químicas das amostras podem ser capazes de elucidar a ocorrência dessa degradação e em que condições.

4.1.8 Comparação de eficiência dos procedimentos de tratamento químico

Para fins comparativos, a Figura 4.1.8.1 apresenta uma síntese dos resultados de maior eficiência de tratamento químico obtidos para cada agente avaliado, conforme apresentados nas Tabelas 4.1.7.1 e 4.1.7.2 comparados aos desempenhos das membranas de OI nova e membrana descartada “A” após limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min.

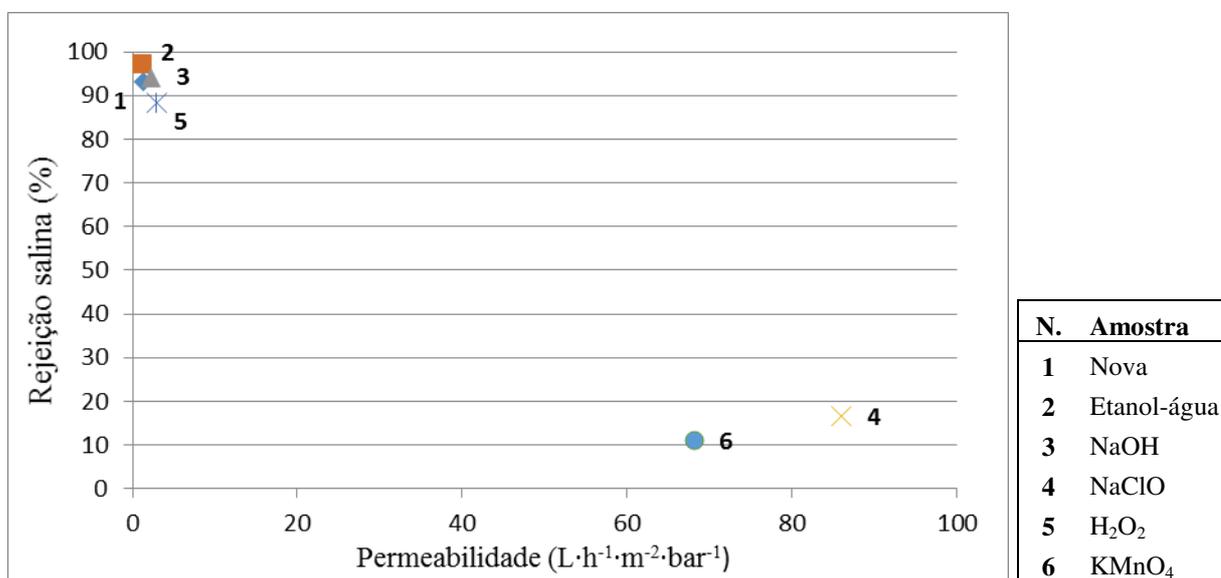


Figura 4.1.8.1 – Síntese de resultados de desempenho para cada agente avaliado comparados aos desempenhos das membranas nova e descartada “A”.

Observou-se uma correlação em que as menores rejeições salinas correspondem às maiores permeabilidades hidráulicas, exceto o caso da membrana nova. Na comparação entre as

membranas oxidadas com NaClO e com KMnO₄, a diferença percentual de rejeições salinas é considerada não expressiva.

Para auxiliar na comparação de eficiência entre os diversos agentes e definição do procedimento de reciclagem das membranas descartadas, foi adotado um índice de eficiência (IE) de reciclagem, calculados conforme Equação 3.2.7.1.

A Tabela 4.1.8.1 apresenta os dados obtidos dos principais tratamentos químicos, representativos de cada agente avaliado, bem como respectivos resultados do IE, sendo os valores: permeabilidade da membrana à solução 2,0 g·L⁻¹ NaCl (PMS), rejeição salina (RS), passagem de sal (PS) e pressão aplicada durante o tratamento (PA).

Tabela 4.1.8.1 – Comparação de índice de eficiência dos vários tratamentos químicos

Amostra	PMS * (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	RS (%)	PS (%)	PA (bar)	IE
Após imersão NaOH 50 g·L ⁻¹ (pH 12) por 6 h	0,9	94,0	0,06	12	4,5·10 ⁻⁴
Após oxidação NaClO 55 g·L ⁻¹ (pH 11) imersão 5,4 h	81,5	16,7	0,833	1	67,89
Após recirculação H ₂ O ₂ 100 g·L ⁻¹ (pH 3,5-6) por 1 h a 10 bar	1,4	88,5	0,115	12	1,3·10 ⁻³
Após oxidação KMnO ₄ 0,9 g·L ⁻¹ (pH 4) imersão 333 h	62,8	11,1	0,889	1	55,83

Nota: * Resultados de permeabilidade para solução 2,0 g·L⁻¹ NaCl (conforme apresentado na Tabela 4.1.7.2).

Com base no IE, concluiu-se que o tratamento oxidativo mais eficiente foi com NaClO, seguido em proximidade pelo KMnO₄. O tratamento com H₂O₂ teve uma eficiência bastante inferior aos dois primeiros e o tratamento com NaOH mostrou-se o menos eficiente para a aplicação em estudo. Portanto, os agentes oxidantes NaClO e KMnO₄ mostraram-se eficientes para a reciclagem das membranas de OI descartadas.

4.1.9 Verificação de reprodutibilidade de resultados

A verificação de reprodutibilidade de resultados foi realizada para as etapas de limpeza química, pré-tratamento de reumedecimento e tratamentos oxidativos por meio de novas

séries de ensaios em triplicata com as amostras de membranas de OI descartadas (membrana “B” e membrana “C”), de procedências e usos distintos da membrana “A”, conforme apresentado na metodologia (Tabela 3.1.2.2).

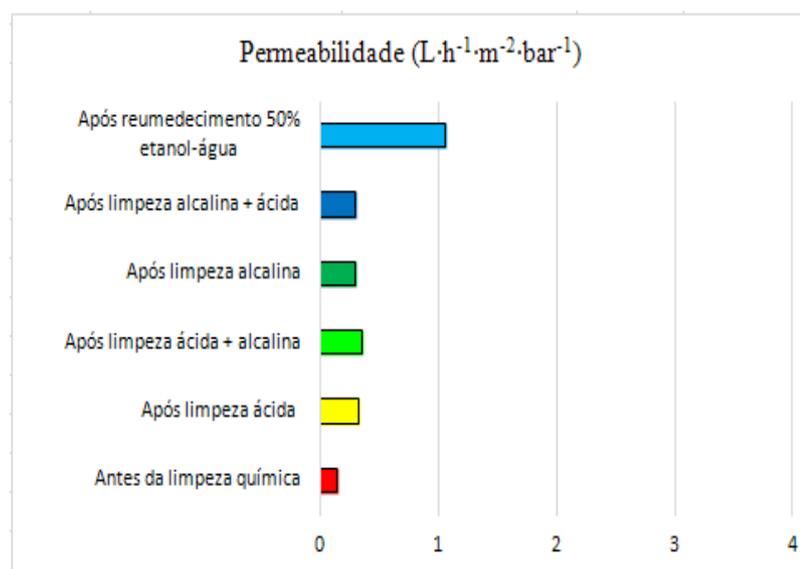
Os resultados de médias de permeabilidade hidráulica e de rejeição salina ($2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$) das amostras de membranas descartadas “B” e “C” são apresentados na Tabela 4.1.9.1, comparados aos resultados que haviam sido obtidos para a membrana “A”. Os intervalos indicam os DP.

Tabela 4.1.9.1 – Desempenho das membranas de OI descartadas “A”, “B” e “C”

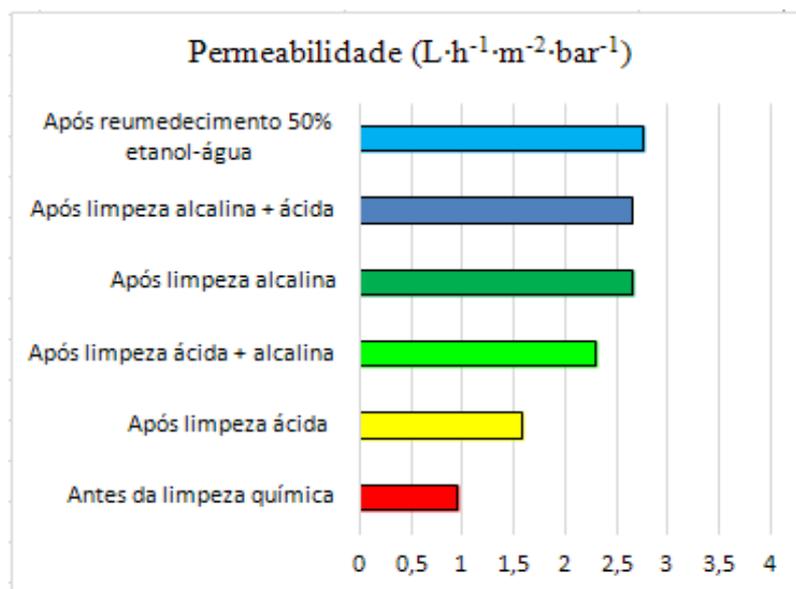
Membrana	Permeabilidade tal como recebida ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Permeabilidade após limpezas químicas e reumedecimento ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	Rejeição salina após limpezas químicas e reumedecimento (%)
A	$0,14 \pm 0,14$	$1,07 \pm 0,21$	$97,2 \pm 0,8$
B	$0,9 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,18$	$95,4 \pm 0,6$
C	$0,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,13$	$94,8 \pm 1,2$

Nota: Número de amostras $n = 3$.

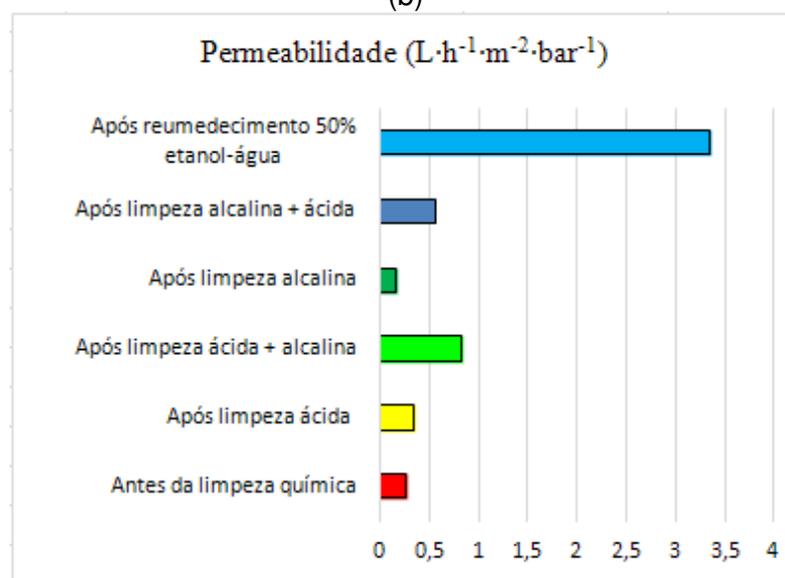
Ficou evidenciado que, entre as três procedências de membranas descartadas avaliadas, a membrana “B” apresentou a maior permeabilidade inicial. A Figura 4.1.9.1 apresenta os resultados de permeabilidade média obtidos após as limpezas químicas e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água das amostras de membranas “B” e “C”, comparados à membrana “A”.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1.9.1 - Permeabilidade hidráulica média após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água das amostras de membranas descartadas, sendo: Membrana “A” (a), Membrana “B” (b) e Membrana “C” (c).

Com base na Figura 4.1.9.1, é possível observar a tendência de recuperação (parcial) de permeabilidade após cada etapa.

No caso da membrana “A”, tomando-se a média de permeabilidade após as limpezas químicas de $0,32 \pm 0,03 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($8,9\cdot 10^{-13} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), ocorreu um IP de $\sim 129\%$ sobre a membrana tal como recebida e um IP adicional de $\sim 230\%$ após o reumedecimento com a mistura 50% (v/v) etanol-água, totalizando um aumento de $\sim 7,6$ vezes.

Vale destacar que, de modo diferente das membranas “A” e “C”, para a membrana “B”, a limpeza alcalina, isoladamente, trouxe uma elevada recuperação de permeabilidade em 180% em relação à permeabilidade da membrana tal como recebida, possivelmente devido à predominância de incrustações orgânicas. No caso da membrana “C”, em particular, a limpeza ácida, seguida de limpeza alcalina, resultou em maior recuperação parcial de permeabilidade em relação à sequência inversa (alcalina e ácida), ainda que em valores pequenos.

Após o reumedecimento com a mistura 50% (v/v) etanol-água, as membranas B e C atingiram permeabilidade de $2,8 \pm 0,18 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e $3,3 \pm 0,13 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (equivalente a $7,8\cdot 10^{-12}$ e $9,1\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), correspondendo a um aumento total de 3,1 vezes e 11 vezes, respectivamente.

Ficou evidenciada a eficiência do uso da mistura 50% (v/v) etanol-água, como pré-tratamento de reumedecimento das amostras de membranas descartadas ressecadas, e consequente recuperação da permeabilidade hidráulica em valores expressivos. Apenas a membrana “B” não apresentou acentuado IP após o reumedecimento, certamente indicando que não se encontrava ressecada.

Conforme informações obtidas das empresas que cederam as membranas descartadas, as membranas “B” e “C” foram usadas, respectivamente, para tratar água de reúso e de rio, para fins de produzir água desmineralizada para caldeiras. Embora a membrana “C” tenha sido indicada pela empresa parceira com suspeita de incrustação irreversível de alumínio, o pré-umedecimento com a mistura 50% (v/v) etanol-água recuperou a permeabilidade para condições análogas ao especificado para membranas BW30 novas.

Os resultados dos testes de rejeição salina com solução $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl das membranas descartadas “B” e “C” (após limpeza química e reumedecimento) apontaram rejeições de ~95%. Isso confirmou que as propriedades seletivas das membranas também estavam comprometidas para as aplicações originais de dessalinização e/ou desmineralização, que exigem uma especificação acima de 99,5%.

A Tabela 4.1.9.2 apresenta os resultados de desempenho (média e DP) das amostras de membranas “B” e “C”, antes e após os tratamentos químicos nas condições selecionadas de imersão com NaClO e KMnO₄ a 300.000 ppm·h.

Tabela 4.1.9.2 – Características de desempenho médio das membranas “B” e “C” antes e após os tratamentos químicos

Modelo	Membrana B			Membrana C		
	Membrana Descartada B após limpeza	Membrana Oxidação NaClO (pH 11)	Membrana Oxidação KMnO ₄ (pH 4)	Membrana Descartada C após limpeza	Membrana Oxidação NaClO (pH 11)	Membrana Oxidação KMnO ₄ (pH 4)
Permeabilidade (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	2,5 ^a 2,8 ^b 2,7 ^c	88,2 ^b 71,1 ^c	67,8 ^b 72,8 ^c	0,7 ^a 3,3 ^b 2,9 ^c	84,4 ^b 80,4 ^c	70,6 ^b 87,2 ^c
DP (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	0,18	14,8	4,0	0,13	48,9	6,0
Média de rejeição (% NaCl) ^b	95,4 ± 0,6	17,2 ± 2,3	10,3 ± 0,1	94,8 ± 1,2	12,6 ± 0,2	14,6 ± 2,5

Notas:

Número de amostras n = 3.

^a resultados obtidos antes do reumedecimento.

^b resultados obtidos para água destilada.

^c resultados obtidos para solução de NaCl a 2,0 g·L⁻¹.

Conforme explicitado na Tabela 4.1.9.2, semelhantemente aos resultados obtidos pela reciclagem das amostras da membrana “A”, foram observadas permeabilidades elevadas para as amostras de membranas “B” e “C” após os tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄. Vale lembrar que o tratamento oxidativo com KMnO₄ exige um passo adicional de limpeza com ácido cítrico.

Tomando-se como base a permeabilidade especificada pelo fabricante para a membrana BW30 nova (~3,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ equivalente a 8,3·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), no caso do tratamento por imersão em NaClO pH 11, foi possível obter uma membrana com permeabilidade média entre 27 a 39 vezes maior, enquanto o tratamento com KMnO₄ pH 4 resultou em um aumento de 22 a 29 vezes.

Nos ensaios oxidativos das membranas “B” e “C” com solução de KMnO₄ em pH neutro (6,5), os resultados de permeabilidade foram, respectivamente de 63,4 ± 2,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (1,8·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) e 49,3 ± 5,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (1,4·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹). Portanto, entre as membranas “A”, “B” e “C”, apenas a membrana “B” apresentou os mesmos valores de permeabilidade com a solução de KMnO₄, seja em pH neutro ou ácido.

Os resultados de alta permeabilidade foram acompanhados de expressivas reduções de rejeição salina, conforme esperado. As porcentagens de rejeição salina para as membranas

“B” e “C” após os tratamentos com NaClO e com KMnO₄ são consideradas próximas e dentro dos objetivos do presente estudo, na faixa entre 10,3 e 17,2%.

Em síntese, os desempenhos obtidos para as membranas “B” e “C” indicaram a reprodutibilidade dos resultados de eficiência para os tratamentos oxidativos, confirmando a mudança das propriedades seletivas das membranas. Por fim, assumindo-se uma distribuição normal dos valores de permeabilidade hidráulica, a análise de variância foi aplicada aos três grupos de membranas (A, B e C). Comparando-se os resultados das médias obtidas, chegou-se à conclusão de que não existem evidências estatísticas de que as médias sejam diferentes, ao nível de significância de 5%. Portanto, o processo é estável e passível de reprodução.

4.1.10 Ensaio complementares com membrana de nanofiltração descartada

Para fins comparativos, o mesmo procedimento nas condições selecionadas de limpeza química e reumedecimento da membrana de OI (BW30) foi realizado em escala de bancada para amostras em triplicata de uma membrana de NF (NF90) descartada, identificada no presente estudo (Tabela 3.1.2.2), como membrana “D”.

A Figura 4.1.10.1 mostra os resultados obtidos.

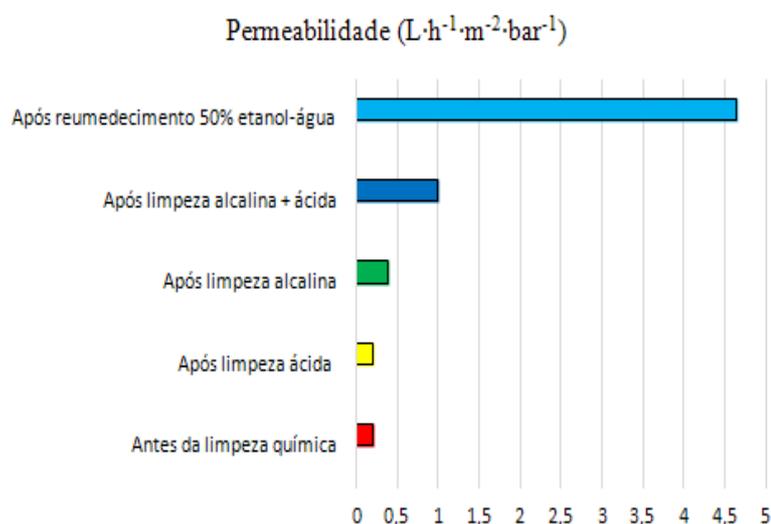


Figura 4.1.10.1 - Permeabilidade hidráulica média após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água das amostras de membranas descartadas de NF (Membrana “D”).

Conforme esperado, o reumedecimento com a mistura etanol-água mostrou um expressivo efeito no IP após as etapa de limpeza química completa, correspondendo a um aumento de

1,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (2,8·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) para 4,6 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (12,8·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), ou seja, 4,6 vezes. Os testes-padrão de rejeição salina ao MgSO₄ indicaram 89,0 ± 0,7%. A Tabela 4.1.10.1 apresenta os resultados de desempenho (média e DP) das amostras de membranas “D”, antes e após o tratamento oxidativo com NaClO comercial (10-12%) em imersão durante 2,7 h, correspondente a uma intensidade de contato aproximada de 300.000 ppm·h, tal como selecionado na série de ensaios para membranas de OI.

Tabela 4.1.10.1 – Características de desempenho médio da membrana “D” antes e após o tratamento químico com NaClO

Modelo	Membrana descartada D	
	Membrana pós limpeza	Membrana após Oxidação NaClO (pH 11)
Permeabilidade (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1,0 ^a 4,6 ^b	73,1 ^b
DP (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1,2	23,5
Média de rejeição (% MgSO ₄) ^b	89,0 ± 0,7	14,5 ± 3,5

Notas: Número de amostras n = 3.

^a resultados obtidos antes do reumedecimento.

^b resultado obtido após reumedecimento.

Os resultados de permeabilidade de 73,1 ± 23,5 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (2,0·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) e de rejeição salina ao MgSO₄ de apenas 14,5% mostram que a membrana “D” sofreu mudanças acentuadas nas propriedades seletivas após o tratamento oxidativo, nas condições avaliadas. Embora tenha apresentado uma permeabilidade média superior em apenas 16 vezes em relação à membrana limpa/reumedecida, foi verificada a ocorrência da oxidação química da camada seletiva de poliamida da membrana de NF, tal como ocorreu com as membranas de OI.

Embora existam estudos anteriores que reportem o envelhecimento de membranas de NF (GU, JUN, KWON, 2014; ANTÓN RODRÍGUEZ, 2014; SIMON, NGHIEM, 2014), principalmente causado pela ação de agentes de limpeza, até o momento, não foi identificado nenhum trabalho antecedente que desenvolvesse a reciclagem, via oxidação química, de membranas poliméricas de NF e o desempenho das membranas recicladas produzidas. Por fim, a Tabela 4.1.10.2 apresenta uma síntese comparativa dos resultados de desempenho obtidos nesse capítulo, considerando o tratamento oxidativo com NaClO, antes e após o tratamento oxidativo, incluindo os resultados da membrana “D”.

Tabela 4.1.10.2 – Resultados consolidados de desempenho das membranas avaliadas

Membranas	A	B	C	D
Permeabilidade tal como recebida (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	0,14 ± 0,14	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Permeabilidade após limpeza química e reumedecimento (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	1,07 ± 0,21	2,8 ± 0,18	3,3 ± 0,13	4,6 ± 1,2
Permeabilidade após tratamento químico (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	80,9 ± 17,4	88,2 ± 14,8	116,7 ± 48,9	73,1 ± 23,5
Incremento de permeabilidade (%) *	7.460,7	3.050	3.436,4	1.489,1
Rejeição salina após limpeza química e reumedecimento (%)	97,2 ± 0,8	95,4 ± 0,6	94,8 ± 1,2	89,0 ± 0,7
Rejeição salina após reciclagem (%)	16,7 ± 2,5	17,2 ± 2,3	12,6 ± 0,2	14,5 ± 3,5
Diminuição de rejeição salina (vezes) *	5,8	5,5	7,5	6,1

* comparação em relação à situação após limpeza e reumedecimento

Conforme resultados indicados na Tabela 4.1.10.2, a membrana “D” (NF90), assim como a membrana de OI (BW30), apresenta o potencial para a reciclagem, via tratamento oxidativo, com fins de aplicações em outros processos de separação menos restritivos, tais como MF e UF.

4.2 Resultados e discussão de caracterizações físico-químicas das membranas

Inicialmente, a Figura 4.2.1 apresenta os registros fotográficos de amostras representativas de membranas em diversas condições, que integram o presente estudo.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

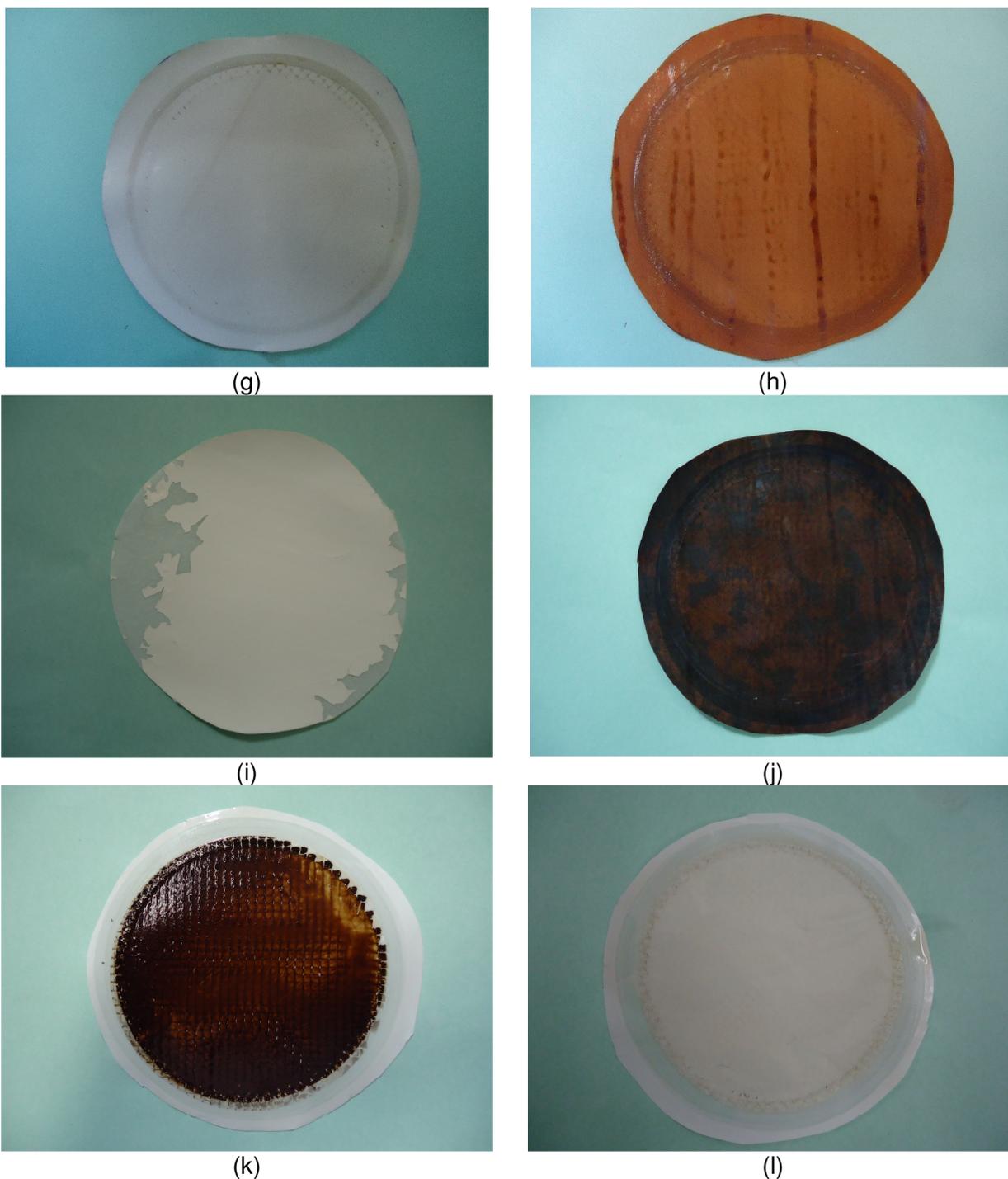


Figura 4.2.1 – Registros fotográficos das amostras de membranas: membrana nova (a), descartada “A” (b), após limpeza química (c), após reumedecimento com etanol-água (d), após tratamento com NaOH (e), após tratamento com NaClO (f), após tratamento com H_2O_2 (g), após tratamento com $KMnO_4$ em pH neutro (h), após tratamento em elevada carga de NaClO em pH ácido (i), após tratamento com $KMnO_4$ em pH ácido (j), membrana oxidada com NaClO após incrustação acelerada de 30 h (k) e, após limpeza alcalina final (l).

Mediante caracterização visual das amostras, as imagens apresentadas na Figura 4.2.1 são parecidas entre si, exceto a que exemplifica a oxidação com NaClO (f), que se distingue pela superfície mais alva e a oxidada por KMnO₄ (h), que resultou em uma superfície em tons de marrom. Após o tratamento com KMnO₄ em pH ácido (j), a superfície da amostra apresentou uma coloração ainda mais escura, que foi parcialmente removida após um passo adicional de limpeza com ácido cítrico. Além disso, diferencia-se a amostra que recebeu exposição a uma elevada carga química (55 g·L⁻¹ durante 5,4 h) de solução de NaClO acidificada para pH 4, que apresentou descamação pronunciada.

Evidentemente, a membrana oxidada, após incrustação acelerada com uma mistura sintética (k) exibe uma camada de torta de matéria orgânica retida e, por fim, a eficiência da limpeza alcalina após a incrustação é demonstrada pela comparação entre as figuras (k) e (l).

A seguir, os resultados de caracterização das propriedades físicas e químicas são apresentados na mesma sequência da seção metodológica, acompanhados das respectivas discussões.

A preparação das amostras de membranas para as diversas técnicas de caracterização foram descritas no Capítulo 3 (seção 3.3).

4.2.1 Análises de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para identificar quimicamente os grupos funcionais presentes na estrutura da membrana CFF de poliamida aromática e comparar com a estrutura das amostras após os tratamentos propostos.

Quando uma molécula da amostra absorve a radiação na faixa do infravermelho, surgem bandas que correspondem a uma série de mudanças de energia vibracional e rotacional nas ligações covalentes que constituem o material orgânico. Em um espectro, as posições das bandas de absorção podem ser apresentadas em comprimento de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (4.000 - 400 cm⁻¹) ou em micrômetros (2,5 - 16 μm) (BRUICE, 2006; MANSUR, 2014).

A Figura 4.2.1.1 apresenta o resultado da análise FTIR com absorbância e comprimento de ondas (cm⁻¹) na faixa entre 4.000 a 400 cm⁻¹ para uma amostra de membrana nova de OI (BW30). As bandas de absorção nos números de ondas característicos podem ser observadas,

sendo que a intensidade de uma banda é proporcional à concentração do componente que causou essa banda.

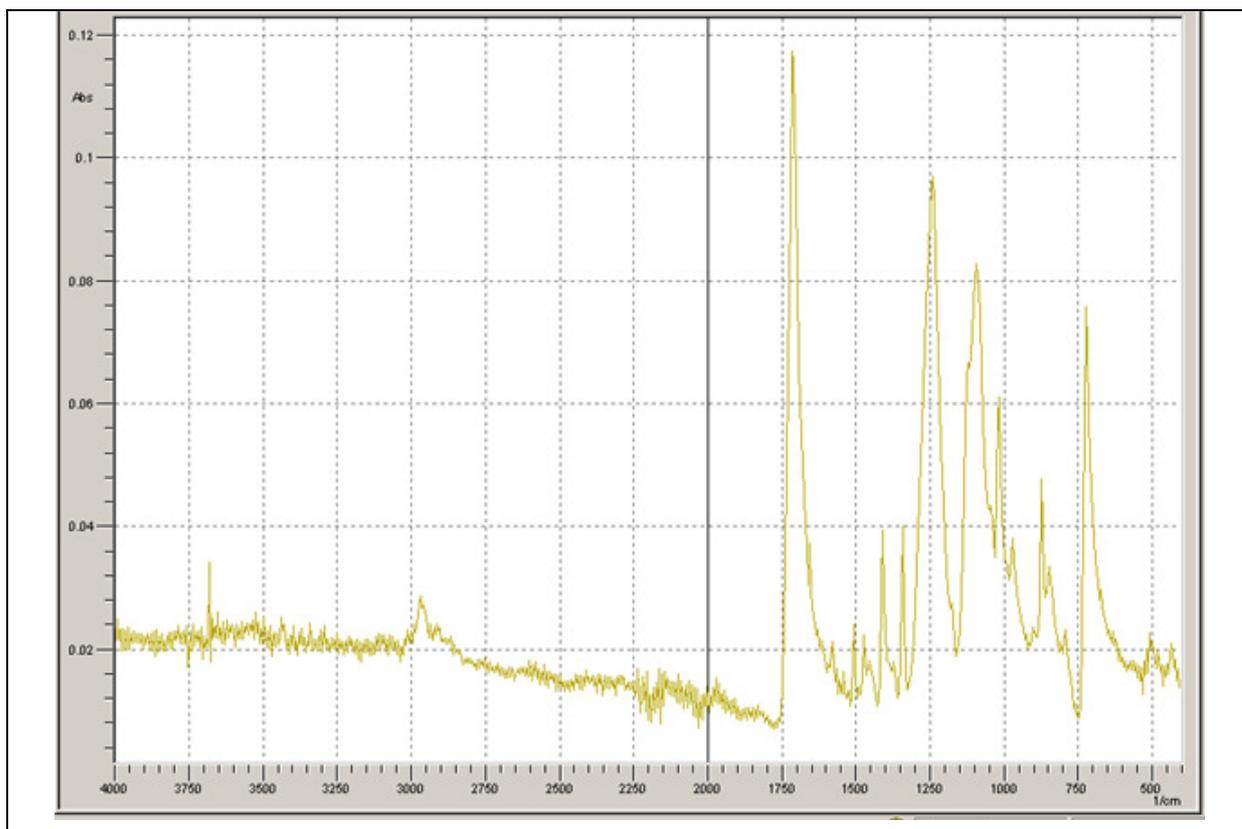


Figura 4.2.1.1 – Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} da amostra de membrana nova de OI de poliamida aromática.

Conforme literatura, a Figura 4.2.1.1 apresenta um espectro típico de uma membrana CFF de poliamida aromática. A FTIR tem uma grande profundidade de penetração comparada com a espessura da camada da superfície da membrana e, como resultado, a radiação também tem a capacidade de penetrar na camada de suporte. Portanto, os espectros FTIR das membranas CFF indicam bandas de absorção tanto da camada de poliamida como do suporte de polissulfona (DUAN *et al.*, 2010). Em comprimento de onda na faixa 4.000 – 2.600 cm^{-1} , a profundidade de penetração é da ordem de 200 μm , sendo mais sensível à camada superficial, enquanto que em comprimento de onda menor que 2.000 cm^{-1} , a profundidade de penetração é de 300 μm , o qual analisa ambas as camadas, poliamida e polissulfona (TANG, KWON, LECKIE, 2009 a; CRAN, BIGGER, GRAY, 2011).

A literatura reporta que o espectro vibracional das bandas de absorção características de funcionalidades amida estão presentes em diversos pontos (3.540, 3.300, 3.074, 1.663, 1.609, 1.544 e 786 cm^{-1}).

Na região entre 3.300 e 3.000 cm^{-1} , a FTIR é muito sensível à superfície com uma profundidade de penetração de cerca de 200 μm , ou inferior, e os sinais são resultado, predominantemente, da camada de poliamida (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2004).

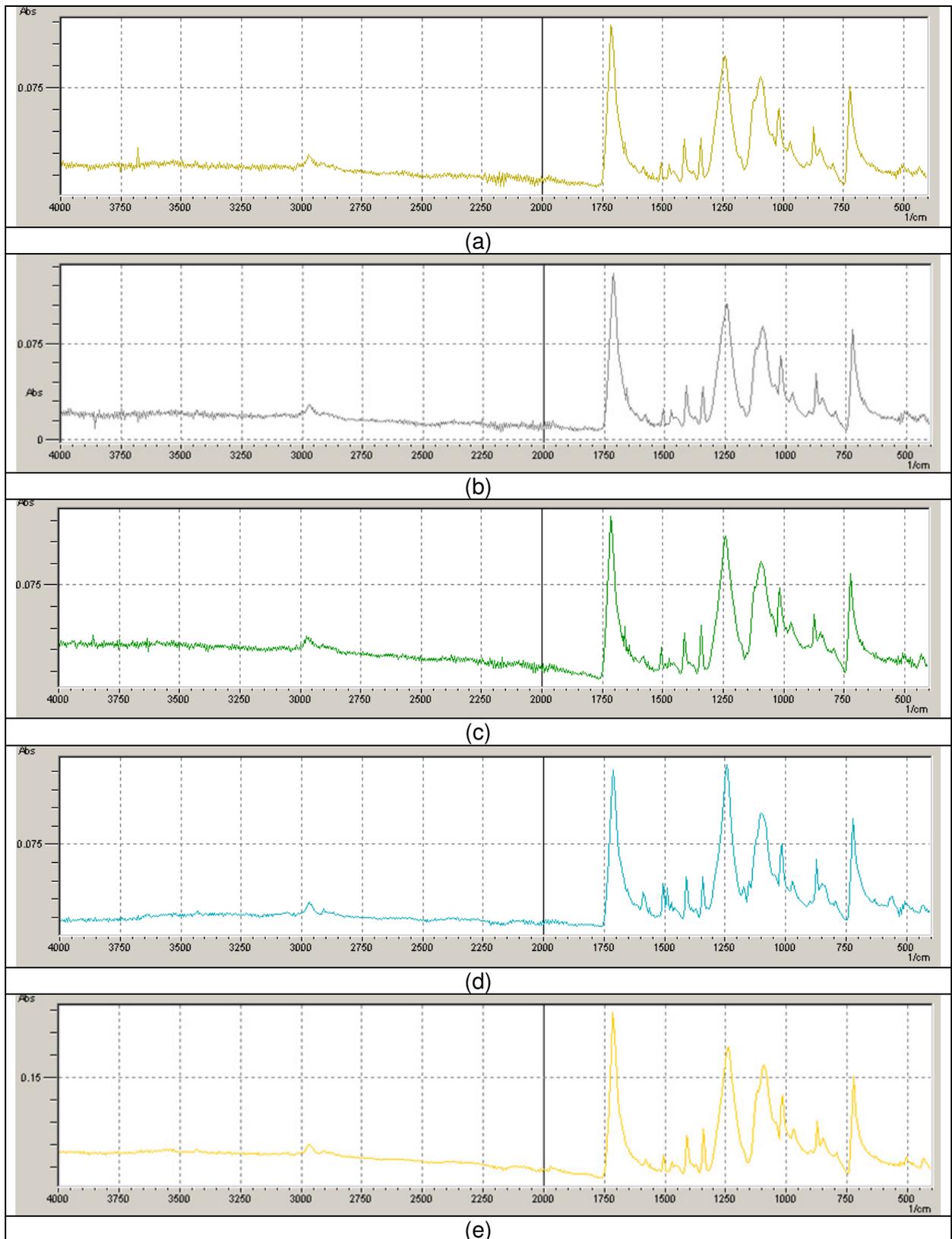
A ampla faixa da direita no espectro, abaixo de 1.540 cm^{-1} apresenta, principalmente, bandas de absorção que são referenciadas à camada de suporte de polissulfona, com destaque para 1.490, 1.244, 1.150, 1.106, 1.015 e 836 cm^{-1} (PRAKASH RAO *et al.*, 2003; SINGH *et al.*, 2006).

A Tabela 4.2.1.1 resume as principais atribuições de bandas de absorção identificadas na membrana BW30 para o espectro FTIR na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} .

Tabela 4.2.1.1 – Principais atribuições de bandas de absorção identificadas na membrana BW30 para o Espectro FTIR na região entre 4.000 e 400 cm^{-1}

Polímero	Comprimento de ondas FTIR (cm^{-1})	Bandas atribuídas	Referências
Poliamida-polissulfona	~3.500 e 3.444	Estiramento do grupo N–H no modo livre	Kang <i>et al.</i> (2007); Jin e Su (2009)
Poliamida-polissulfona	~3.400 – 3.330	Estiramento O-H	Singh <i>et al.</i> (2006); Tang <i>et al.</i> (2009 a)
Poliamida-polissulfona	3.330 - 3.310	Estiramento do grupo N–H ligado por hidrogênio	Kang <i>et al.</i> (2007); Jin e Su (2009)
Poliamida-polissulfona	~3.100 - 3.040	Estiramento =C–H aromático	Silverstein, Webster e Kiemle (2004); Singh <i>et al.</i> (2006)
Poliamida-polissulfona	2.970 e 2.920	Estiramento C–H alifático	Silverstein, Webster e Kiemle (2004); Singh <i>et al.</i> (2006)
Poliamida aromática	~1.667-1.660	Banda de amida I, considerada resultado predominante do estiramento C=O, mas também por estiramento C–N e vibração de deformação em um grupo amida secundário C–C–N	Kwon e Leckie (2006); Kang <i>et al.</i> (2007); Jin e Su (2009); Tang <i>et al.</i> (2009a); Antony <i>et al.</i> (2010)
Poliamida aromática	1.610-1.609	Grupo carbonila C=O ligado ao hidrogênio da amida, a partir das ligações C=C de amida aromática	Ettori <i>et al.</i> (2011); Donose <i>et al.</i> (2013)
Poliamida aromática	~1.547-1.542	Banda de amida II, como resultado, principalmente, de contribuições do N–H em plano de flexão e estiramento C–N do grupo C=O–NH	Kang <i>et al.</i> (2007); Tang <i>et al.</i> (2009a); Antony <i>et al.</i> (2010); Ettori <i>et al.</i> (2011)
Poliamida aromática	786	Amida V	Singh <i>et al.</i> (2006)
Polissufona	~1.586, 1.504 e 1.488	Banda de vibração simples de estiramento de anel aromático C=C	Duan <i>et al.</i> (2010); Bui <i>et al.</i> (2011); Kwon <i>et al.</i> (2012)
Polissulfona	~1.329 e 1.295	Estiramento assimétrico C-SO ₂ -C e estiramento S=O, respectivamente	Singh <i>et al.</i> (2006); Bui <i>et al.</i> (2011)
Poliéster, Polissufona	~1.245	Estiramento assimétrico C–O–C do grupo arila–O–arila	Prakash Rao <i>et al.</i> (2003); Singh <i>et al.</i> (2006); Tang <i>et al.</i> (2009a); Bui <i>et al.</i> (2011)
Poliéster, polissulfona	~1.180 – 1.145	Estiramento simétrico C-SO ₂	Singh <i>et al.</i> (2006); Tang <i>et al.</i> (2009a); Bui <i>et al.</i> (2011)
Poliéster, polissulfona	1.106	Flexão/balanço C-C alifático/hidrogênio aromático	Singh <i>et al.</i> (2006); Bui <i>et al.</i> (2011)
Polissufona	~830	Deformação de hidrogênio de grupos fenila substituídos em fase para fora do plano	Prakash Rao <i>et al.</i> (2003); Singh <i>et al.</i> (2006); Tang <i>et al.</i> (2009a)

A Figura 4.2.1.2 apresenta o conjunto de espectros de FTIR obtidos para as diversas amostras da membrana descartada “A” após os diversos tratamentos, comparados ao espectro da membrana nova de OI (BW30).



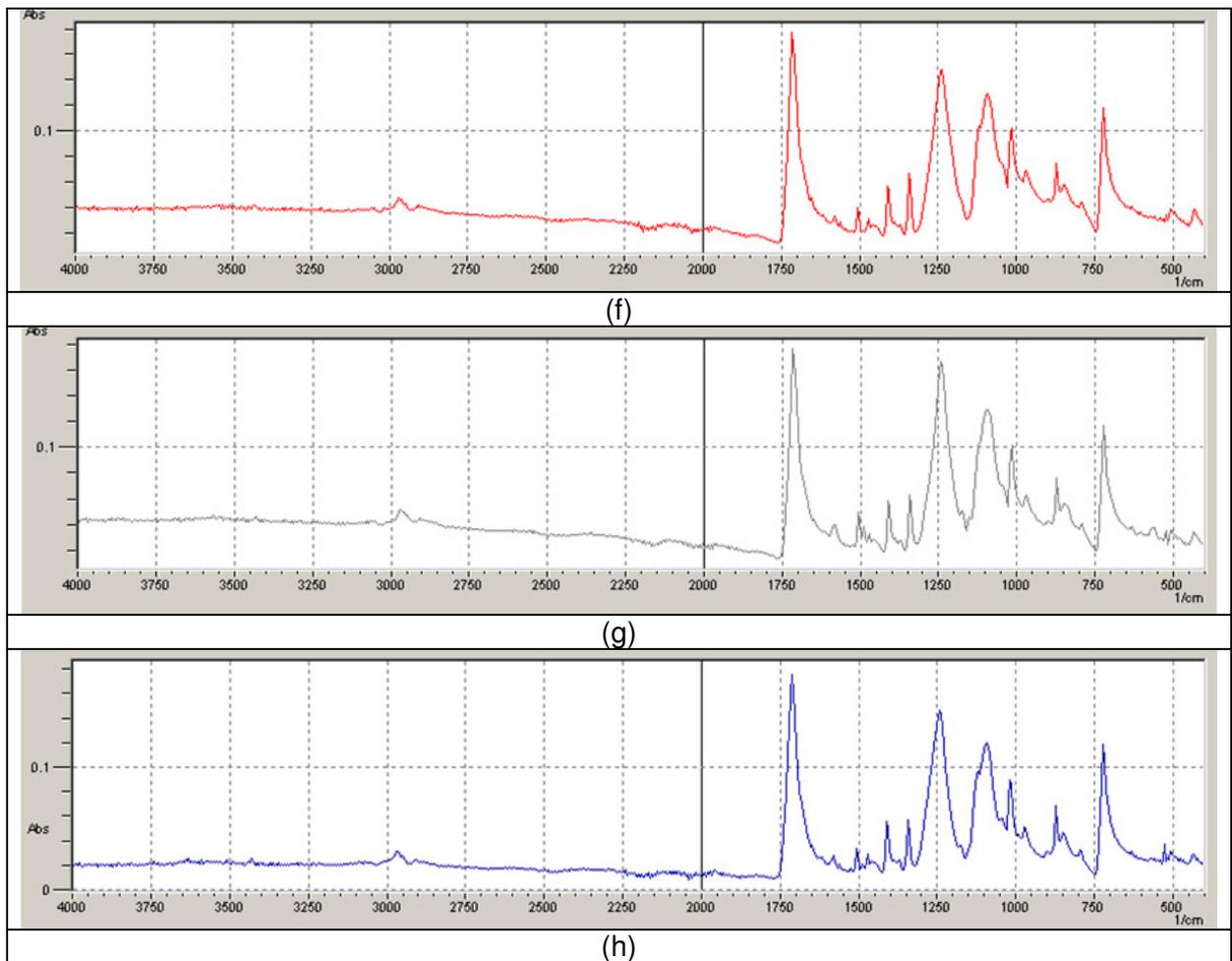


Figura 4.2.1.2 - Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa entre 4.000 a 400 cm^{-1} de amostras de membranas: nova (a), descartada “A” (b), após reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água (c), após limpeza química (d), após tratamento com NaOH (e), após tratamento com NaClO (f), após tratamento com H_2O_2 (g) e após tratamento com KMnO_4 e passo adicional de limpeza ácida (h).

Em uma visão geral, é possível observar que os diversos espectros FTIR apresentados na Figura 4.2.1.2 mostraram o mesmo padrão de absorbância em função do comprimento de onda entre 4.000 e 400 cm^{-1} . Ou seja, não existem modificações óbvias nas bandas que caracterizam a camada de poliamida aromática reticulada.

Considerando as mudanças nas propriedades seletivas das membranas após os tratamentos oxidativos por imersão com NaClO e com KMnO_4 , dentro dos objetivos do presente estudo, buscou-se identificar, de modo direcionado, alguma diferença mais específica entre os espectros FTIR dessas amostras com a membrana nova. A Figura 4.2.1.3 exibe a sobreposição de espectros FTIR na região entre 1.700 e 1.200 cm^{-1} , por se tratar da região de comprimento

de ondas com maior quantidade de grupos funcionais de interesse, que são característicos da poliamida aromática.

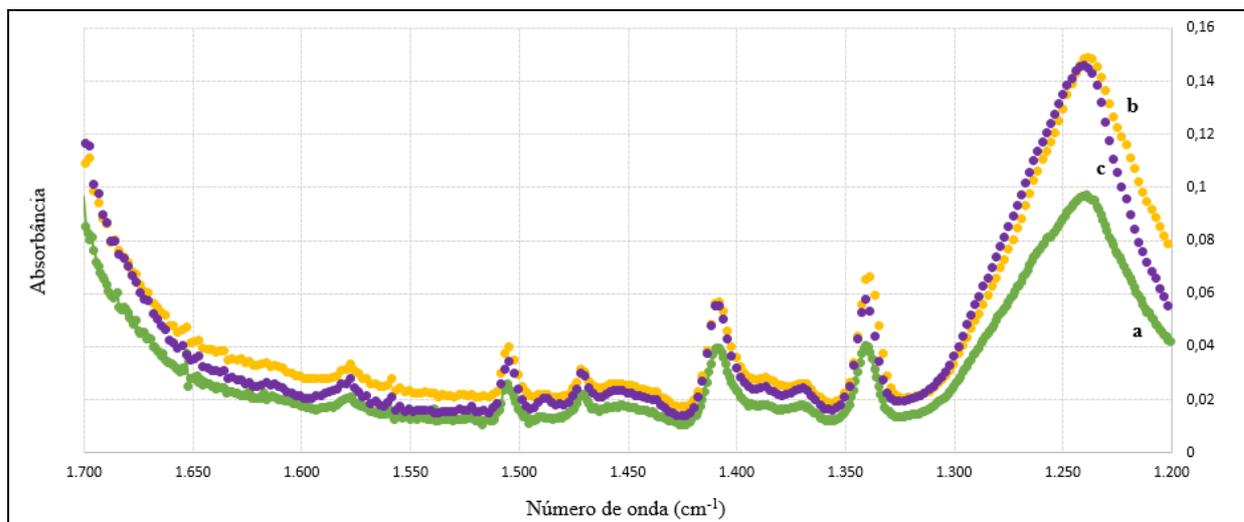


Figura 4.2.1.3 - Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na região de 1.700 a 1.200 cm^{-1} de amostras de membranas: Ol nova (a), membrana “A” após tratamento com NaClO (b) e membrana “A” após tratamento com KMnO_4 (c).

Pela sobreposição dos espectros FTIR apresentado na Figura 4.2.1.3, é possível observar que ocorreram modificações na intensidade das bandas de absorção, sendo que o espectro correspondente à amostra tratada com KMnO_4 mostra intensidades predominantemente intermediárias aos outros dois espectros ao longo da faixa avaliada. A modificação mais marcante no espectro FTIR está na região à direita, próxima ao comprimento de onda 1.244 cm^{-1} , atribuído ao estiramento assimétrico C–O–C do grupo arila–O–arila da camada de polissulfona (PRAKASH RAO *et al.*, 2003; SINGH *et al.*, 2006), que ficou com intensidade mais pronunciada em relação ao espectro da membrana nova. A intensidade dessa banda aumentou de 0,095 para ~0,15 após os tratamentos oxidativos. Também se trata da única região que a curva da amostra oxidada com KMnO_4 se distanciou da curva da amostra oxidada com NaClO. Contudo, nas bandas a 1.663, 1.609 e 1.541 cm^{-1} , que são características de grupos funcionais da poliamida aromática, atenuações de intensidade não foram observadas, não sendo possível, portanto, caracterizar a remoção dessa camada por meio dos espectros FTIR. Esses resultados divergem dos reportados nos estudos de Ettori e colaboradores (2011), Do e colaboradores (2012), Donose e colaboradores (2013) e Ohno e colaboradores (2016), quando avaliaram os efeitos de envelhecimento de membranas CFF de poliamida pela ação de NaClO em faixas semelhantes do espectro FTIR, assim como Lawler e

colaboradores (2013) e García-Pacheco e colaboradores (2015) em seus estudos sobre conversão química de membranas.

A Figura 4.2.1.4 compara as amostras de membrana “A” após os tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄ em relação à membrana de OI nova, mostrando a sobreposição de espectros FTIR na região selecionada entre 3.600 e 3.100 cm⁻¹, pelo fato de a faixa entre 3.500 e 3.300 cm⁻¹ se tratar da faixa ampla de comprimento de ondas com a banda de estiramento N–H, conforme identificado por Kang e colaboradores (2007) e Jin e Su (2009).

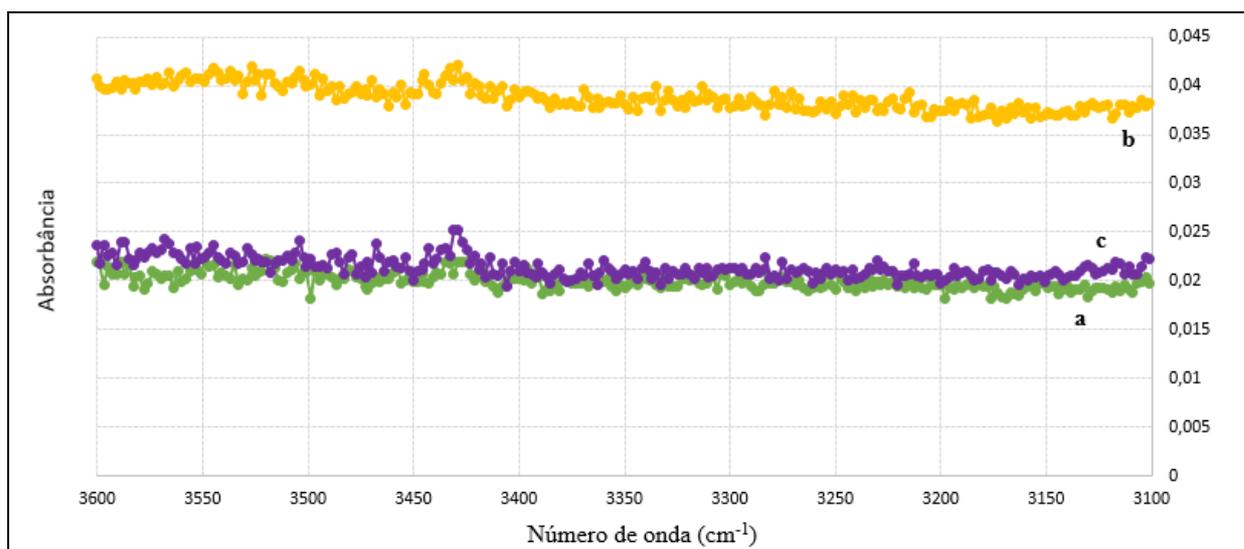


Figura 4.2.1.4 - Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na região de 3.600 a 3.100 cm⁻¹ de amostras de membranas: OI nova (a), membrana “A” após tratamento com NaClO (b) e membrana “A” após tratamento com KMnO₄ (c).

Nessa região de comprimento de onda, esperava-se a atenuação da banda característica do estiramento N–H, causada pela degradação da camada seletiva da membrana, conforme reportado em alguns estudos sobre o envelhecimento de membranas CFF de OI causado pela agressão de agentes clorados. Contudo, no presente estudo, observa-se de modo enfático que, no caso da amostra que foi oxidada por NaClO, essa banda de absorção ficou marcadamente mais intensa em toda a faixa analisada, quando comparado ao espectro da amostra de membrana BW30 nova.

Procurando aprofundar a análise de FTIR das três amostras, a Tabela 4.2.1.2 reúne a análise das intensidades de absorbância para cada uma das bandas de absorção, direcionada aos comprimentos de onda característicos de interesse.

Tabela 4.2.1.2 - Intensidade de absorbância nos comprimentos de onda característicos de interesse por análises FTIR para amostras de membranas “A” após tratamento com NaClO e KMnO₄ comparadas à membrana BW30 nova

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Membrana BW30 nova	Membrana oxidada NaClO (pH 11)	Membrana oxidada KMnO₄ (pH 4)
3.310	0,019788	0,038524	0,021284
1.667-1.660	0,039972	0,054701	0,057421
1.610-1.609	0,020209	0,032266	0,024840
1.547-1.542	0,013725	0,022782	0,016205
786	0,020370	0,041464	0,028136

Os resultados indicados na Tabela 4.2.1.2 explicitam o fato de que, para a membrana nova, todas as intensidades de absorbância nos comprimentos de onda avaliados são menores que os correspondentes às amostras oxidadas por NaClO e KMnO₄. Ao mesmo tempo, as intensidades de absorbância da amostra oxidada com NaClO foram superiores a todas as demais, exceto no comprimento de onda ~1.667 cm⁻¹, em relação à amostra oxidada com KMnO₄, conforme havia sido observado na Figura 4.2.1.3.

Em síntese, os espectros obtidos na presente análise de FTIR divergem dos estudos de Kang e colaboradores (2007) e Antony e colaboradores (2010) sobre envelhecimento de membranas CFF de poliamida pelo efeito de NaClO, que analisaram amplas faixas do espectro FTIR para membranas BW30.

4.2.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por MEV foram usadas para estudar as principais características estruturais da membrana, ou seja, a morfologia da camada seletiva de poliamida aromática, antes e após os tratamentos propostos.

As micrografias da superfície com imagens virtuais das membranas de OI obtidas em áreas aleatórias de uma amostra de membrana nova e uma amostra de membrana descartada “A”, em duas ampliações distintas, são apresentadas na Figura 4.2.2.1.

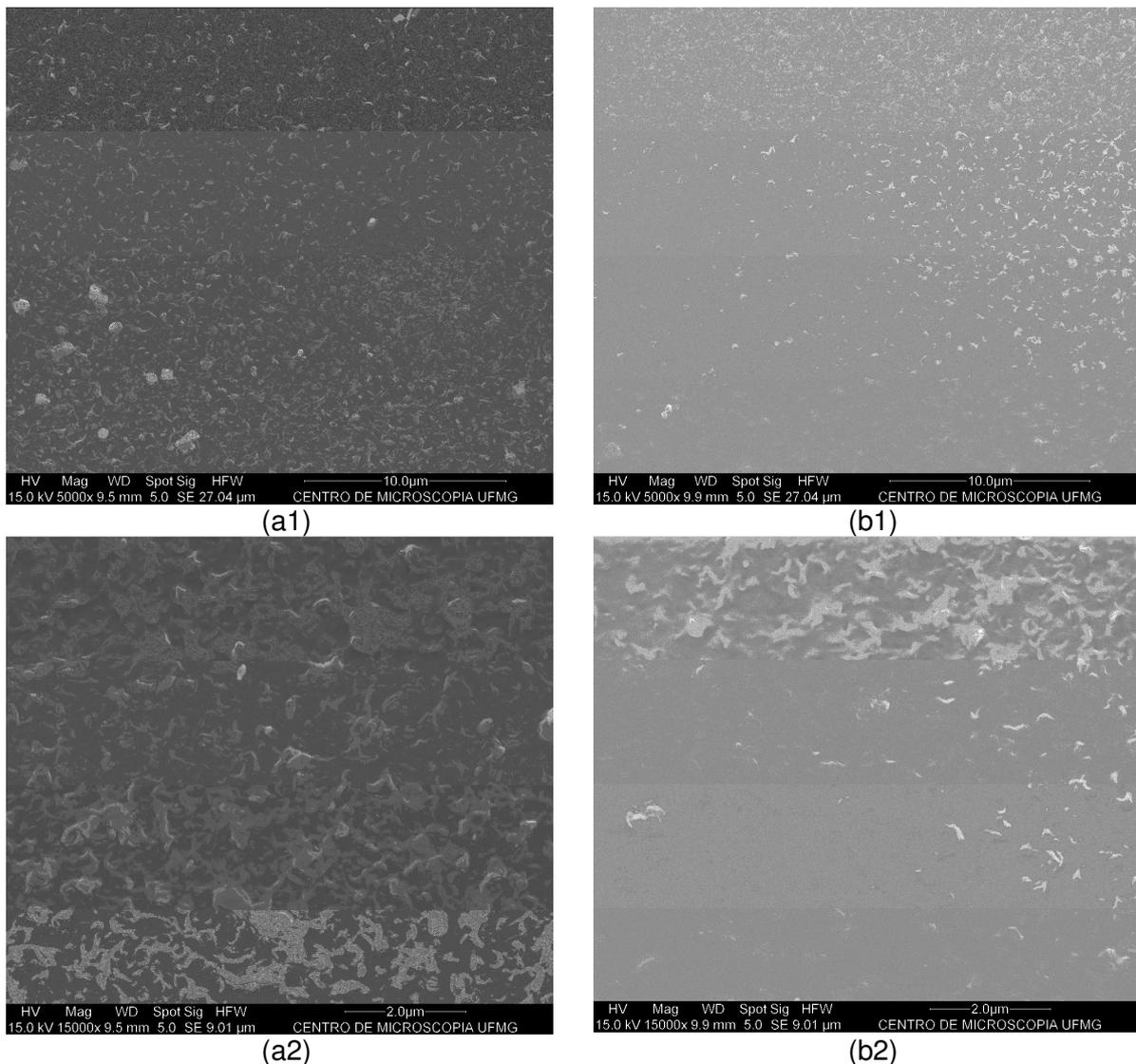


Figura 4.2.2.1 - Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI: nova com ampliação de 5.000X (a1), nova com ampliação 15.000X (a2), descartada “A” com ampliação de 5.000X (b1) e descartada “A” com ampliação de 15.000X (b2).

Conforme Figura 4.2.2.1, as micrografias das superfícies das amostras indicam contrastes que são resultantes da topografia das amostras das membranas. As micrografias MEV apresentadas são típicas de membranas CFF de OI de poliamida aromática. A morfologia observada é conhecida como estrutura “de cume e vale”, na qual as partes mais claras e brilhantes e outras mais escuras, por contraste, evidenciam dois níveis que são considerados, respectivamente, cumes e vales (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007; MOHAMEDOU *et al.*, 2010; LAWLER *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2014). Essa morfologia é resultado da camada seletiva formada sobre a camada de uma membrana porosa no processo de fabricação por polimerização interfacial (TANG, KWON, LECKIE, 2009 b; MOHAMEDOU *et al.*, 2010; ZHAI *et al.*, 2011; DONOSE *et al.*, 2013).

As micrografias da amostra de membrana descartada (b) apresentaram um aspecto geral em tom mais claro que a amostra de membrana nova (a), que pode indicar diferença na topografia. No caso da membrana descartada, menor contraste na superfície da membrana sugere uma diminuição da rugosidade superficial. As alturas dos cumes parecem ligeiramente mais baixas que na amostra de membrana nova, o que poderia ser associado com menor rugosidade superficial. Essa redução na rugosidade pode indicar a presença de incrustações e/ou do envelhecimento da camada de poliamida.

Na Figura 4.2.2.2 está apresentada a micrografia da amostra de membrana nova na ampliação de 10.000X, que foi considerada a ampliação de melhor resolução para a situação de análise e serviu de referência para as demais.

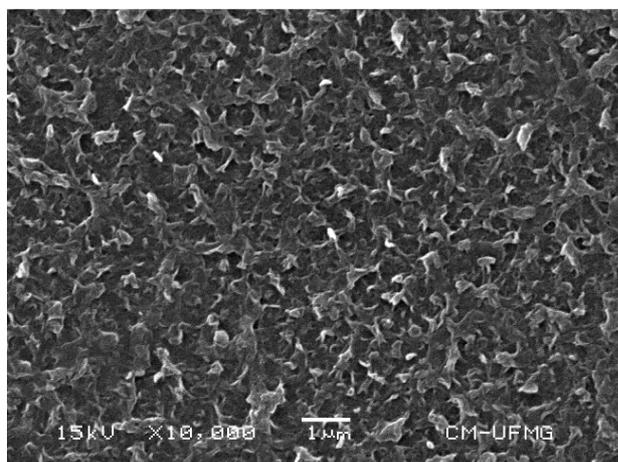


Figura 4.2.2.2 - Micrografia MEV da superfície de amostra de membrana de Ol nova com ampliação selecionada de 10.000X.

Pela Figura 4.2.2.2, pode-se observar que dois níveis de rugosidade são evidenciados na superfície da membrana nova, correspondendo aos cumes mais claros e vales mais escuros. A superfície é constituída por uma camada superior densamente reticulada e pode ser descrita como uma rede de filamentos do polímero (a partir de grupos de poliamida aromática), identificadas como estruturas nodulares.

A Figura 4.2.2.3 apresenta as micrografias da amostra de membrana descartada “A” comparada com amostras que receberam pré-tratamento de reumedecimento.

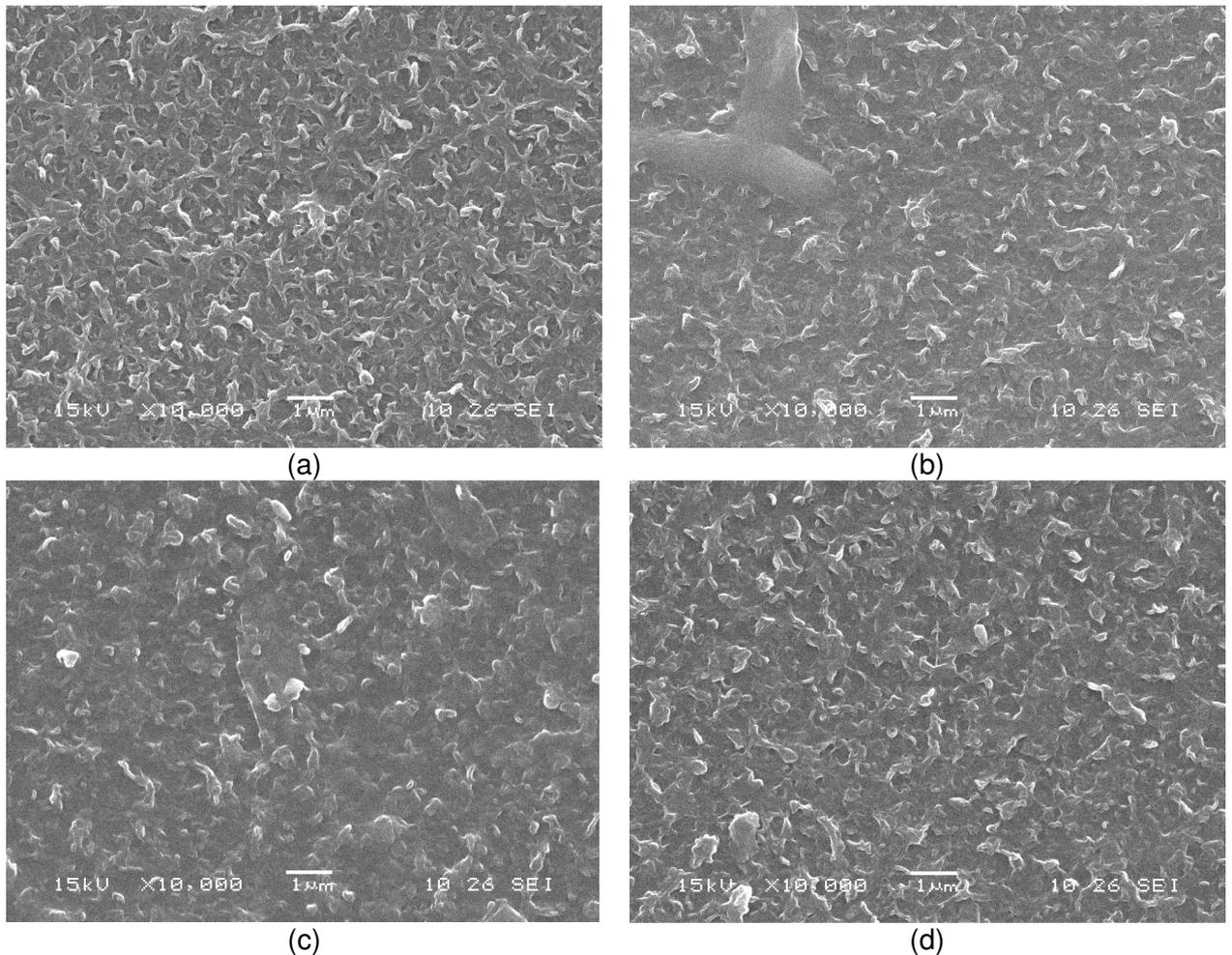


Figura 4.2.2.3 - Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “A” (a), reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (b), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (c) e etanol por 5 min (d).

As estruturas morfológicas observadas na Figura 4.2.2.3 são muito parecidas entre si. Os cumes nas superfícies das amostras (a), (b), (c) e (d) parecem ligeiramente menos destacados que os observados na micrografia da membrana nova da Figura 4.2.2.2. Isso sugere uma camada superficial relativamente suave, possivelmente causada pela presença de incrustações.

Essa análise indica que a imersão em etanol ou na mistura 50% (v/v) etanol-água, embora tenham favorecido o fluxo de permeado nas amostras, conforme relatado na seção 4.1.3, não causaram modificações na morfologia da membrana ou qualquer degradação na camada superficial de poliamida aromática.

Algumas nervuras grandes são observadas na estrutura polimérica (b) e (c), indicando algum grau de danificação da camada seletiva, certamente causada pelo seu uso antecedente no

tratamento de água. Além disso, pequenas partículas são observadas, tais como cristais, como suspeita de incrustação.

A Figura 4.2.2.4 mostra a comparação entre as micrografias da amostra da membrana descartada (membrana “A”), antes e depois da limpeza química.

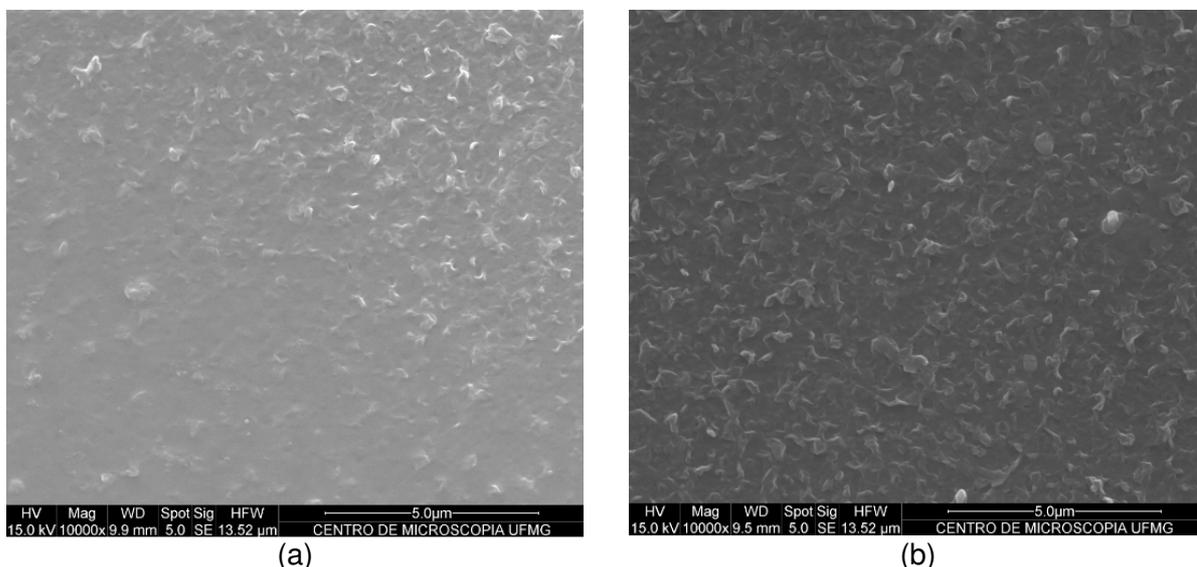


Figura 4.2.2.4 - Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “A” (a) e após limpeza química (b).

Na Figura 4.2.2.4, verificou-se uma diferença de contrastes de cumes e vales entre as micrografias (a) e (b), atribuída à eficiência da remoção das incrustações mediante limpeza química em imersão com 0,2% HCl e 0,1% NaOH, sendo 15 horas cada etapa. Pode-se também observar que a morfologia da amostra que recebeu a limpeza química ficou similar à amostra da membrana nova apresentada na Figura 4.2.2.2.

A Figura 4.2.2.5 mostra as micrografias das membranas descartadas “B” e “C”, tal como recebidas da empresa parceira, cujas imagens foram geradas nas mesmas condições anteriores.

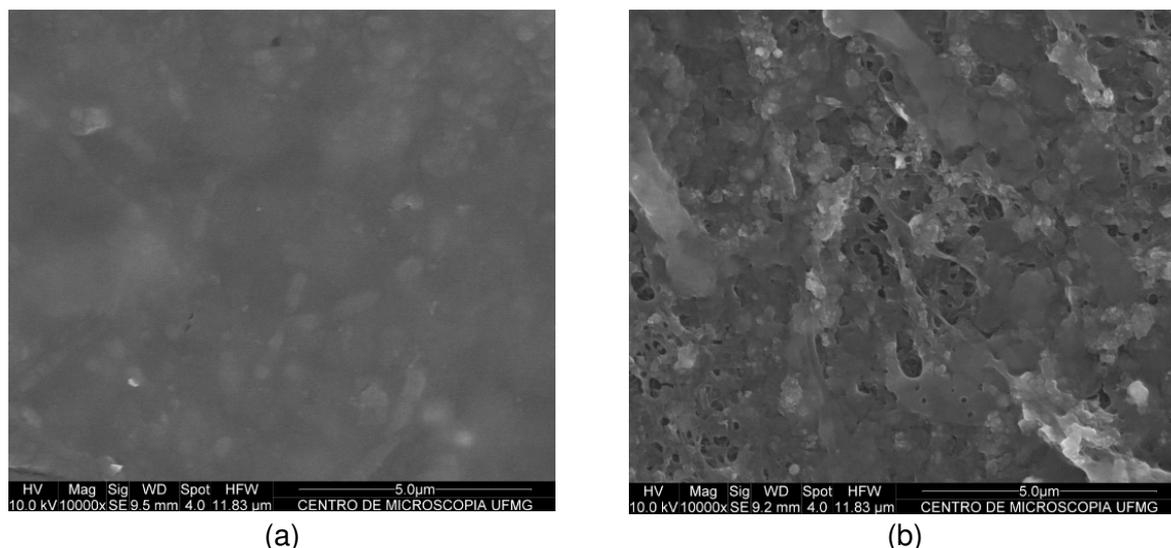


Figura 4.2.2.5 - Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas de OI com ampliação de 10.000X: descartada “B” (a) e descartada “C” (b).

A observação da Figura 4.2.2.5 mostra que as morfologias das amostras de membranas descartadas “B” e “C” são diferentes das anteriores. O aspecto de rugosidade, típico da membrana de OI, está totalmente coberto por uma fina camada de material, identificado como incrustação, que parece preencher as depressões ou vales existentes na superfície. A adesão de partículas na superfície das membranas resulta no que observamos como géis amorfos. É surpreendente constatar que a amostra de membrana descartada “A” apresentava pouquíssima incrustação, em comparação às membranas “B” e “C”.

Nas mesmas condições anteriores de análise, a Figura 4.2.2.6 mostra as micrografias MEV da superfície de amostras que receberam o tratamento químico por imersão com cada um dos quatro agentes avaliados.

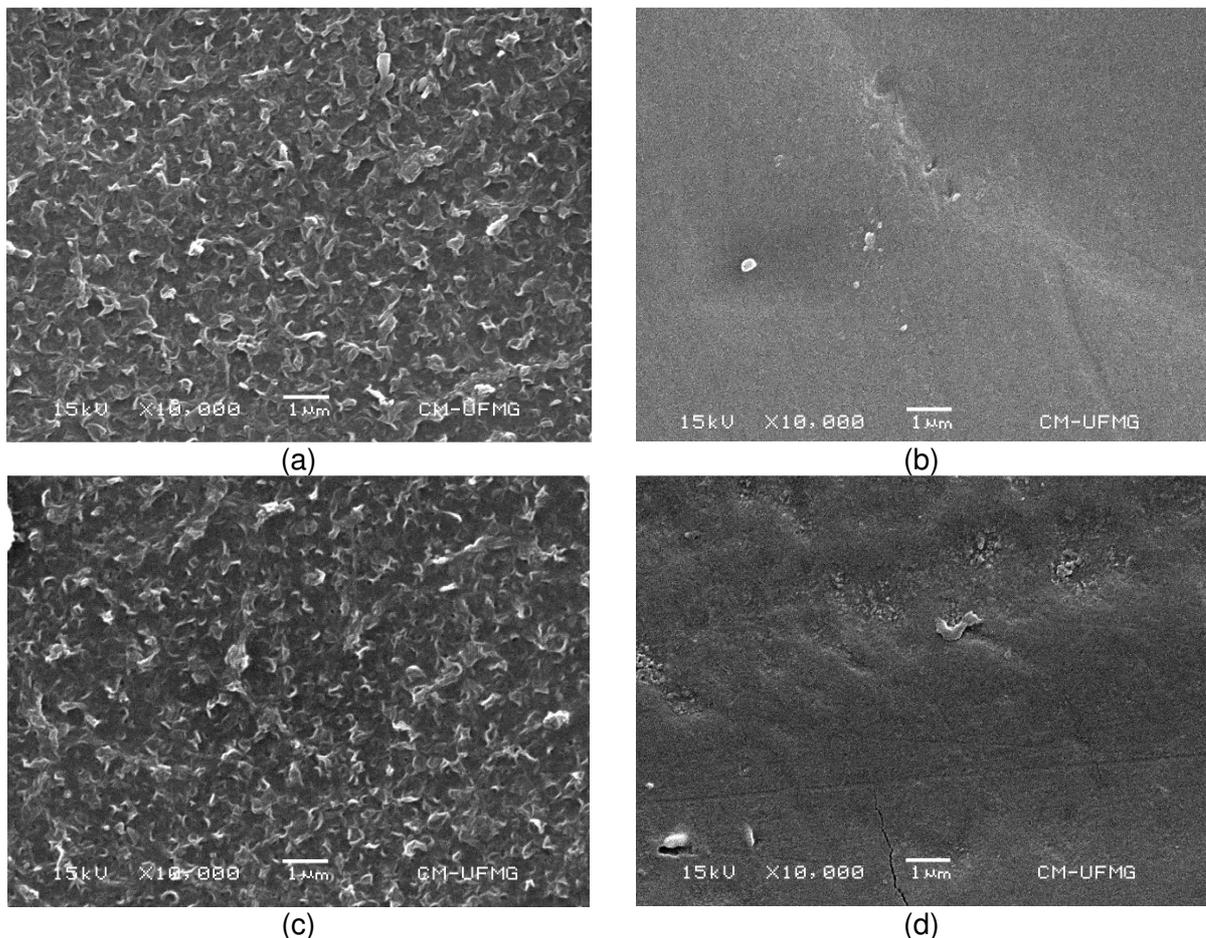


Figura 4.2.2.6 - Micrografias MEV da superfície de amostras de membranas “A” com ampliação de 10.000X após tratamentos em imersão: NaOH (a), NaClO (b), H₂O₂ (c) e KMnO₄ com passo adicional de limpeza ácida (d).

A Figura 4.2.2.6 revela que as amostras de membranas que receberam tratamento oxidativo com NaClO (b) e KMnO₄ (d) nas condições selecionadas apresentaram um estado de superfície bastante distinto das anteriores, caracterizadas pela supressão de contrastes entre regiões claras e escuras, o que indica mudanças topográficas. Essas mudanças podem ser atribuídas à degradação da camada superficial de poliamida aromática. Para as amostras tratadas com NaOH (a) e H₂O₂ (c), não foram observadas mudanças expressivas no padrão de “cumes e vales”.

Micrografias adicionais da superfície das membranas oxidadas com NaClO e com KMnO₄ foram produzidas com ampliações de 100.000 e 200.000 vezes. Nem mesmo nessas elevadas ampliações foi possível visualizar poros nas superfícies das membranas. Assim, considera-se a existência de microporos distribuídos de modo aleatório e, principalmente, incorporados dentro da estrutura do polímero. Isso explica a razão pela qual os poros não podem ser,

necessariamente, observados microscopicamente, conforme sugerem Levitsky e colaboradores (2011), que estudaram a incrustação, a limpeza oxidante e a porosidade de membranas poliméricas de UF.

A Figura 4.2.2.7 apresenta micrografias MEV em seção transversal de uma amostra de membrana descartada “A” (após limpeza química e reumedecimento), em quatro ampliações distintas.

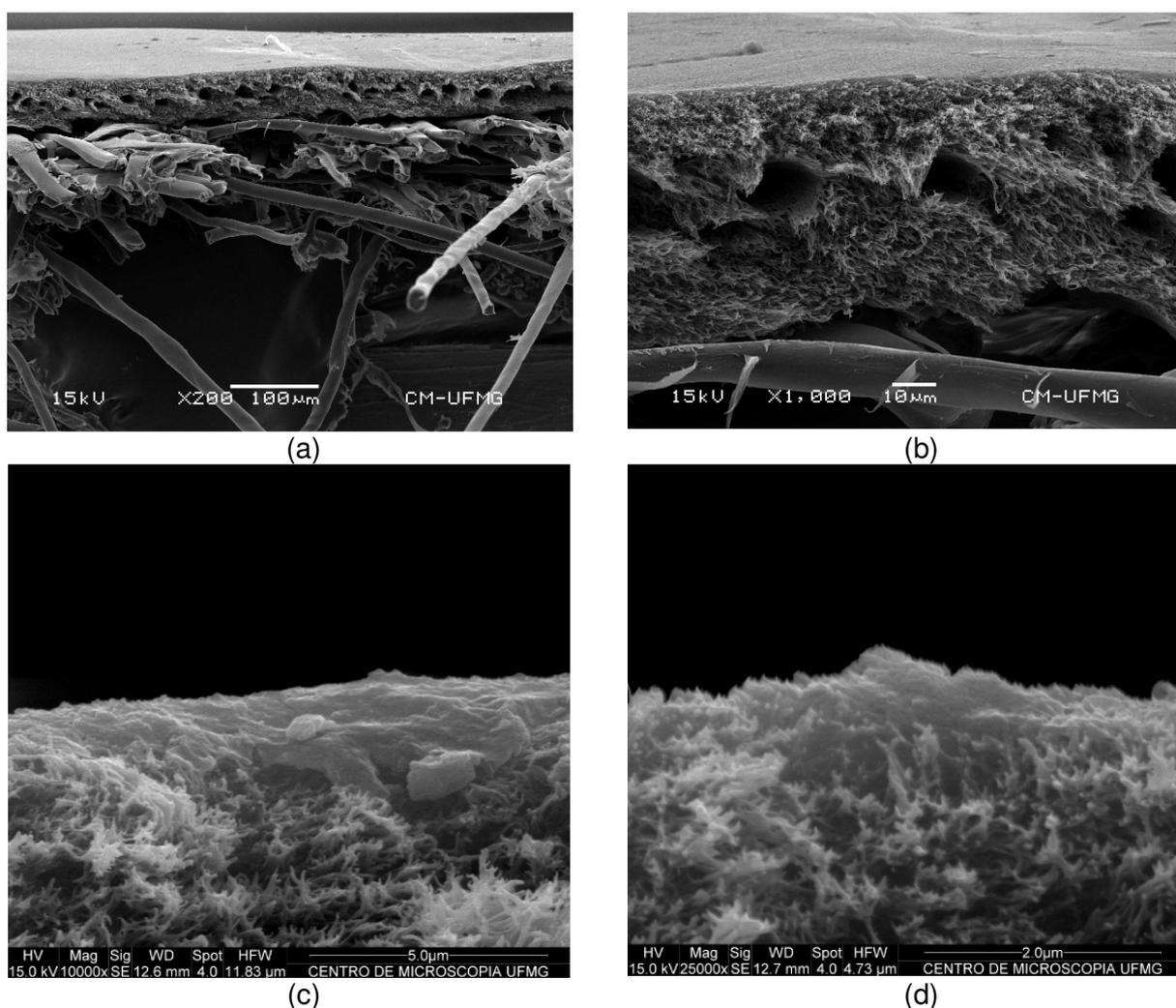


Figura 4.2.2.7 - Micrografias MEV em seção transversal de uma amostra de membrana “A” limpa com ampliações de: 200X (a), 1.000X (b), 10.000X (c) e 25.000X (d).

A camada densa de poliamida aromática em seção transversal no MEV não é facilmente distinguível da subcamada de polissulfona, tendo exigido ampliações elevadas a 25.000 vezes. Nas micrografias em seção transversal inteira (a) e (b), em sua parte inferior, observou-se a base de PET, bastante visível, de aspecto mais fibroso. As micrografias em aproximação (c) e

(d), em seção transversal superior, possibilitaram identificar uma camada extremamente fina, de aparência mais rugosa, reconhecida como a camada de poliamida aromática. Também é possível observar a sua interface com a camada de polissulfona, de aparência mais esponjosa, logo abaixo. A estrutura da camada de poliamida aromática, com espessura não uniforme, parece iniciar logo acima da camada de polissulfona, na região em que, provavelmente, ocorreu a reação interfacial durante a fabricação. Pode-se verificar macrovazios e poros, aparentemente, interconectados (MI *et al.*, 2006; AKIN, TEMELLI, 2011). A Figura 4.2.2.8 mostra micrografias MEV em seção transversal superior, em duas ampliações distintas, de amostras de membrana “A” após tratamento oxidativo com NaClO e após tratamento oxidativo com KMnO₄.

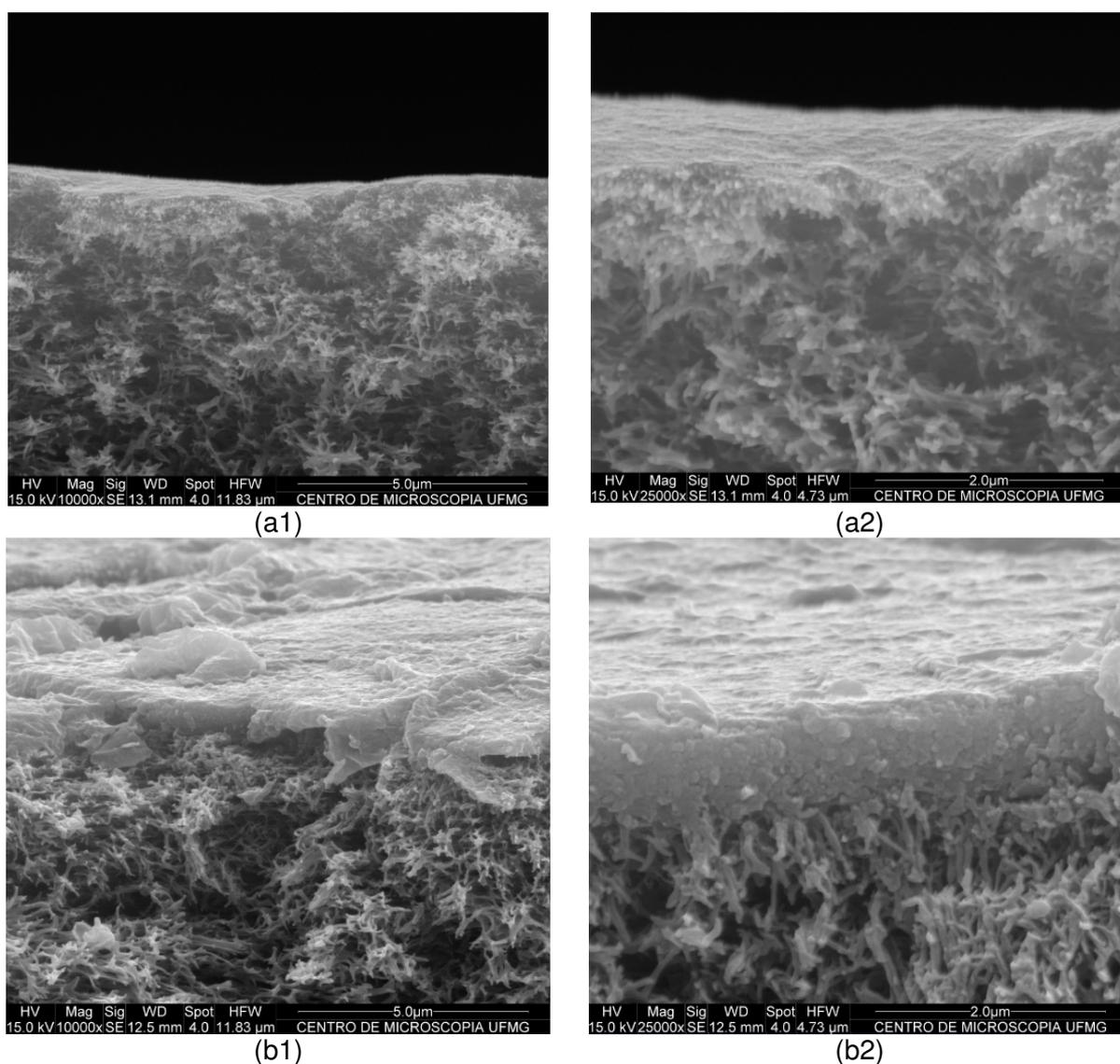


Figura 4.2.2.8 - Micrografias MEV em seção transversal superior de amostras de membrana “A” com ampliações de 10.000X e 25.000X: após oxidação com NaClO (a) e após oxidação com KMnO₄ e passo adicional de limpeza ácida (b).

Na Figura 4.2.2.8, as micrografias MEV de seção transversal superior revelam a perda da integridade das amostras e a degradação da camada seletiva é perceptível ao comparar a micrografia original (Figura 4.2.2.7). Em (b1) e (b2) a morfologia geral é semelhante às membranas novas, contudo, a camada superior de poliamida apresenta-se deformada e aparenta um aspecto menos denso, tal como em estado de decomposição. Já as micrografias (a1) e (a2) revelaram uma notável transformação na morfologia. A camada fina de poliamida parece não presente na micrografia e, no lugar dela, observa-se apenas uma camada de aspecto esponjoso, ou seja, a camada de polissulfona porosa. Assim, a caracterização por MEV contribuiu para comprovar a danificação e a remoção da camada densa de poliamida aromática, causada pelos agentes oxidantes, conforme objetivo do presente estudo. Isso explica as grandes mudanças nas propriedades seletivas das membranas após os tratamentos oxidativos selecionados.

4.2.3 Análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As análises de EDX permitem obter informações sobre as variações de química elementar das amostras das membranas. A Figura 4.2.3.1 mostra o espectro EDX de uma amostra de membrana nova e de uma amostra de membrana descartada “A”. Por meio desses espectros, temos uma análise de natureza geral de superfícies, realizadas em área aleatória das amostras de membranas.

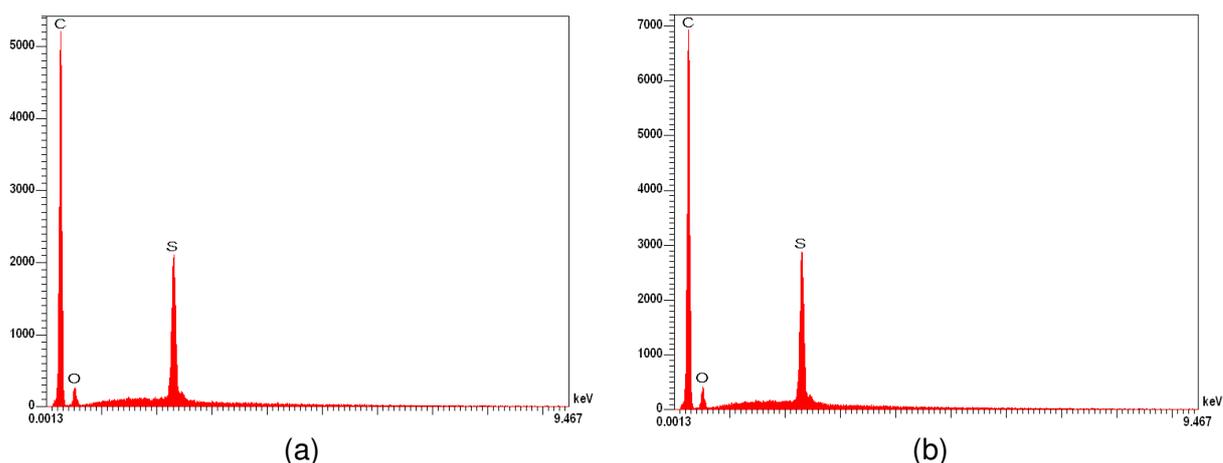


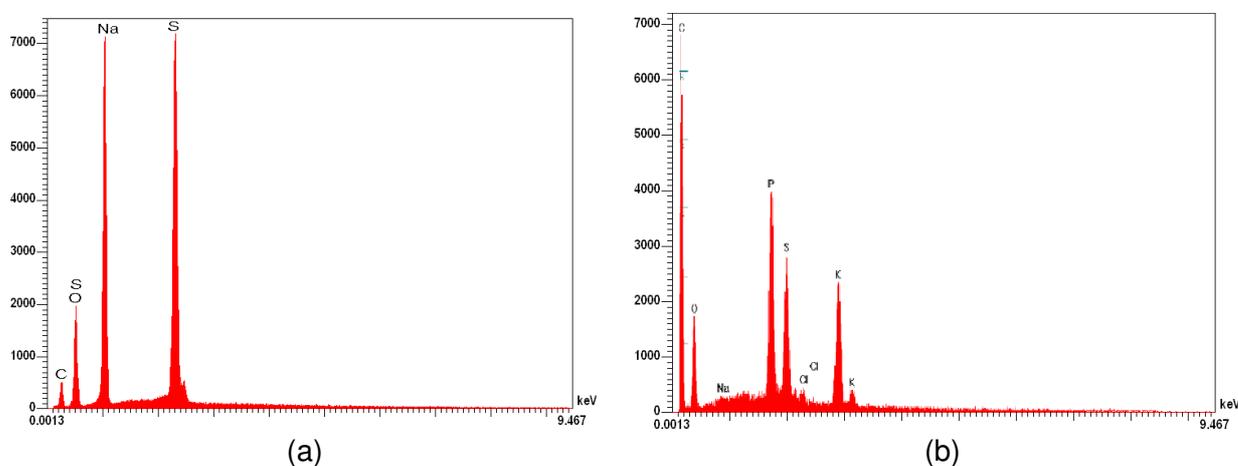
Figura 4.2.3.1 – Espectros EDX com análise química elementar qualitativa de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” (b).

Na Figura 4.2.3.1, observa-se que os espectros (a) e (b) são idênticos, mostrando que, sob um aspecto geral, as propriedades químicas das amostras são as mesmas. As intensidades dos picos correspondem, de modo qualitativo, aos elementos que compõem a membrana polimérica, principalmente constituída de carbono (C) e oxigênio (O). O elemento nitrogênio (N), que existe na estrutura da camada de poliamida aromática, não é possível de ser identificado nesse tipo de análise de EDX, pois seu pico se confunde com o pico do elemento C. A química exata da membrana BW30 não é relatada pelo fabricante, mas segundo Tang, Kwon e Leckie (2009 a), a análise por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) mostrou um elevado conteúdo de oxigênio (29%) e um conteúdo reduzido de nitrogênio (apenas 3%).

O pico do elemento enxofre (S), que se destaca na Figura 4.2.3.1, refere-se à estrutura da camada de suporte da membrana, em polissulfona. Isto é compreensível, uma vez que a profundidade de penetração do feixe de elétrons é superior à espessura da camada superficial de poliamida.

Como era de se esperar, esse mesmo espectro se repetiu para as análises de EDX de áreas mais gerais das amostras de membranas que receberam pré-tratamento de reumedecimento com imersão em etanol e etanol-água, razão pela não são apresentados em repetição.

Na sequência, foram gerados espectros de EDX para áreas menores das amostras de membranas, as quais houve interesse de detalhamento da análise. A Figura 4.2.3.2 apresenta espectros referentes a essas áreas menores, pois foram visualizadas partículas claras na superfície das amostras, que poderiam ser incrustações. O EDX auxilia a identificar contaminantes químicos, tais como deposições de sais inorgânicos.



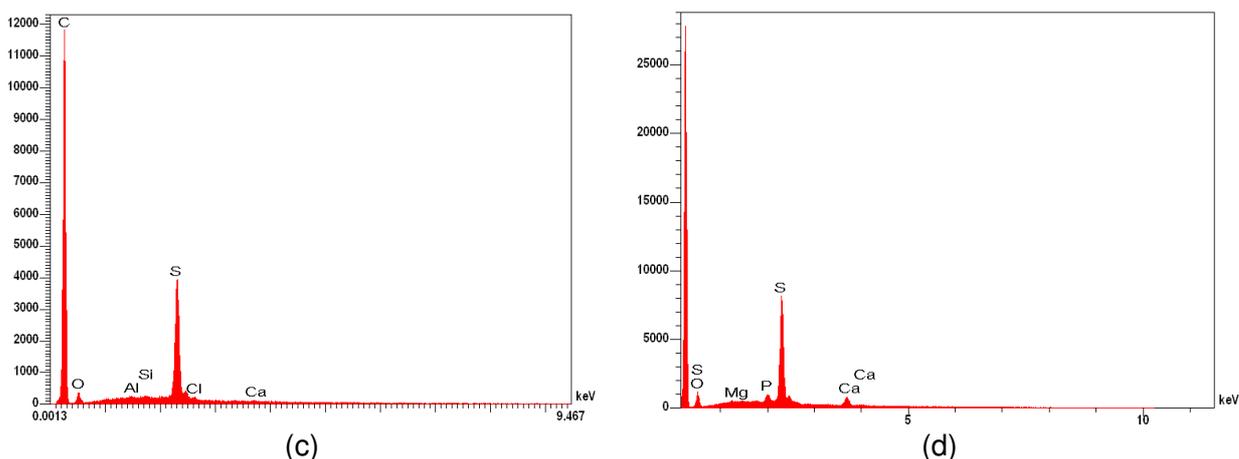


Figura 4.2.3.2– Espectros EDX com análise química elemental qualitativa das amostras de membranas de OI: descartada “A” (a), reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (b), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (c) e etanol por 5 min (d).

Por meio da análise direcionada a áreas menores, conforme espectros apresentados na Figura 4.2.3.2, constatou-se que os picos referentes aos elementos característicos dos polímeros (C, O e S) continuaram presentes, podendo-se sobressair outros elementos, tal como o sódio (Na), verificado no caso da membrana descartada (a). Foram ainda analisadas outras áreas específicas de interesse das demais amostras que receberam pré-tratamento de reumedecimento (b), (c) e (d). Em (c) e (d) ficaram evidenciadas a composição química da membrana de poliamida aromática, acrescida de outros elementos. Todos os elementos identificados (alumínio, silício, cálcio, potássio, magnésio e fósforo, respectivamente Al, Si, Ca, K, Mg e P) certamente são decorrentes do uso anterior das membranas no processo de tratamento de água, com pré-tratamento biológico e possível uso de coagulantes químicos.

Em síntese, os resultados se repetiram de modo similar. Considerando que o pré-tratamento das amostras de membrana com etanol e mistura 50% (v/v) etanol-água teve o objetivo de promover seu reumedecimento, e que essas amostras não passaram por nenhuma etapa de limpeza química, era esperado que as principais deposições continuassem presentes.

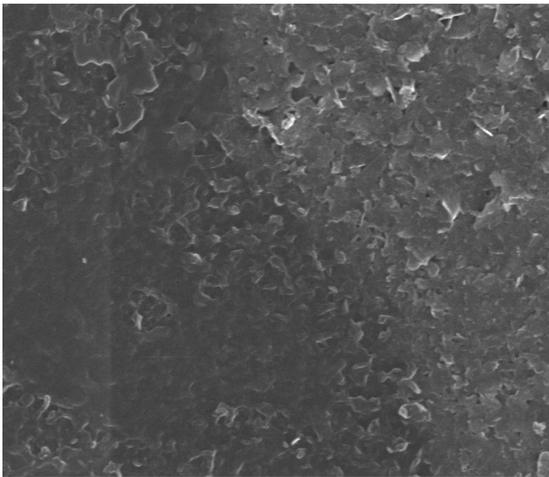
Os espectros EDX que foram obtidos para as amostras de membranas descartadas “B” e “C”, apresentaram as mesmas características dos espectros apresentados na Figura 4.2.3.2, razão pela qual não são apresentados. Embora as análises por MEV tenham indicado que as superfícies das membranas “B” e “C” estavam com mais incrustação que a membrana “A”, não foram identificados picos de outros elementos químicos, ao contrário do esperado. É

importante registrar que o equipamento EDX acoplado ao MEV não é sensível para situações de contaminantes de tamanho muito pequeno ($< 1 \mu\text{m}$).

Em relação à análise EDX das amostras que receberam tratamentos oxidativos com NaClO e KMnO_4 , conforme esperado, não foram observadas mudanças nos espectros, com indicação dos picos de C, O e S, tipicamente presentes na estrutura das membranas poliméricas.

Como um aprofundamento das análises, a partir dos recursos do sistema EDX acoplado ao MEV, uma área de cada amostra de membrana foi escaneada para gerar um mapa químico (composicional), com o propósito de conhecer o conjunto de elementos presentes. Portanto, esse mapa é capaz de representar a distribuição de cada elemento, separadamente, em determinada área selecionada. Nesse tipo de análise, elementos com presença igual ou menor a 0,5% na área escaneada não podem ser identificados.

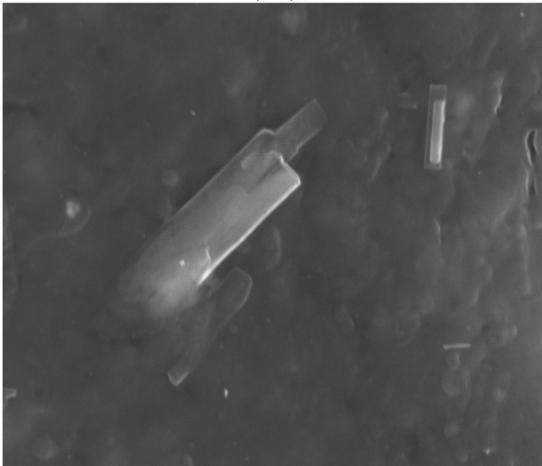
Os mapas químicos possibilitam uma ampla identificação de contaminantes presentes, bem como suas distribuições sobre as áreas selecionadas. A Figura 4.2.3.3 mostra as imagens geradas para as três amostras de membranas descartadas, tal como recebidas, bem como para a membrana “A” após limpeza química e após tratamento oxidativo com NaClO, com respectivos mapas químicos obtidos pela sobreposição de cinco escaneamentos consecutivos da área exposta ao feixe de elétrons.



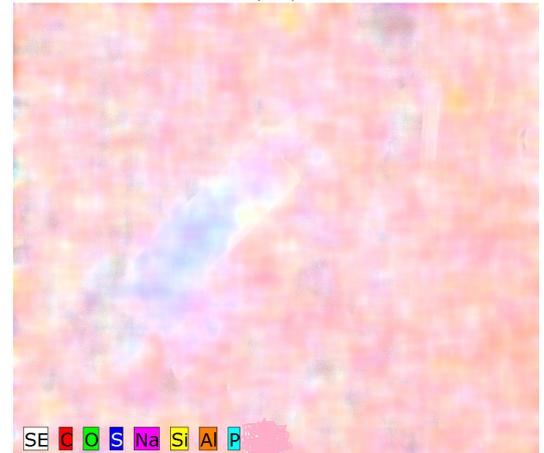
(a1)



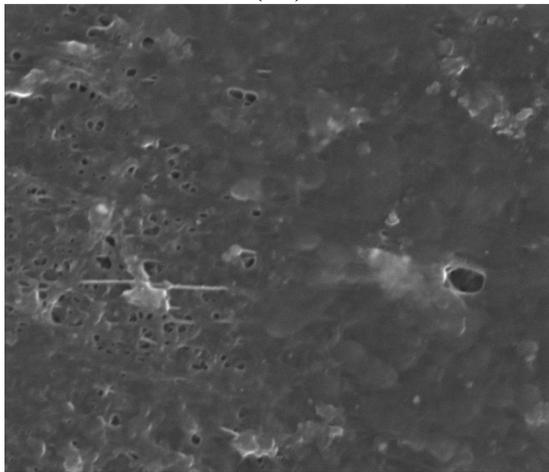
(a2)



(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

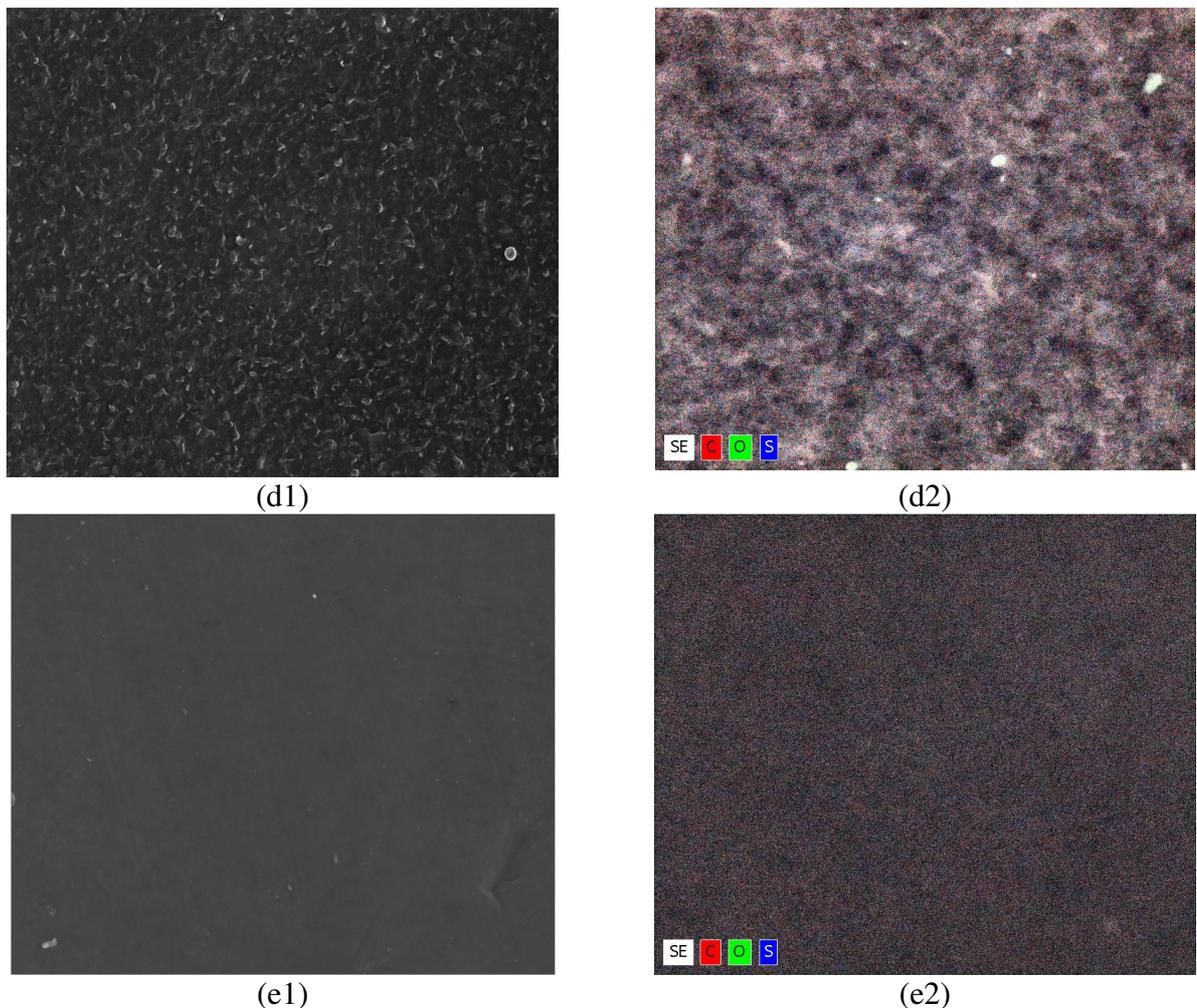


Figura 4.2.3.3 – Micrografias MEV (ampliação de 10.000X) e mapas químicos obtidos com o sistema de análise EDX mostrando a distribuição dos elementos químicos, representados por pontos e manchas coloridas, sendo: membrana “A” (a), membrana “B” (b), membrana “C” (c), membrana “A” após limpeza química (d) e membrana “A” após tratamento oxidativo com NaClO (e).

Conforme observado na Figura 4.2.3.3, elementos como silício, sódio, alumínio e fósforo foram mapeados nas três membranas descartadas. O resultado mais surpreendente foi a indicação de chumbo nas amostras “A” e “C”. Na região central da figura (b1), destacam-se duas estruturas aparentemente cristalinas. A intensidade das cores selecionadas para os elementos Na, O e S, sobrepostas na região da estrutura maior (b2), sugerem a presença de sulfato de sódio, enquanto a sobreposição de Al, Si e O na região do corpo menor (b2) sugere o silicato de alumínio. Na imagem c1, pode ser visualizada uma mancha escura à esquerda, na qual as cores mais intensas no mapa químico também são Al, Si e O (c2), assim confirmando a suspeita de incrustação de alumínio por parte da empresa parceira que cedeu a membrana descartada. Já no caso da membrana “A”, que se mostrou a menos incrustada entre as três, no mapa químico (a2), os elementos parecem distribuídos de modo mais espalhado.

Nos casos da membrana “A”, tanto após a limpeza química, como após o tratamento oxidativo com NaClO, os mapas químicos indicam apenas os elementos C, O e S, característicos do próprio material polimérico, conforme esperado.

4.2.4 Análises por Microscopia de Força Atômica (AFM)

De modo complementar às análises de morfologia por MEV, a AFM foi utilizada para caracterizar a topografia das amostras de membranas e determinar as rugosidades superficiais, antes e após os tratamentos avaliados. As imagens AFM mostram regiões claras, que identificam os cumes, e as regiões escuras que indicam as depressões ou vales. A Figura 4.2.4.1 apresenta as imagens AFM topográficas 2D e 3D, obtidas em modo de contato intermitente, sendo a área digitalizada de $5 \times 5 \mu\text{m}$, em posições aleatórias de uma amostra da membrana nova e de uma amostra da membrana descartada “A”.

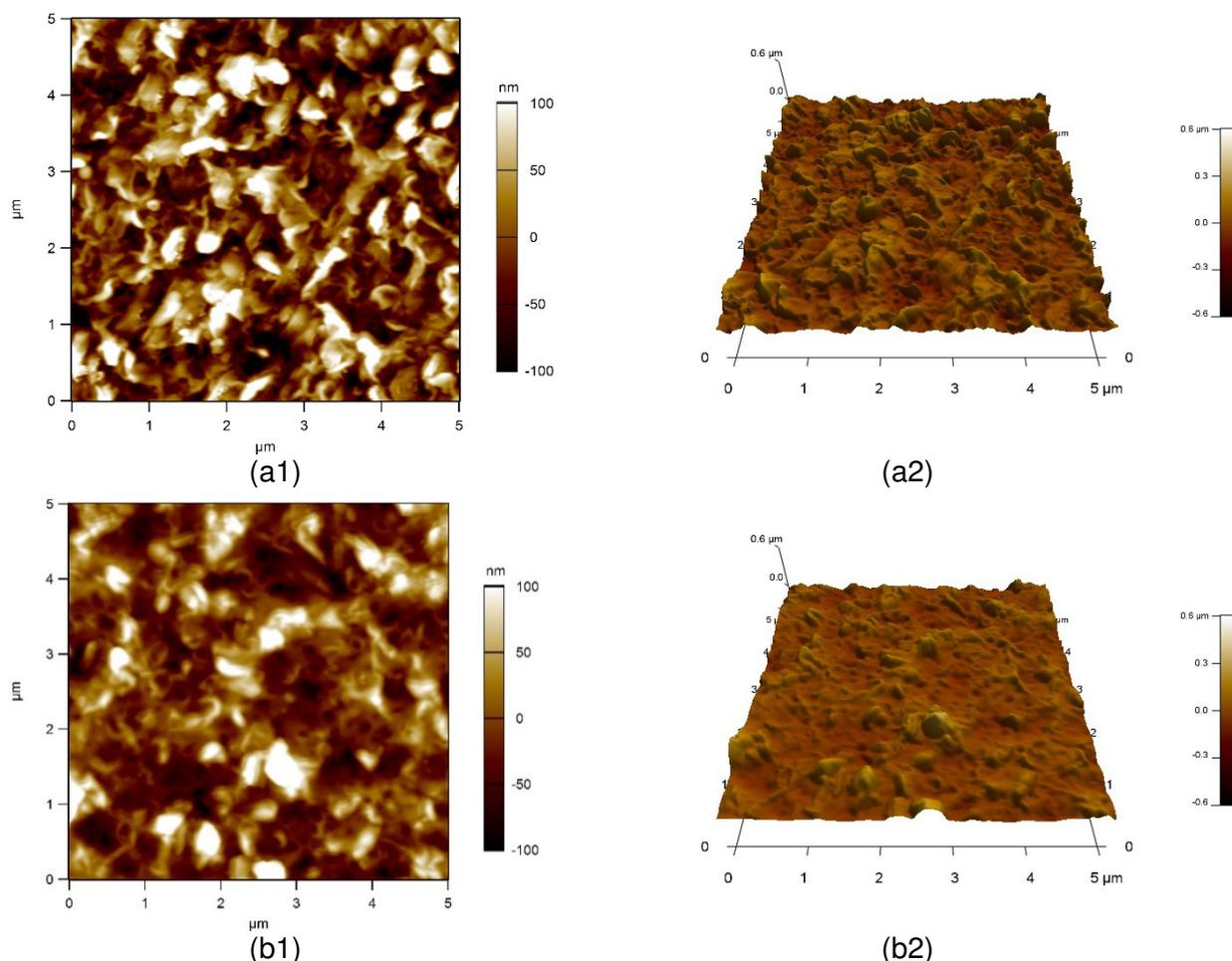
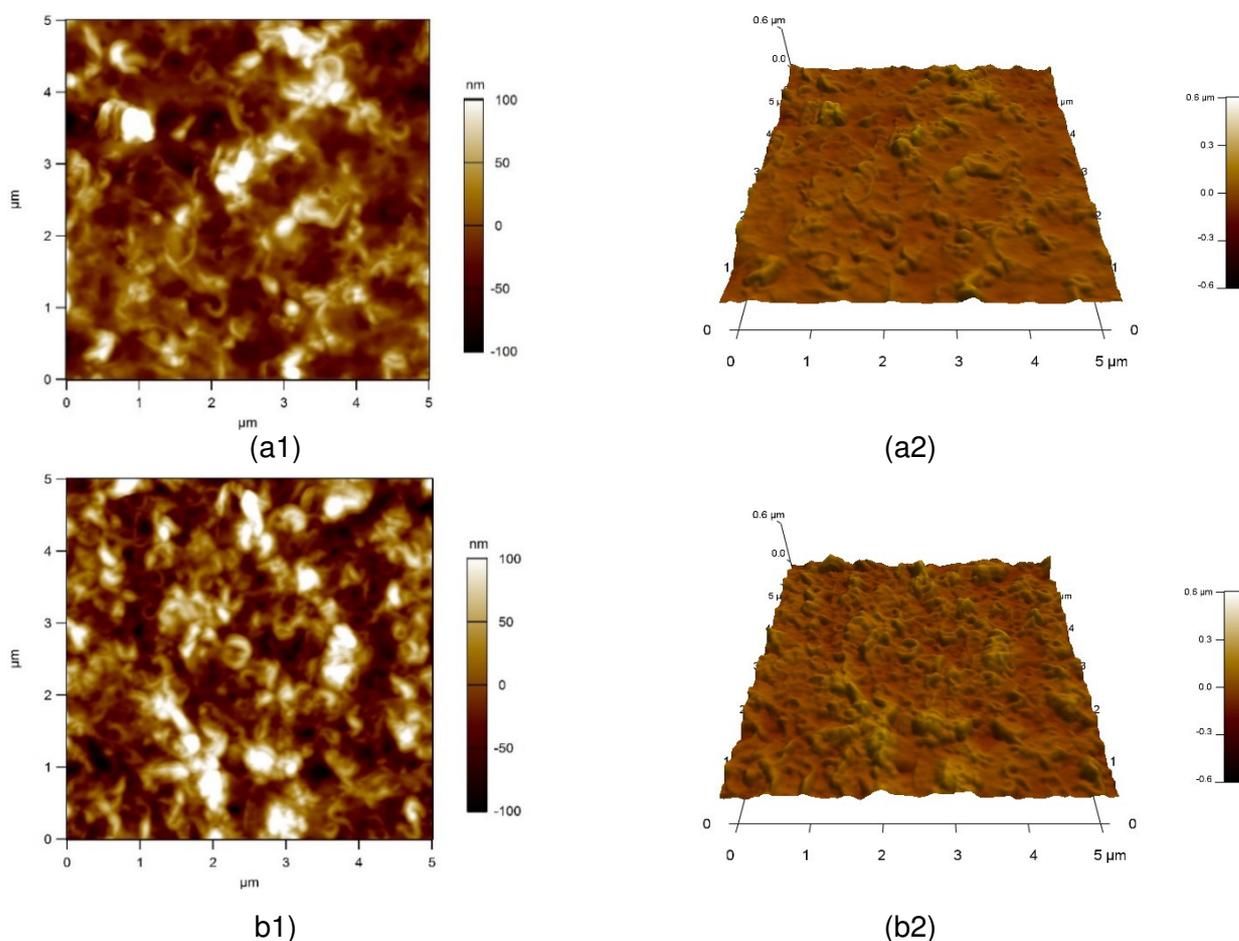


Figura 4.2.4.1 - Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” (b).

A partir das imagens da Figura 4.2.4.1, podem ser observadas a morfologia da superfície e a rugosidade das amostras, sendo a superfície formada por manchas irregulares no substrato polimérico relativamente áspero com depressões ou vales (áreas mais escuras), separadas por saliências ou cumes (áreas mais claras). As imagens da membrana nova (a) apresentaram uma estrutura típica de membranas CFF de OI de poliamida aromática, semelhante ao analisado pelo MEV, na qual a camada seletiva é formada sobre a camada de polissulfona no processo de fabricação via polimerização interfacial (TANG, KWON, LECKIE, 2009 b; MOHAMEDOU *et al.*, 2010; ZHAI *et al.*, 2011; DONOSE *et al.*, 2013). A membrana aparece com características de morfologia e distribuição homogênea de rugosidade. A imagem da amostra de membrana descartada (b) mostrou um padrão parecido à amostra (a), porém com uma topografia mais suave, entendendo-se menor rugosidade e distribuição desigualmente distribuída, o que revela modificação na topografia da superfície, provavelmente atribuída à presença de incrustações. A Figura 4.2.4.2 apresenta as imagens AFM topográficas 2D e 3D, obtidas nas mesmas condições anteriores, para amostras de membrana descartada “A” que receberam pré-tratamento de reumedecimento em três diferentes condições.



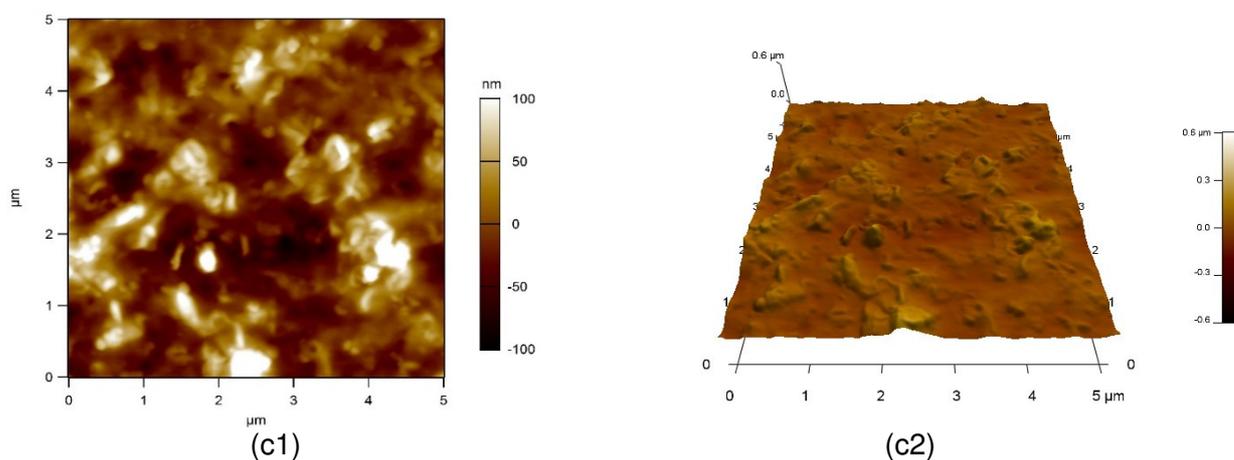
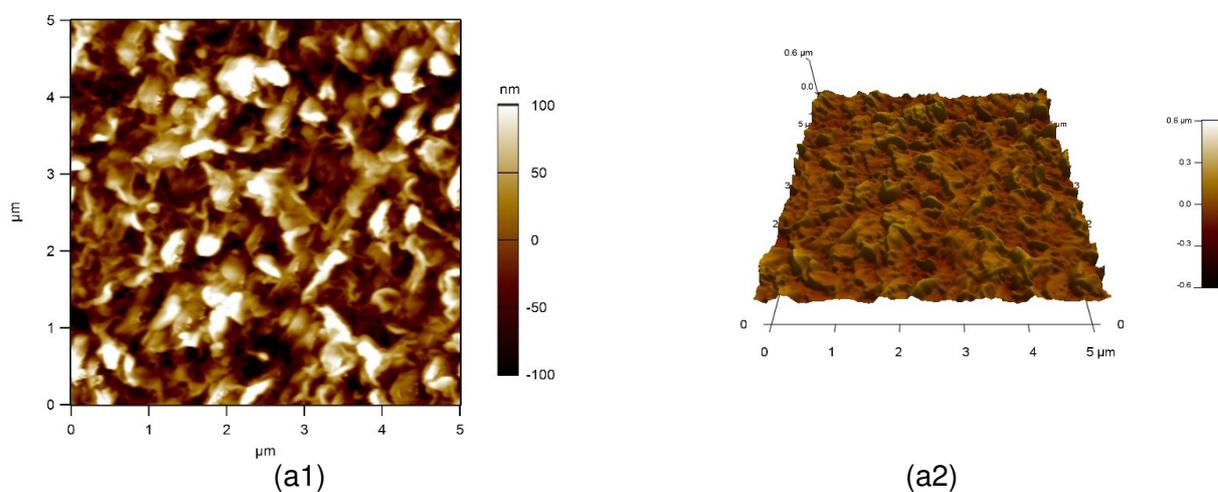


Figura 4.2.4.2 - Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI descartada “A” após reumedecimento: mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 h (a), mistura 50% (v/v) etanol-água por 15 min (b) e etanol por 5 min (c).

Pela Figura 4.2.4.2, todas as imagens mostraram aspectos morfológicos que seguem o mesmo padrão entre si. Além de ocasionais "manchas claras", que poderiam ser pequenas manchas do material polimérico, mas poderiam ser partículas de poeira (em ambos os casos eles, certamente, não têm efeito sobre o desempenho da membrana), as morfologias das superfícies (a1), (b1) e (c1) permaneceram praticamente idênticas à amostra de membrana descartada apresentada na Figura 4.2.4.1. Pelas imagens topográficas 3D, pode-se perceber nessa série de análises AFM que a superfície das amostras (a2), (b2) e (c2) apresentam uma rugosidade ligeiramente menor que à membrana nova, mostrada na Figura 4.2.3.1, sendo as imagens (a2) e (c2) praticamente idênticas às imagens da membrana descartada.

Nas mesmas condições anteriores, a Figura 4.2.4.3 apresenta a comparação das imagens AFM topográficas 2D e 3D para a amostra de membrana nova e amostra descartada “A” após receber limpeza química.



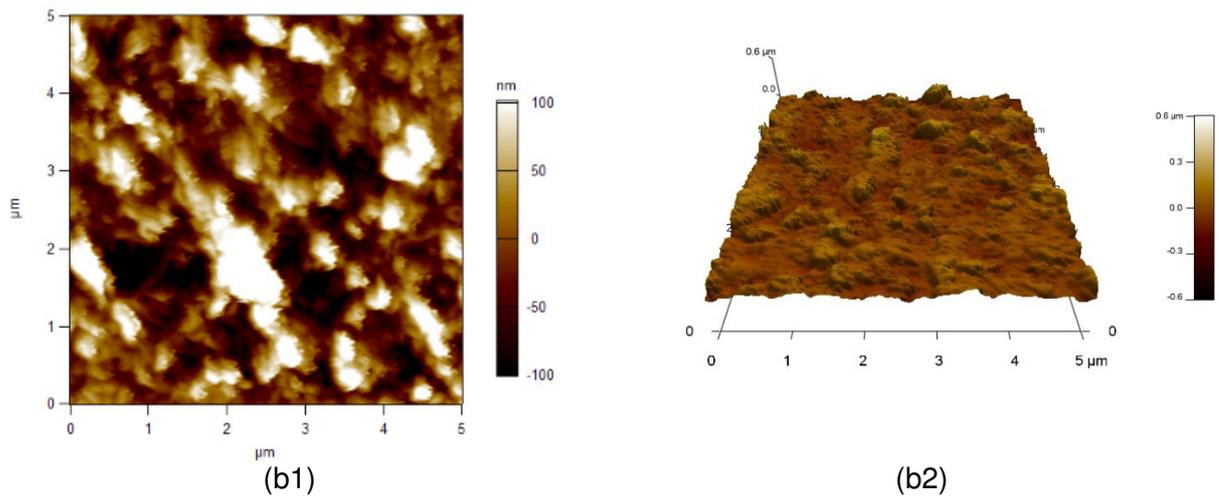
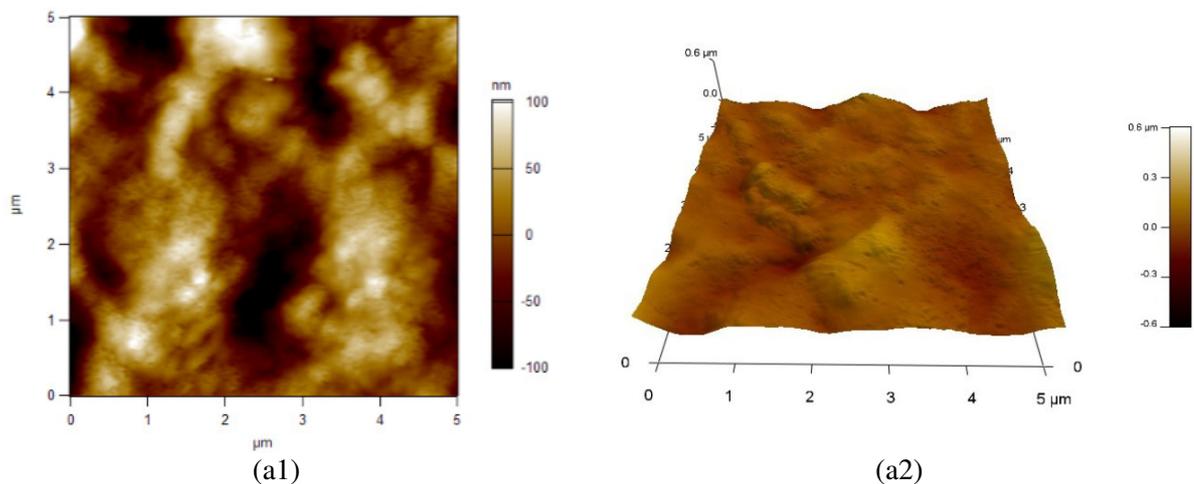


Figura 4.2.4.3 - Imagens AFM topográficas de amostras de membranas de OI: nova (a) e descartada “A” após limpeza química (b).

Apesar da semelhança entre as imagens na Figura 4.2.4.3, que indica a remoção das incrustações da membrana (b) devido à limpeza química, pode-se perceber que a morfologia da membrana nova apresenta topografias com rugosidade um pouco mais destacada.

A Figura 4.2.4.4 mostra imagens AFM topográficas 2D e 3D das membranas descartadas “B” e “C”, tal como recebidas da empresa parceira.



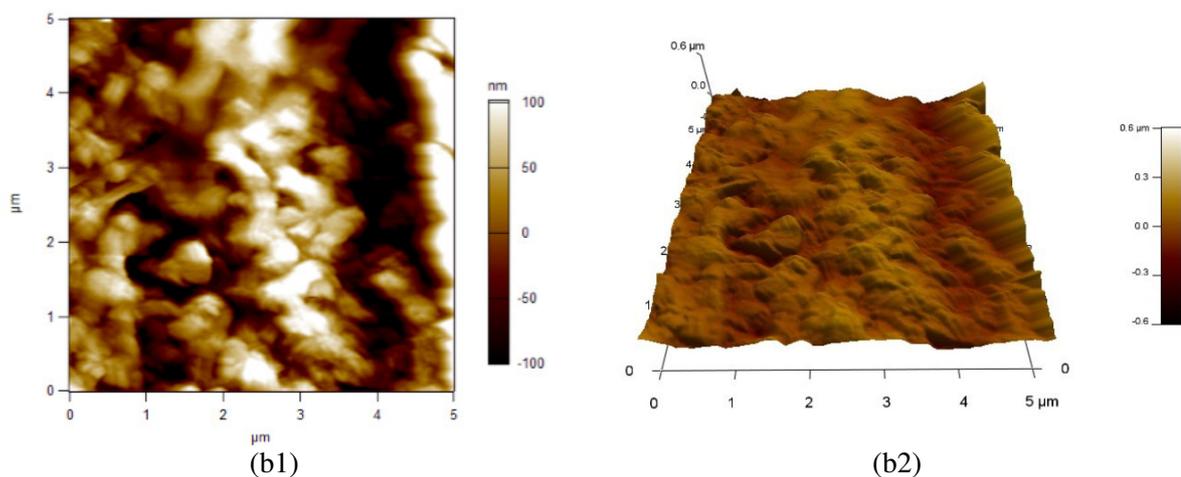
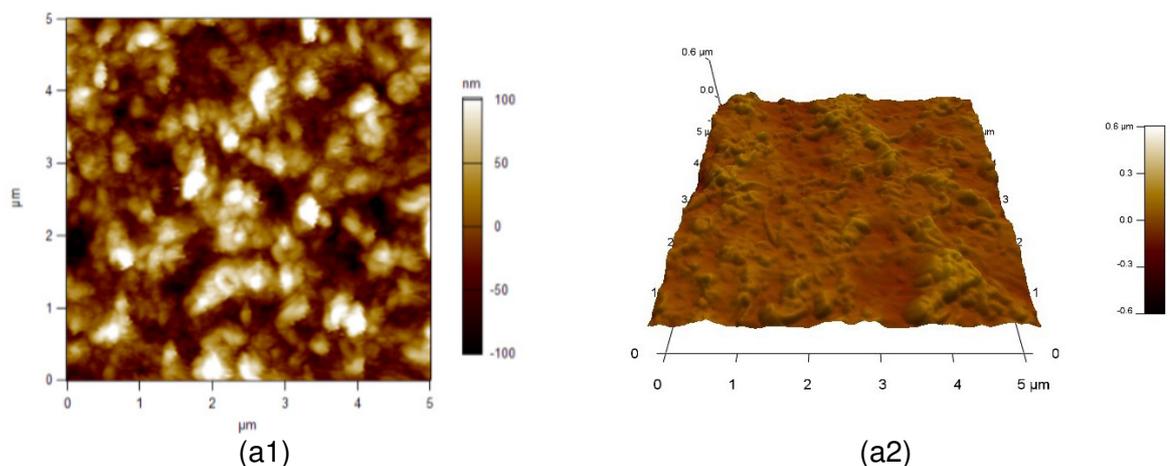


Figura 4.2.4.4 - Imagens AFM topográficas de amostras de membranas: descartada “B” (a) e descartada “C” (b).

Na Figura 4.2.4.4, a imagem da amostra de membrana descartada “C” (b) mostrou um padrão parecido à amostra da membrana descartada “A” da Figura 4.2.4.3, porém com uma topografia mais suave, entendendo-se menor rugosidade e distribuição desigualmente distribuída, o que revela modificação na topografia da superfície. Por outro lado, principalmente por meio das imagens topográficas 3D, pode-se perceber nessa série de análises AFM que a superfície da membrana “B” (a) apresentou uma superfície com aparência mais lisa em relação a todas as amostras anteriores, na qual se destacam ondulações. Isso sugere que os vales mais profundos foram fortemente preenchidos pela deposição de partículas.

Para as amostras da membrana “A” que receberam tratamentos em imersão com os quatro agentes químicos avaliados, a Figura 4.2.4.5 apresenta as imagens AFM topográficas 2D e 3D obtidas nas mesmas condições de análises anteriores.



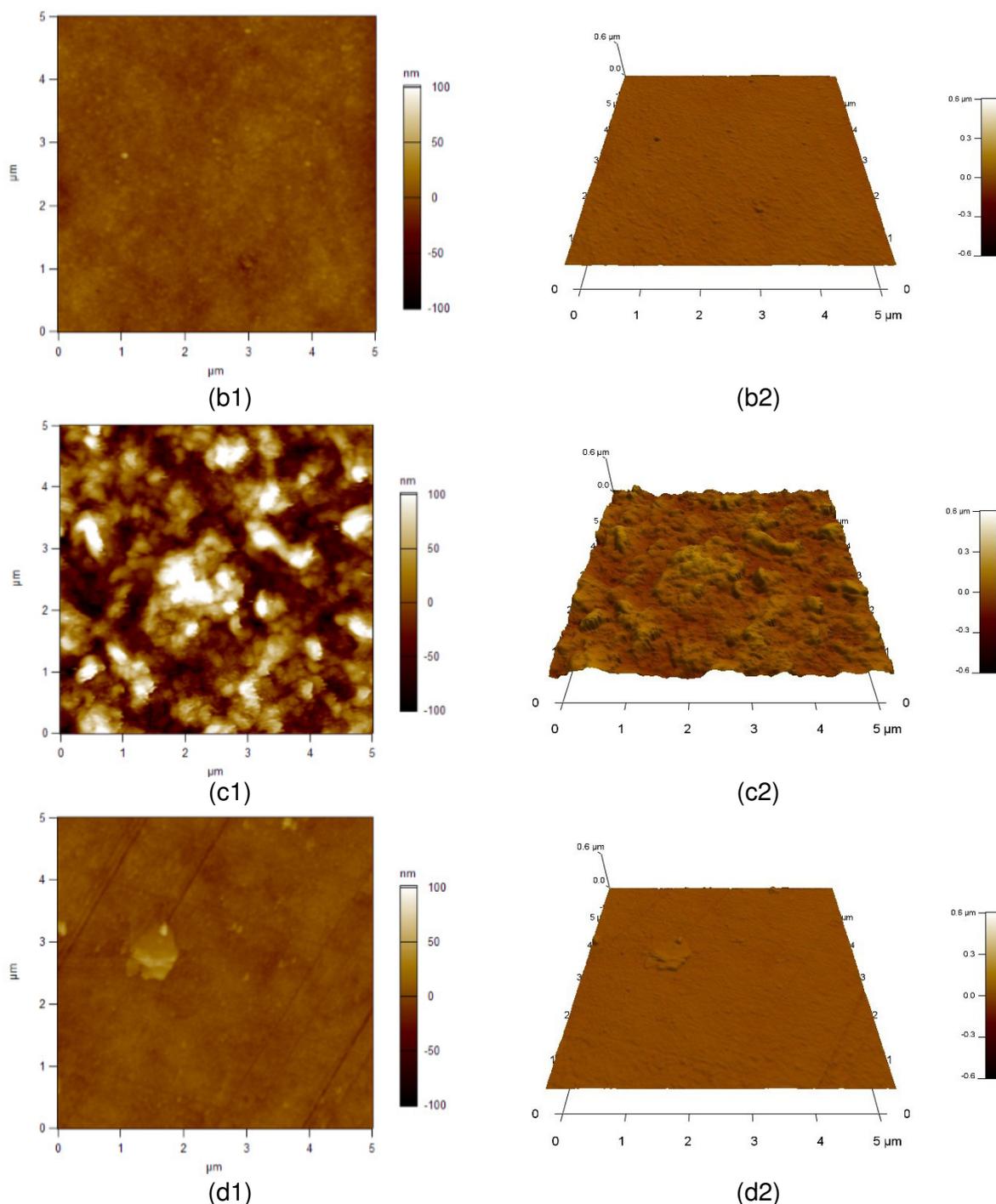


Figura 4.2.4.5 - Imagens AFM topográficas de amostras de membrana “A” após tratamentos em imersão: NaOH (a), NaClO (b), H₂O₂ (c) e KMnO₄ com passo adicional de limpeza ácida (d).

As imagens das amostras (a) e (c) mostraram um padrão parecido às anteriores, indicando que os tratamentos com NaOH e H₂O₂ não causaram modificações expressivas na superfície das membranas. Ao mesmo tempo, as imagens topográficas (b) e (d) revelaram superfícies marcadamente lisas. Isso comprova que a topografia das membranas foi modificada após os

tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄, caracterizando a perda de integridade das membranas, conforme objetivo do presente estudo. Na imagem (d) observou-se uma mancha mais clara, que pode ser atribuída à presença de MnO₂, admitindo que sua remoção não foi total após a limpeza com ácido cítrico.

Esses resultados são evidências objetivas de que a camada de poliamida aromática foi degradada e removida em algum grau da superfície da membrana de OI após as oxidações com NaClO e com KMnO₄, nas condições selecionadas.

Todos os resultados obtidos por AFM foram considerados consistentes com a morfologia da superfície a partir das análises de MEV, cujos resultados foram apresentados na seção 4.2.3.

Com base nos recursos da AFM, a partir de áreas aleatórias (25 μm²) das amostras, os resultados da magnitude do principal parâmetro de rugosidade superficial (rugosidade média quadrática - RMS) da análise estatística obtida pela média de valores em triplicata e respectivos DP foram reunidos na Tabela 4.2.4.1.

Tabela 4.2.4.1 – Rugosidade superficial RMS média das amostras de membranas antes e após os diferentes tratamentos

Amostra de membrana	RMS (ηm)	DP (ηm)
Nova	54,2	2,4
Descartada A	46,2	3,8
Descartada “A” após reumedecimento etanol-água 50% (v/v) por 15 h	36,9	1,9
Descartada “A” após reumedecimento etanol-água 50% (v/v) por 15 min	44,0	2,0
Descartada “A” após reumedecimento etanol por 5 min	37,0	1,4
Descartada “A” após limpeza química e reumedecimento	56,6	5,1
Descartada “B”	44,8	2,0
Descartada “C”	62,6	1,7
Após tratamento membrana “A” com NaOH (pH 12) imersão 300.000 ppm·h	44,0	1,6
Após tratamento membrana “A” com NaClO (pH 11) imersão 300.000 ppm·h	6,13	0,86
Após tratamento membrana “A” com H ₂ O ₂ (pH 3,5) recirculação 1 h (pressão 10 bar)	43,4	0,63
Após tratamento membrana “A” com KMnO ₄ (pH 4) imersão 300.000 ppm·h *	5,66	0,33

Notas:

Número de medições n = 3.

* após passo adicional de limpeza com ácido cítrico.

Conforme Tabela 4.2.4.1, a rugosidade RMS média da superfície nova para as áreas analisadas apresentou a mesma medida que a amostra de membrana que recebeu limpeza química. Apesar do DP mais elevado dessa última, o valor sugere a eficiência de remoção de

incrustantes. Norberg e colaboradores (2007), que caracterizaram as propriedades de diversas membranas comerciais de NF e de OI, reportaram a rugosidade RMS da membrana BW30 nova obtida por AFM em 65,0 ηm . Tang, Kwon e Leckie (2009 b) reportaram a RMS da membrana BW30 nova em $68,3 \pm 12,5 \eta\text{m}$, enquanto Zhou e colaboradores (2014) indicaram 55,0 ηm e Nikkola (2014) reportou $57 \pm 0,5 \eta\text{m}$ nas mesmas condições. Portanto, as medidas de RMS obtidas no presente estudo estão condizentes ao reportado na literatura.

Ao mesmo tempo, uma das principais limitações da AFM é a área relativamente pequena que pode ser digitalizada em qualquer dado momento. Tal verificação limitada em tamanho faz com que seja desafiante determinar a imagem como representativa da superfície geral da amostra (KOYUNCU *et al.*, 2006).

No caso das amostras de membranas que receberam apenas pré-tratamento de reumedecimento em diferentes condições, todos os valores de RMS obtidos, para as áreas de análise, foram menores que as anteriores, embora a diferença seja pequena. Não foi observada nenhuma alteração expressiva de rugosidade entre essas amostras. Devido às semelhanças de rugosidades superficiais obtidas, pode-se inferir que as diferentes condições de pré-tratamento não causaram diferenças em termos de alteração na morfologia da superfície da membrana.

O etanol, isoladamente ou em mistura com água, tem o efeito sobre as membranas CFF de poliamida aromática de promover um inchamento da matriz polimérica e homogeneização relativa da não uniformidade da superfície da membrana (KUEHNE *et al.*, 2001; GEENS, BRUGGEN, VANDECASTEELE, 2004; JEZOWSKA, SCHIPOLOWSKI, WOZNY, 2006; LOUIE, PINNAU, REINHARD, 2011). Contudo, considera-se que o processo de secagem natural das amostras de membranas, necessário ao preparo que antecede as análises de AFM, seja o fator determinante da proximidade do parâmetro de rugosidade RMS entre todas as amostras, tal como ocorrido com a membrana descartada.

As membranas descartadas “A” e “B” apresentaram média de rugosidade RMS em valores inferiores às membranas novas e limpas, conforme esperado. Curiosamente, entre todos os resultados, a amostra de membrana descartada “C” mostrou uma rugosidade superior às demais. Esse resultado pode ser atribuído a uma possível natureza rugosa do próprio material incrustante, conforme imagens obtidas pelo MEV e pelo AFM.

Nos casos das amostras que receberam tratamentos com NaOH e com H₂O₂, verificou-se médias de rugosidade RMS semelhantes às membranas incrustadas. Considerando a remoção prévia das incrustações, isso indica que ocorreu uma diminuição na rugosidade dessas amostras em relação à membrana nova após esses tratamentos, provavelmente devido a um rearranjo das cadeias de poliamida. Todavia, no conjunto de resultados de rugosidade RMS superficial, destacam-se os pequenos valores determinados para as amostras que foram oxidadas com NaClO e com KMnO₄. Essa drástica redução de rugosidade RMS, na ordem de 9 vezes, comprova a acentuada modificação na topografia dessas amostras, caracterizadas como lisas, enquanto os pequenos valores de DP indicam a uniformidade da superfície.

4.2.5 Análises de Ângulos de Contato

As Medidas de Ângulo de Contato (MAC) foram realizadas para verificar alterações de hidrofobicidade relativa nas amostras de membranas de OI descartadas após os diversos tratamentos. Usando o método da gota séssil com uma gota de água no ar, o ângulo de contato é expresso pelo símbolo θ , entre 0 e 180 graus (°), e é descrito em uma situação de equilíbrio termodinâmico entre esse sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor (VAN WAGNER *et al.*, 2010).

A literatura reporta que uma superfície é hidrofílica quando o líquido colocado em contato se espalha, resultando em um ângulo de contato menor que 90°. O ângulo de contato igual a 90° é definido como o limite entre a condição de molhabilidade e de não molhabilidade. Uma superfície hidrofóbica, ao contrário, repele o líquido, resultando em um ângulo de contato maior que 90° (SCHÄFER, FANE, WAITE, 2005; LIU *et al.*, 2009; VAN WAGNER *et al.*, 2010).

Na superfície dos sólidos existem variações microscópicas, por exemplo, rugosidade do material, porosidade, heterogeneidade da superfície, alterações e contaminações, as quais têm efeito acentuado nas propriedades de superfície. Extrand (2002) e Ghosh e colaboradores (2008) relataram que o valor do ângulo de contato sobre uma superfície rugosa na qual o ângulo de contato é inferior a 90° aumenta no caso de uma superfície lisa, mantido o mesmo material.

Ângulos de contato menores em uma membrana (hidrofilicidade) são caracterizadas pela presença de grupos ativos que têm a capacidade para formar ligações de hidrogênio com água

e assim têm molhabilidade (AL-HOBAIB *et al.*, 2015). Superfícies relativamente mais hidrofóbicas indicam que as membranas mostram menos afinidade para compostos hidrofílicos e criam uma interface que é pobre em solutos polares. Assim, segundo Tang, Kwon e Leckie (2009 b) essas membranas teriam maior seletividade em relação aos componentes polares em comparação com as membranas hidrofílicas. Ghosh e colaboradores (2008) afirmaram que, geralmente, as membranas de polímeros com graus mais elevados de reticulação tendem a ser menos hidrofílicas, devido à sua limitada capacidade de inchar e absorver água.

A Figura 4.2.5.1 apresenta as imagens capturadas e ampliadas pelo Goniômetro das gotas de água (6 μL) deionizada depositadas sobre as amostras de membranas, com indicação de resultados dos valores médios dos ângulos de contatos (θ). Os intervalos expressam os respectivos DP para 80 medidas sequenciais em cada amostra.

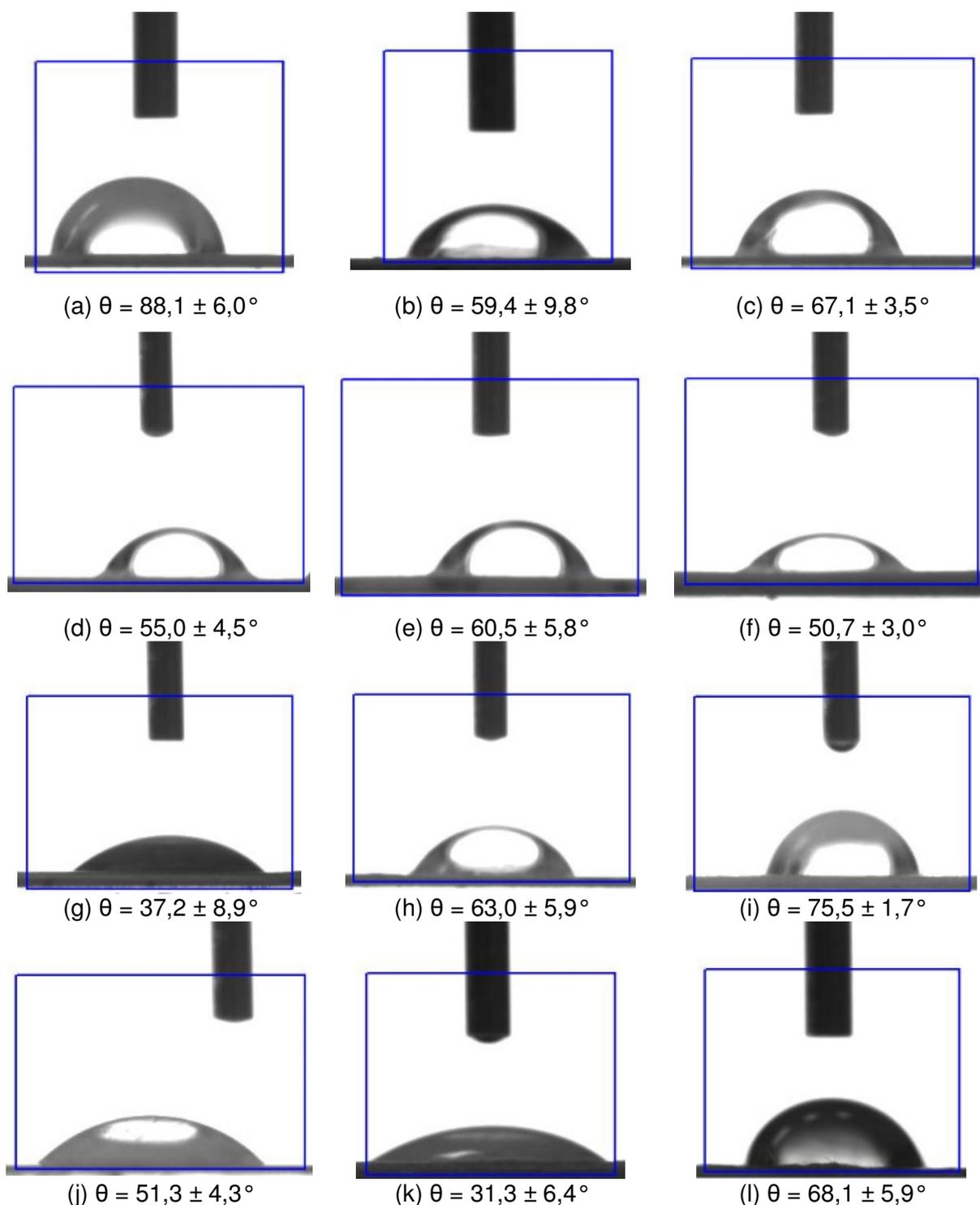


Figura 4.2.5.1 – Imagens ampliadas das gotas de água depositadas sobre a superfície das amostras, valores médios de ângulo de contato (θ) e respectivos desvios-padrão: membrana nova (a), descartadas “A” e “B” (b), após limpeza química (c), após reumedecimento com etanol-água 50% (v/v) por 15 h (d), etanol-água 50% (v/v) por 15 min (e), etanol por 5 min (f), descartada “C” (g), após tratamento com solução NaOH (h), após tratamento com NaClO (i), após tratamento com H_2O_2 (j), após tratamento com $KMnO_4$ (k), após tratamento com $KMnO_4$ e passo adicional de limpeza ácida (l).

Segundo Akin e Temelli (2011), membranas com valores de ângulos superiores a 60° são consideradas relativamente hidrofóbicas. Na Figura 4.2.5.1, as imagens e valores médios de θ evidenciaram que a amostra nova (a) apresentou característica de maior hidrofobicidade relativa a todas as demais, seguida pela amostra oxidada com NaClO. Nas membranas descartada (b) e (g), a presença de incrustações na superfície certamente pode contribuir para a redução da hidrofobicidade, tanto devido a alterações na rugosidade da superfície da amostra, como por uma possível afinidade entre o material incrustante e a água. Os elevados DP entre as médias de θ para as amostras de membranas descartadas (b, g) sugerem maior heterogeneidade de características superficiais causada pela presença dos agentes incrustantes.

Após a limpeza química da membrana (c), foi observado um aumento no ângulo de contato, indicando recuperação de hidrofobicidade, embora não totalmente em relação às características da membrana nova (a). Martínez e colaboradores (2015) também observaram o aumento do ângulo de contato em membranas de OI após a remoção de incrustações.

Para as três amostras que receberam os pré-tratamentos de reumedecimento com mistura etanol-água (d, e) e com etanol (f), resultados semelhantes de θ foram observados, caracterizados por hidrofiliabilidade, assim como as membranas descartadas.

Nos casos dos tratamentos com NaOH (h) e H_2O_2 (j), as medidas de ângulo de contato sugeriram características semelhantes às amostras descartadas “A” e “B”, mas nesses casos não existem a influência das incrustações, o que sugere alguma mudança nas superfícies das amostras. Os resultados das amostras que receberam tratamento oxidativo com NaClO (i) apresentaram ângulo de contato próximo à membrana nova (hidrofobicidade). Essa hidrofobicidade, ligeiramente menor que a membrana nova, pode ser atribuída às novas características topográficas da superfície, que supostamente foi causada pela degradação da camada de poliamida. Zhai e colaboradores (2011) e Simon e Nghiem (2014) também reportaram a redução relativa de hidrofobicidade de membranas de OI BW30 após envelhecimento causado pela exposição a NaClO, respectivamente, com pH 11 e 7.

A amostra oxidada com $KMnO_4$ apresentou grande hidrofiliabilidade, certamente devido à camada de dióxido de manganês que se formou em sua superfície (k). Sua hidrofobicidade foi parcialmente recuperada (l) após o passo adicional de limpeza ácida, atingindo um ângulo de contato similar à membrana originalmente limpa (c).

A diferença na hidrofiliicidade/hidrofobicidade entre as várias amostras pode ser atribuída ao efeito cooperativo de rugosidade e composição química da superfície da membrana, conforme sugerido por diversos estudos anteriores (GHOSH *et al.*, 2008; DO *et al.*, 2012; MOSES, COHEN, 2014). Tang, Kwon e Leckie (2009 b) afirmaram que as propriedades superficiais de ângulo de contato e de rugosidade são afetadas pela química da camada de poliamida aromática. Isso explica a proximidade de ângulo de contato entre as amostras que receberam reumedecimento com etanol (isoladamente ou em mistura com água) (d, e, f) e as membranas descartadas “A” e “B” (b), pois todas elas não passaram por limpeza química e, portanto, estavam incrustadas. Além disso, conforme discutido na seção 4.2.4, as rugosidades RMS medidas por AFM para essas amostras foram muito semelhantes entre si.

Destaca-se a hidrofiliicidade elevada da membrana descartada “C” (g), sugerindo que os incrustantes presentes têm maior afinidade com a água. Além disso, Martínez e colaboradores (2015) observaram que membranas de OI com incrustação inorgânica apresentaram ângulos de contato menores que membranas com incrustação orgânica.

Para membranas novas de OI de poliamida aromática, a literatura tem reportado grande variação de resultados de medidas de ângulo de contato, conforme valores apresentados na Tabela 4.2.5.1.

Tabela 4.2.5.1 – Medidas de ângulo de contato de membranas de OI de poliamida aromática retiradas da literatura

Ângulo de contato θ (°)	DP (°)	Referência
43,8	-	Norberg <i>et al.</i> (2007)
76	7	Pontié <i>et al.</i> (2008)
60,8	-	Mondal e Wickramasinghe (2008)
53,43	3,00	Simon <i>et al.</i> (2009)
54,6	3,0	Tu, Nghiem e Chivas (2011)
74,0	0,8	Antony <i>et al.</i> (2012)
43	4	Nikkola (2014)
65,5	-	Zhou <i>et al.</i> (2014)

Embora o método de medição seja o mesmo, a grande variação dos dados da literatura, em parte, pode ser consequência de diferentes técnicas de medição, pela diferença de condições experimentais adotadas, tempo de medição do ângulo após a deposição da gota e, ainda, o preparo das amostras. Diferenças entre lotes de produção podem resultar em alguma variedade, bem como diferentes modelos de membranas BW30 podem apresentar diferentes propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas.

Além disso, os ângulos de contato de membranas de OI podem ser, obviamente, afetados pelas condições ambientais externas. Segundo Li e colaboradores (2013), o aumento da temperatura da água da gota pode diminuir os ângulos de contato, devido à redução de tensões superficiais em água pura. A alta umidade ambiental torna mais moléculas de água previamente adsorvidas na superfície da membrana, o que aumenta as interações entre superfícies da membrana e gotas de água, correspondendo à diminuição dos ângulos medidos. O aumento da salinidade da água pode permitir que mais íons de Na^+ sejam adsorvidos na superfície da membrana, que é também favorável para diminuir os ângulos de contato e aumentar a hidrofilicidade. Para esses autores, a variação no pequeno volume de água nas gotas utilizadas para as análises não tem nenhum efeito óbvio sobre os resultados da medição de contato angular.

Para a presente análise, a comparação de medidas de ângulo de contato entre as diversas amostras é considerada válida, pois as mesmas condições experimentais e de preparo foram adotadas para o conjunto de amostras. Evidentemente, a interpretação desses resultados deve levar em conta os resultados das demais caracterizações físico-químicas das amostras de membranas avaliadas.

4.2.6 Correlação entre propriedades superficiais da membrana e desempenho de permeabilidade

Com o intuito de explorar ainda mais os resultados de rugosidade RMS e de hidrofobicidade/hidrofilicidade das amostras em estudo, procurou-se avaliar possíveis correlações entre essas características e os resultados de desempenho de permeabilidade das membranas, bem como das propriedades superficiais entre si.

Tal como relatado na seção 4.1.3, as amostras que receberam pré-tratamento de reumedecimento com etanol ou mistura 50% (v/v) etanol-água demonstraram permeabilidade superior em mais de 7 vezes em relação às amostras que não receberam o pré-tratamento.

A Figura 4.2.6.1 apresenta os resultados plotados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membrana “A” antes e após o pré-tratamento de reumedecimento, comparado à membrana nova.

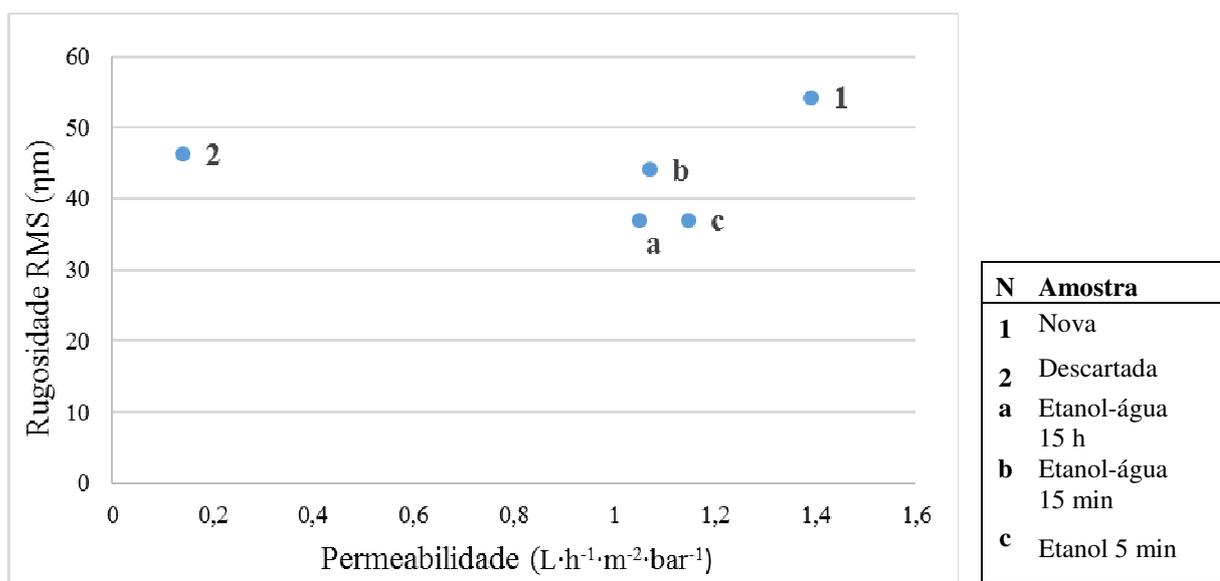


Figura 4.2.6.1 – Resultados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membrana “A” antes e depois do reumedecimento comparados com a membrana nova.

Pela Figura 4.2.6.1, observa-se que a membrana nova foi a de maior rugosidade e de maior permeabilidade hidráulica. As três amostras que receberam o pré-tratamento com etanol, seja em mistura com água ou isoladamente, apresentaram características de rugosidade RMS e de permeabilidade semelhantes entre si, enquanto a membrana descartada apresentou uma rugosidade RMS em valor intermediário às demais, mas a menor permeabilidade entre todas.

Al-Jeshi e Neville (2006) estudaram o desempenho de quatro tipos de membranas comerciais de OI com o objetivo de determinar a existência de uma relação universal entre a rugosidade da superfície da membrana e o fluxo de permeado. A AFM foi usada para gerar imagens e analisar as superfícies das membranas. Os autores chegaram à conclusão de que, para as membranas avaliadas, não existia nenhuma correlação geral entre a rugosidade e o fluxo. Ou seja, membranas de maior ou de menor rugosidade demonstraram diferentes desempenhos de fluxo, independentemente da rugosidade.

De acordo com esses autores, as alterações da morfologia da superfície da membrana pela exposição a diferentes ambientes, bem como as condições em que a rugosidade é medida, são fundamentais. Além disso, a rugosidade da superfície da membrana não é um valor fixo e pode sofrer alteração conforme variação das condições a que a membrana está exposta. Os autores pontuaram, ainda, que uma diferença de rugosidade superficial de até 33% foi observada com base em diferentes áreas de uma mesma membrana. Assim, esse é um aspecto

importante que muitas vezes é ignorado ao estabelecer correlações entre rugosidade e parâmetros de desempenho de membranas.

Isso certamente explica porque as amostras de membranas pré-tratadas com etanol e/ou etanol-água, que haviam apresentado um bom desempenho de permeabilidade (relativamente próximo a membranas nova), independem do fato de que sua rugosidade seja ligeiramente menor em relação à amostra nova, e também à membrana descartada.

Conforme seção 4.1.6, após os tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄, as membranas tiveram desempenhos de elevadas permeabilidades, típicas de membranas porosas.

A Figura 4.2.6.2 mostra os resultados plotados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membranas antes e após os tratamentos químicos, comparados à membrana nova.

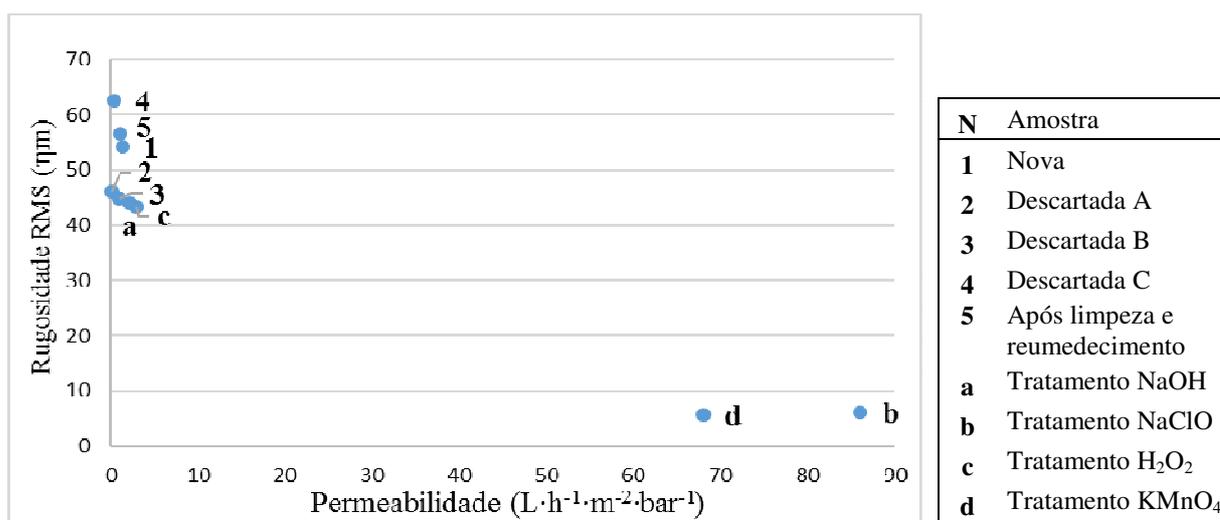


Figura 4.2.6.2 – Resultados de rugosidade RMS e de permeabilidade hidráulica das amostras de membranas antes e depois dos tratamentos químicos comparados à membrana nova.

Na Figura 4.2.6.2, fica evidente que apenas as amostras oxidadas por NaClO e por KMnO₄ apresentaram rugosidade RMS marcadamente menores que as demais amostras, associadas a desempenho de permeabilidade diferenciada em comparação a membranas densas. É também interessante mencionar que as amostras tratadas com NaOH e H₂O₂ apresentaram rugosidade ligeiramente menor e permeabilidade um pouco superior que as membranas que não receberam tratamento. Isso sugere que os tratamentos com esses dois agentes, embora não

tenham atendido aos objetivos do presente estudo, também causaram uma pequena modificação na morfologia e nas propriedades seletivas das membranas.

Ghosh e Hoek (2009), que estudaram diferentes membranas de UF em polissulfona e membranas CFF de OI, também não encontraram correlações entre fluxo de água e parâmetros de rugosidade superficial.

No que diz respeito a uma possível correlação entre as medidas de ângulo de contato e o desempenho de permeabilidade das amostras, a Figura 4.2.6.3 apresenta os resultados de medida de ângulo de contato da Figura 4.2.5.1 e os resultados de permeabilidade apresentados na Tabela 4.1.3.2 (pré-tratamentos de reumedecimento).

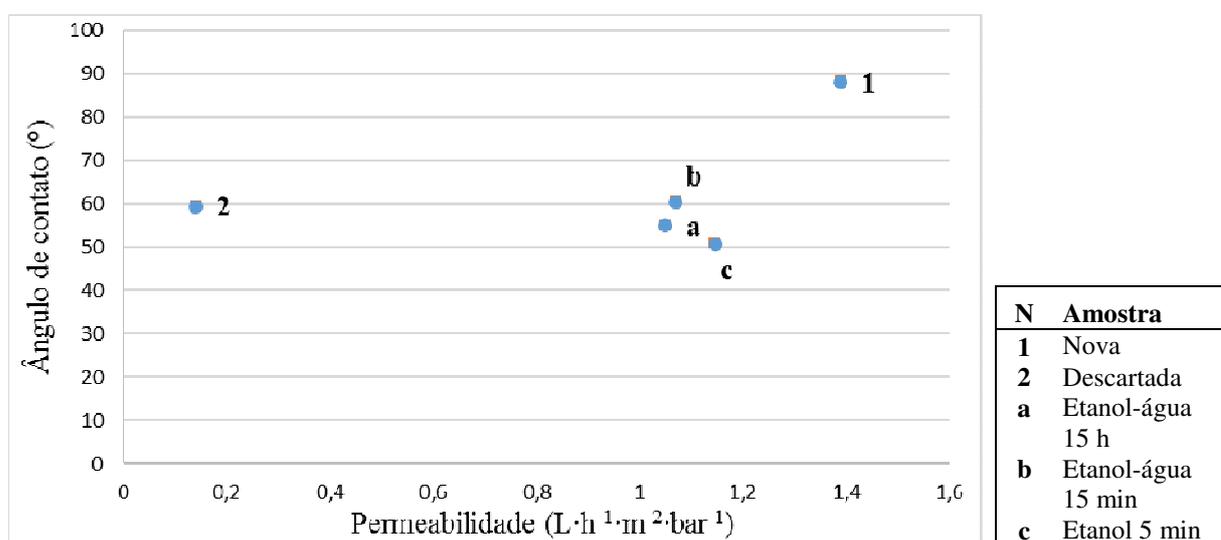


Figura 4.2.6.3 – Resultados de ângulo de contato e permeabilidade hidráulica das amostras da membrana “A” antes e depois do reumedecimento comparados à membrana nova.

É possível observar na Figura 4.2.6.3 que as amostras que receberam o pré-tratamento de imersão com etanol (isoladamente ou em mistura com água) apresentaram valores próximos entre si, tanto de ângulo de contato, quanto de permeabilidade hidráulica. Os desempenhos de permeabilidade delas foram intermediários aos demonstrados pelas membranas nova e descartada “A”, com mais proximidade à membrana nova.

Em relação aos ângulos de contato, as amostras que receberam reumedecimento apresentaram valores mais próximos à membrana descartada, caracterizadas por hidrofiliabilidade relativa. Isso pode ser explicado pelo fato de nenhuma dessas amostras ter passado pela limpeza química, estando, portanto, com incrustações.

Gonzales e colaboradores (2006) afirmaram que para uma membrana com maior hidrofobicidade (menor ângulo de contato) corresponde um aumento no fluxo de permeado e vice-versa. No presente estudo, a membrana nova, que apresentou característica de maior hidrofobicidade, teve o maior desempenho de permeabilidade. Esse conjunto de observações sugere que há outros fatores de influência para a permeabilidade.

Segundo McCutcheon e Elimelech (2008), a hidrofobicidade/hidrofobicidade da superfície da membrana, indicada pelo ângulo de contato, determina o transporte de água através da membrana, mas não afeta diretamente a rejeição de soluto, embora regule a rejeição geral de um sistema de membranas. Tu, Nghiem e Chivas (2011), que avaliaram o ângulo de contato de diferentes tipos de membranas de NF e OI, afirmaram que o ângulo de contato não se correlaciona à permeabilidade à água pura nem à rejeição de sal.

A Figura 4.2.6.4 mostra os resultados de medida de ângulo de contato da Figura 4.2.5.1 e os resultados de permeabilidade apresentados na Tabela 4.1.7.2 (tratamentos químicos).

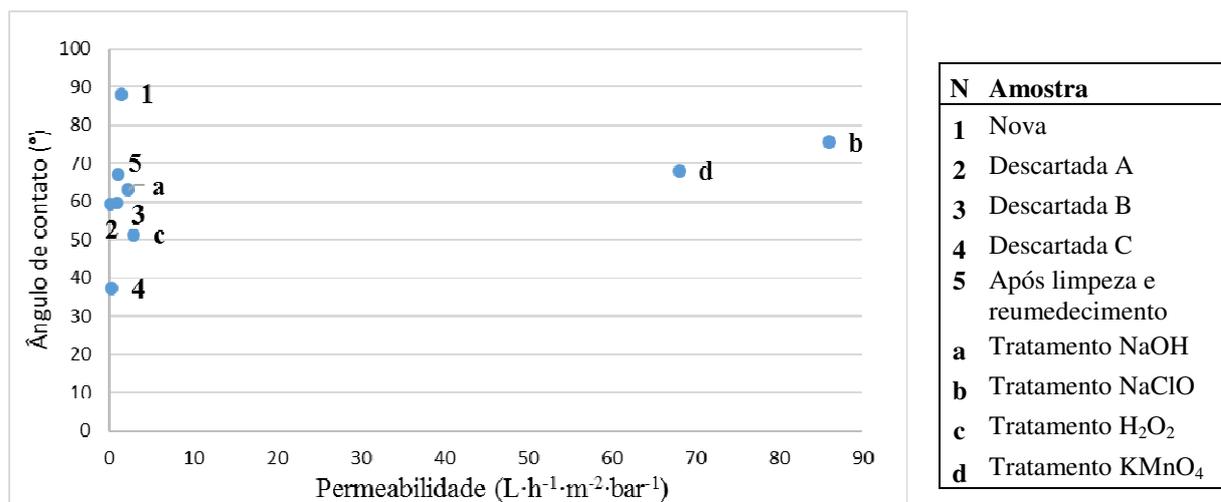


Figura 4.2.6.4 – Resultados de ângulo de contato e permeabilidade hidráulica das amostras de membranas antes e depois dos tratamentos químicos comparados à membrana nova.

A Figura 4.2.6.4 indica que as amostras oxidadas por NaClO e por KMnO₄ apresentaram os ângulos de contato mais próximos à membrana nova, seguidos de perto pela amostra que recebeu limpeza química, todas caracterizadas como hidrofóbicas, relativamente às demais. Entretanto, em termos de permeabilidade, apenas as duas membranas oxidadas tiveram um desempenho elevado, que indica a distinção dessas membranas, que se tornaram similares a membranas porosas.

Ghost e Hoek (2009) também não encontraram uma correlação entre as medidas de ângulos de contato e o fluxo de permeado à água pura e nem com rejeição à solução de 2.000 ppm de dextrano (~410 kDa) para várias membranas de UF (polissulfona) avaliadas.

Por fim, a Figura 4.2.6.5 apresenta os resultados plotados de medidas de ângulo de contato mostrados na Figura 4.2.5.1 com o parâmetro de rugosidade RMS das amostras, tal como apresentado na Tabela 4.2.4.1.

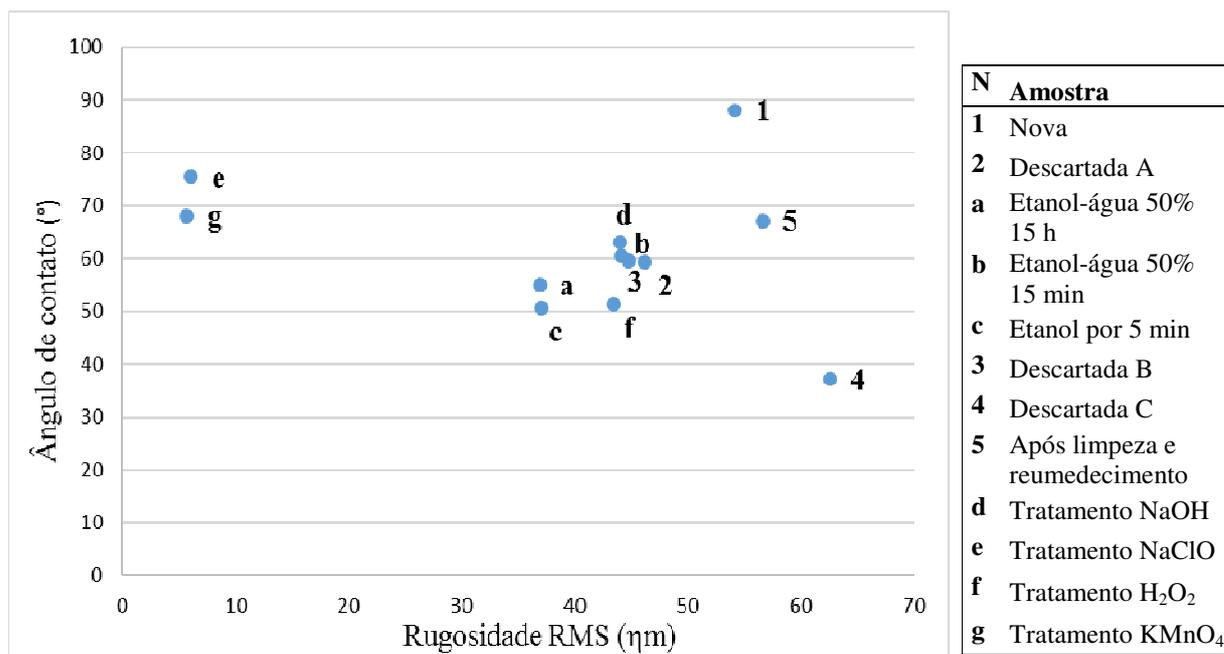


Figura 4.2.6.5 – Resultados de ângulo de contato e rugosidade RMS das amostras.

A maior rugosidade RMS da membrana nova, certamente, influencia para seu elevado ângulo de contato. Pontié e colaboradores (2008) reportaram que a medida de ângulo de contato obtida em membranas BW30 nova pode ser bastante influenciada pela sua característica de alta rugosidade.

A Figura 4.2.6.5 evidencia que as amostras oxidadas com NaClO e com KMnO₄, cujas superfícies mostraram-se lisas, distintas de todas as outras, apresentaram medidas de ângulos de contato mais próximos à membrana nova, assim caracterizadas como hidrofóbicas relativamente às demais.

A amostra que recebeu limpeza química e reumedecimento mostrou recuperação de hidrofobicidade e, principalmente, de rugosidade RMS, com características comparadas à

membrana nova. A membrana descartada “C”, que havia apresentado a menor rugosidade RMS entre todas, também mostrou a maior hidrofiliçidade, o que parece coerente, sugerindo a presença de incrustações inorgânicas, de forte afinidade com a água.

As amostras que receberam o pré-tratamento de reumedecimento, bem como as amostras que receberam o tratamento com NaOH e com KMnO_4 , revelaram padrões semelhantes de características de rugosidade associadas à hidrofiliçidade.

Pelo conjunto de gráficos das Figuras 4.2.6.1 a 4.2.6.5, embora não tenha sido possível identificar nenhum tipo de correlação entre as características físicas superficiais entre si, e nem em relação aos desempenhos de permeabilidade, a diferenciação das amostras oxidadas com NaClO e com KMnO_4 ficou evidenciada, comprovando-se as modificações em suas características físicas superficiais associadas à modificação das propriedades seletivas. Nesses dois casos de membranas oxidadas, a superfície da membrana é de outro material, ou seja, a camada de suporte em polissulfona está exposta.

É bastante conhecido o fato de que as características de superfície da membrana são críticas para a sua susceptibilidade à incrustação. De acordo com diversos autores, membranas mais hidrofílicas, potencialmente, correspondem a melhores propriedades anti-incrustantes a contaminantes hidrofóbicos (alta seletividade, baixo declínio de fluxo de permeado e baixa resistência total de permeação) (NORBERG *et al.*, 2007; RAHIMPOUR, MADAENI, 2010; GARCIA-IVARS *et al.*, 2014). Além disso, a incrustação de membranas também está relacionada com a rugosidade da superfície, na qual superfícies mais lisas têm menor tendência a reter moléculas incrustantes (EVANS *et al.*, 2008; CORBATÓN-BÁGUENA, ÁLVAREZ-BLANCO, VINCENT-VELA, 2015).

Entre as propriedades de superfície, tais como rugosidade, carga superficial e hidrofobicidade, uma série de estudos sugerem que a rugosidade da superfície pode ser a mais importante (MANSOURI, HARRISSON, CHEN, 2010) e, segundo esses autores, a rugosidade superficial é fortemente correlacionada com o declínio do fluxo de permeado em testes de bancada de uma série de membranas de OI e NF, causado por incrustações.

4.2.7 Avaliação de estabilidade térmica por Análises Termogravimétricas (TGA)

A TGA foi usada para avaliar a decomposição térmica das amostras de membranas e comparar a estabilidade do material a elevadas temperaturas. Durante o ciclo de aquecimento, a perda de massa da amostra foi determinada como uma função da temperatura, realizada em atmosfera de nitrogênio. Um programa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi usado no intervalo de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com massas iniciais de amostras de aproximadamente 5,5 mg.

A Figura 4.2.7.1 mostra a curva de decomposição térmica da amostra de membrana BW30 nova ao longo do tempo (min).

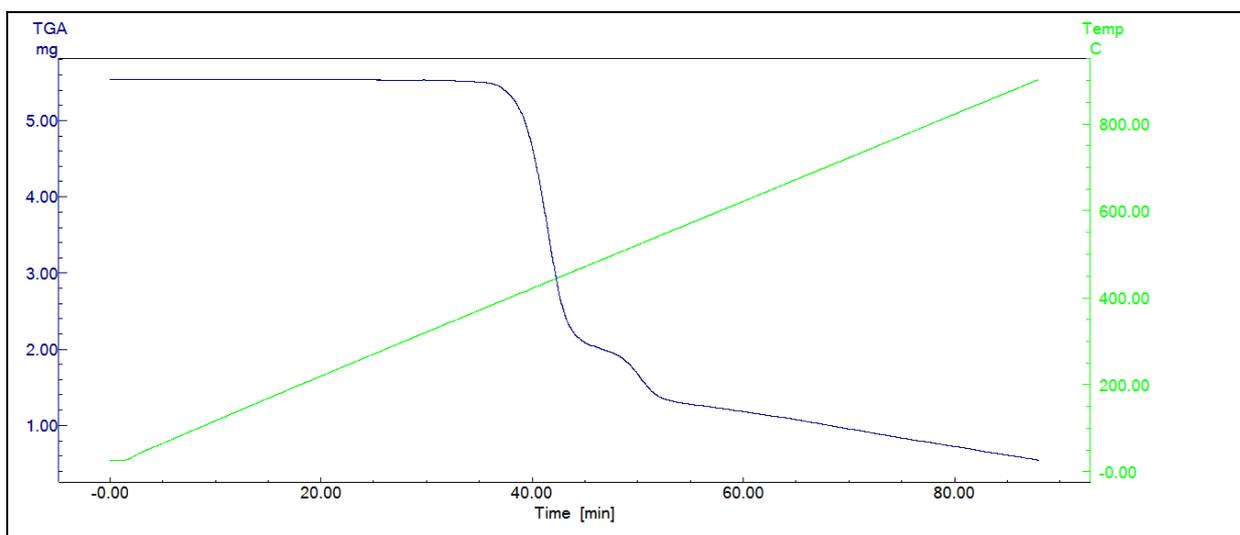


Figura 4.2.7.1 - Curva de decomposição térmica da amostra de membrana BW30 nova em um programa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Figura 4.2.7.1 mostra que a membrana CFF de poliamida aromática-polissulfona se comportou termicamente estável, com uma decomposição lenta e uma curva com dois principais declives, representando os componentes do material compósito. Com o auxílio do *software* acoplado à termobalança é possível analisar e calcular as perdas de massa ocorridas nos principais intervalos da curva de decomposição.

Na curva de decomposição da membrana pode ser detectado que ao redor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorreu o início da variação de massa, com uma perda inferior a 5%, a qual envolve, possivelmente, a remoção de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e compostos orgânicos voláteis. Além disso, a literatura reporta que o ponto de fusão do PET é em torno de $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PAUL,

GOODMAN, KROSCWITZ, 1985), assim ocorrendo a degradação da camada de base da membrana. Seguiu-se um platô até temperatura em torno de 350 °C.

A partir de 350 °C, inicia-se a decomposição da camada de polissulfona, sugerindo que os grupos carbono são oxidados de modo bastante rápido. Foi analisado que entre 413 e 453 °C ocorreu perda de 63% de massa da amostra. Por volta de 450 °C, a taxa de decomposição da polissulfona parece diminuir, sugerindo a perda dos grupos sulfona que são mais estáveis termicamente. Outra temperatura importante marca o início do segundo estágio (~500 °C) que conduziu o processo de degradação à quase totalidade em 900 °C.

A polissulfona é completamente queimada a uma temperatura aproximada de 550 °C, ligeiramente inferior à camada de poliamida, que ocorre a 580 °C (PRINCE *et al.*, 2011). A análise do intervalo entre 728 e 860 °C indicou uma perda de mais 17,35%. A perda de massa nesse intervalo final, segundo Prince e colaboradores (2011), pode ser atribuída a um rearranjo das moléculas de carbono residuais após a degradação do polímero. A 900 °C, a perda de massa total da amostra foi de ~90%.

Esses resultados estão de acordo com a literatura, a qual relata que a degradação de ligações de amida alifática ocorre na faixa entre 368 e 416 °C e de ligações aromáticas na faixa entre 535 e 552 °C (PATIL *et al.*, 2010; PRINCE *et al.*, 2011).

O ensaio de TGA com a amostra de membrana descartada, nas mesmas condições, apresentou curva de decomposição térmica com perfil idêntico à membrana nova, razão pela qual não é apresentada em repetição. Nesse contexto, não foram conduzidos ensaios de TGA com amostras de membranas pré-tratadas com etanol e/ou etanol-água, pois a caracterização seria a mesma.

A Figura 4.2.7.2 apresenta as curvas sobrepostas de decomposição térmica das amostras que foram oxidadas com NaClO e com KMnO₄, comparadas à curva de decomposição da membrana descartada, com ensaios TGA nas mesmas condições.

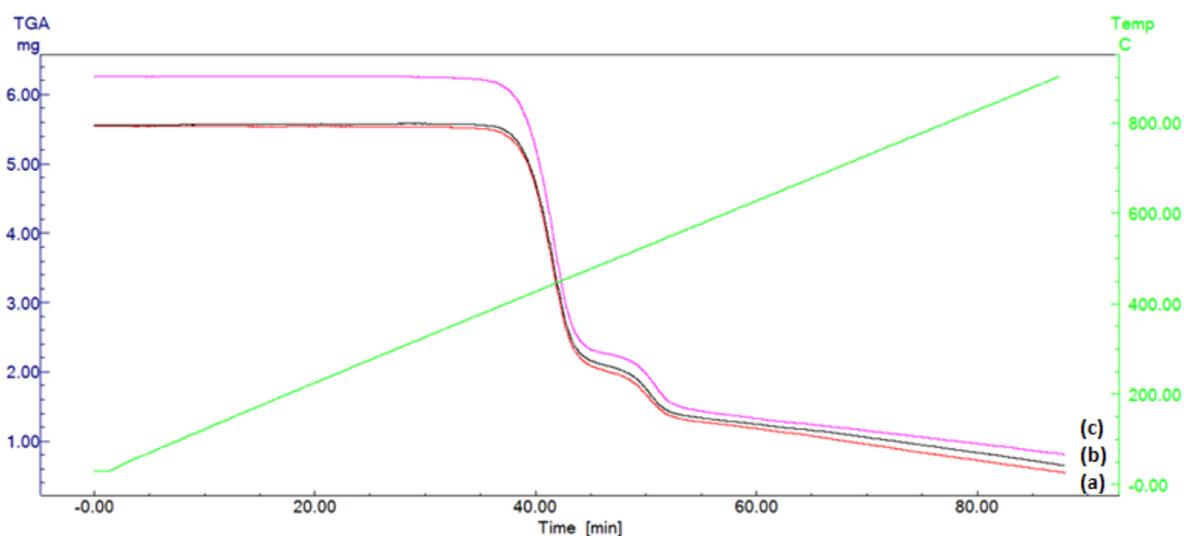


Figura 4.2.7.2 - Curvas sobrepostas de decomposição térmica das amostras de membranas em um programa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$: descartada “A” (a), após tratamento oxidativo com NaClO (b) e após tratamento oxidativo com KMnO_4 (c).

Conforme Figura 4.2.7.2, os perfis das três curvas de decomposição térmica foram idênticos. A massa inicial da amostra de membrana tratada com KMnO_4 foi um pouco maior que as usadas nos outros dois ensaios e, portanto, a curva está acima das anteriores. Mas nos 3 casos, a maior perda de massa ocorre até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo residual apenas $\sim 10\%$ da massa a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A princípio, esperava-se que as curvas de decomposição térmica das amostras de membranas oxidadas quimicamente mostrassem um perfil com alguma distinção em relação às amostras de membranas nova e descartada, devido à degradação e/ou remoção da camada superficial de poliamida aromática. Desse modo, pode-se concluir que a análise de TGA, como uma técnica de caracterização complementar, não foi adequada para identificar mudanças nas características da membrana de OI descartada, após os tratamentos oxidativos selecionados. Isso ocorreu, possivelmente, devido ao fato de a massa de poliamida aromática existente na superfície da membrana ser extremamente pequena, correspondente a $\sim 0,2\text{ }\mu\text{m}$, enquanto a camada de polissulfona é de $40\text{ }\mu\text{m}$.

4.3 Conclusões relativas aos tratamentos e caracterizações das membranas

Com relação às membranas descartadas, método de reciclagem e desempenho das membranas, antes e após os tratamentos oxidativos, as conclusões são:

- a constatação de que agentes oxidantes de limpeza causam uma degradação gradual na camada ativa da membrana compósita de poliamida aromática pode ser usada a favor de uma alternativa de reciclagem das membranas descartadas, ilustrando com propriedade a máxima “o problema é a solução”.
- ensaios preliminares foram conduzidos com amostras de membranas de OI retiradas de um módulo espiral modelo BW30, identificado como membrana “A”. A baixa recuperação de permeabilidade, mediante diferentes procedimentos de limpeza química, sugeriu que a situação não se referia à falta de eficiência da limpeza, ou a caso de incrustação irreversível, mas que as membranas descartadas requeriam um pré-tratamento adequado.
- os resultados do pré-tratamento das membranas descartadas, com o interesse em seu reumedecimento, apontaram a eficiência da imersão em etanol 95%, isoladamente ou em mistura 50% (v/v) etanol-água, obtendo-se um aumento de permeabilidade superior a 7 vezes em relação à média de permeabilidade das membranas descartadas. O tempo de imersão da membrana em etanol ou etanol-água, que variou nos ensaios de 5 min a 15 horas, demonstrou não ser um fator de influência sobre o incremento de desempenho médio da permeabilidade. A simples imersão de membranas de poliamida em mistura 50% (v/v) etanol-água pode ser usada como um pré-tratamento eficiente para reumedecimento e recuperação do fluxo de permeado de membranas ressecadas.
- com base nas informações reportadas na literatura e nos resultados experimentais, a presente pesquisa propôs e adotou um protocolo de limpeza química das membranas descartadas (ressecadas), seguido de pré-tratamento das amostras, sendo imersão em mistura 50% (v/v) de etanol-água, durante 15 min, previamente aos demais ensaios.
- após uma série de testes comparativos com agentes e procedimentos de limpeza, o presente estudo adotou um procedimento de limpeza química padrão das membranas com solução NaOH 0,1% (pH 11-12) seguida de solução HCl 0,2% (pH 1-2), em imersão à temperatura ambiente, sendo cada etapa com duração de 15 a 16 horas. As membranas foram enxaguadas com água entre cada estágio de limpeza. Essa combinação convencional

demonstrou adequada eficiência na remoção de incrustações e recuperação de desempenho de permeabilidade das membranas associadas ao baixo consumo de produtos e de energia.

- na série de ensaios de tratamento oxidativo das membranas descartadas, os parâmetros de concentração da solução oxidante e pH, associados ao tempo de contato por imersão, demonstraram-se mais relevantes que a condição de recirculação e/ou pressurização.
- entre os agentes avaliados, os resultados dos sucessivos ensaios de tratamentos químicos apontaram o hipoclorito de sódio (NaClO) e o permanganato de potássio (KMnO₄) como agentes eficientes para a oxidação de membranas de OI, que apresentaram expressivos aumentos de permeabilidade associados à expressiva redução na rejeição salina (NaCl), indicando modificações nas propriedades seletivas das membranas.
- o conceito de intensidade de exposição (ppm·h) mostrou-se de grande valor prático durante os tratamentos em imersão e foi validado para os objetivos do presente estudo.
- os tratamentos oxidativos em imersão passiva com NaClO pH 11 e KMnO₄ pH 4 e pH 6,5, mediante a intensidade de contato de ~300.000 ppm·h, foram pré-selecionados. Essas condições produziram membranas recicladas, respectivamente, com permeabilidades superiores a 80,0 e 68,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (equivalente a 2,2·10⁻¹⁰ e 1,9·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), associadas a rejeições salinas de apenas 16 e 11%.
- a reprodutibilidade de todos os resultados relativos à limpeza química, reumedecimento das amostras e eficiência dos tratamentos oxidativos em imersão passiva com NaClO e KMnO₄ a ~300.000 ppm·h foi verificada por meio de novas séries de ensaios com amostras de membranas descartadas de duas procedências e usos distintos (membrana “B” e membrana “C”). A análise de variância aplicada aos três grupos de membranas (A, B e C) levou à conclusão de que não existem evidências estatísticas de que as médias sejam diferentes, ao nível de significância de 5%. Portanto, o processo mostrou-se estável e passível de reprodução.
- em termos de permeabilidade, tomando-se como base a membrana de OI nova (~3,0 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹, equivalente a 8,3·10⁻¹² m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), as membranas oxidadas com NaClO (pH 11) apresentaram um aumento de 27 a 39 vezes, enquanto as membranas oxidadas com KMnO₄ (pH 4) mostraram um aumento de 22 a 29 vezes. Nessa situação, entende-se que o mecanismo de transporte predominante deixou de ser por dissolução-difusão, que é típico de membranas densas (NF/OI). Os resultados experimentais

evidenciaram que as membranas recicladas apresentam um desempenho similar a membranas porosas, de baixa pressão (MF/UF), com possibilidades de usos em processos de tratamento de água ou água residuária.

- ensaios complementares com amostras em triplicata de membranas de NF (NF90) descartadas (membrana “D”) também mostraram os efeitos benéficos do reumedecimento com a mistura 50% etanol-água na recuperação de permeabilidade hidráulica e seu potencial de reciclagem após o tratamento oxidativo com NaClO comercial (pH 11).

Com relação à caracterização de propriedades físico-químicas das membranas, as conclusões são:

- os resultados obtidos a partir de diferentes técnicas (FTIR, MEV, EDX, AFM, MAC e TGA) são consistentes e complementares um aos outros, permitindo comparar as amostras de membranas antes e após os tratamentos propostos.
- as análises de FTIR possibilitaram identificar os principais grupos químicos funcionais típicos das camadas de poliamida aromática e de polissulfona. Contudo, os espectros FTIR não apresentaram sensibilidade suficiente para indicar a remoção da camada de poliamida aromática após os tratamentos oxidativos.
- as micrografias por MEV e os resultados de análise química elementar pelo EDX foram compatíveis ao esperado para as amostras de membranas nova, descartadas e após limpeza química, havendo indicação da presença de deposições inorgânicas nas membranas descartadas, identificadas mediante mapa químico. As micrografias MEV da superfície das amostras que receberam tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄ indicaram mudanças na morfologia, pela marcante supressão dos contrastes entre cristas e vales, indicando que as membranas recicladas adquiriram superfícies notavelmente lisas. As micrografias MEV em seção transversal demonstraram a degradação da camada superficial de poliamida aromática e, no caso das amostras oxidadas com NaClO, comprovaram a remoção dessa camada.
- as imagens AFM em 2D e 3D permitiram a confirmação das modificações na topografia das amostras causadas pelos tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄. A determinação da média da rugosidade superficial das várias amostras, antes e após os tratamentos oxidativos com NaClO e com KMnO₄, apontou a diminuição de RMS de

~55 ηm para apenas 5 a 6 ηm , revelando uma modificação acentuada na topografia das amostras.

- os resultados de rugosidade RMS em associação ao desempenho de permeabilidade das amostras, estão convergentes ao reportado na literatura, na qual não existe uma correlação universal entre esses dois parâmetros nas membranas CFF de poliamida.
- a análise de medidas de ângulo de contato em água indicou que não existe uma correlação entre hidrofobicidade e permeabilidade ou rejeição salina das membranas, mas demonstrou que a membrana oxidada com NaClO adquiriu uma natureza mais hidrofóbica que as demais membranas que receberam tratamento oxidativo, mas mais hidrofílica em relação à membrana de OI nova. Essa hidrofobicidade relativa pode ser atribuída às novas características de porosidade da superfície, supostamente causada pela degradação da camada de poliamida.
- na comparação entre resultados de características superficiais das amostras de membranas (rugosidade e ângulo de contato) entre si, ou em relação aos desempenhos de permeabilidade, não foi possível identificar nenhum tipo de correlação. Mas a diferenciação das amostras oxidadas com NaClO e com KMnO_4 foi evidenciada, comprovando-se as modificações em suas características físicas superficiais associadas à modificação das propriedades seletivas. Nesses dois casos de membranas oxidadas, a superfície da membrana é de outro material, ou seja, a camada de suporte em polissulfona está exposta.
- nas curvas de decomposição térmica das amostras de membranas nova e descartada obtidas pela TGA, foram identificadas as características típicas das membranas de OI CFF de poliamida aromática, reconhecidas pela sua alta estabilidade térmica, principalmente da camada de poliamida aromática. Contudo, a análise TGA não foi capaz de reconhecer a remoção da camada de poliamida aromática das membranas oxidadas. Isso se dá, certamente, devido à ínfima massa de poliamida presente nas amostras de membranas de OI.

Apresentadas as conclusões do presente capítulo e com base em toda a investigação realizada e descrita nas seções anteriores, foi possível estabelecer um procedimento completo para a reciclagem, via tratamento oxidativo, de membranas poliméricas, como um produto técnico do presente estudo, que se encontra na seção de APÊNDICES, Apêndice IV.

Capítulo Cinco

Reúso das soluções oxidantes, caracterização e tratamento dos efluentes produzidos

5 CAPÍTULO CINCO - REÚSO DAS SOLUÇÕES OXIDANTES, CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES PRODUZIDOS

Em aprofundamento aos estudos de viabilidade técnica da reciclagem de membranas de OI descartadas, foi necessário avaliar o reúso, a caracterização e o tratamento dos efluentes produzidos pelo tratamento oxidativo, conforme descrito no Capítulo 3 (seções 3.2.10 a 3.2.12). Os desempenhos de banhos reusados de NaClO (pH 11), KMnO₄ acidificado e KMnO₄ neutro, os quais demonstraram maior eficiência de oxidação química das membranas descartadas, conforme mostrado no Capítulo 4, foram comparados entre si. O presente capítulo apresenta os resultados e discussões sobre o tema.

5.1 Reúso das soluções oxidantes nos banhos de imersão das membranas

Os banhos de 300 mL das soluções oxidantes empregados para reciclagem das membranas descartadas foram reusados para tratamentos sucessivos de amostras em triplicata de membranas ao longo do tempo. Conforme detalhado no capítulo de metodologia (seção 3.2.10), cada triplicata de amostras tratadas simultaneamente no banho foi identificada como um lote.

A avaliação de reúso das soluções oxidantes mostrou que o banho de NaClO manteve-se fortemente alcalino, enquanto no caso do banho de KMnO₄ acidificado, ocorreu uma pequena elevação de pH a partir do segundo lote de membranas oxidadas, razão pela qual adicionou-se HCl para manter o pH em torno de 3 a 4. Além disso, o banho de KMnO₄ acidificado, ao longo da produção do terceiro lote, perdeu completamente a cor violeta característica, havendo a formação de um precipitado de coloração castanha escura, identificado como MnO₂. Assim, embora o pH tenha sido mantido nas condições iniciais, a composição predominante deixou de ser o KMnO₄. Comparativamente, o banho de KMnO₄ neutro foi mantido com pH 6,5 de modo estável e também apresentou perda da coloração violeta característica a partir do terceiro lote, porém sem a formação de precipitado.

A Tabela 5.1.1 reúne os resultados de permeabilidade hidráulica determinados para uma amostra aleatória de cada triplicata de membranas recicladas que foram produzidas em lotes sucessivos de tratamento oxidativo nos referidos banhos.

Tabela 5.1.1 – Permeabilidade de amostras retiradas de lotes sucessivos de membranas recicladas

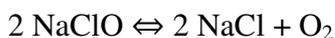
Número do Lote de membranas recicladas	Permeabilidade Oxidação NaClO (pH 11) (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Permeabilidade Oxidação KMnO ₄ (pH 4) (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Permeabilidade Oxidação KMnO ₄ (pH 6,5) (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)
01	117,7	78,5	129,1
02	104,2	42,5	101,1
03	107,6	49,7	92,5
04	108,2	1,5	3,2
05	106,4	-	-
14	107,8	-	-
26	123,8	-	-
36	117,2	-	-
37	0	-	-

Conforme apresentado na Tabela 5.1.1, o banho de NaClO produziu um número de 36 lotes (cada lote com três amostras) de membranas oxidadas, as quais mantiveram valores elevados de permeabilidade, conforme objetivo do presente estudo. Para os casos dos dois banhos de KMnO₄, os resultados de permeabilidade das amostras tratadas foram acentuadamente pequenos após a produção do terceiro lote de membranas recicladas. Isso revelou uma rápida perda da eficiência de oxidação causada pelo reúso dos banhos, indicando que as soluções de KMnO₄, seja acidificada, seja em pH neutro, foram completamente exauridas para fins de oxidação química das membranas. Esse resultado indica a inviabilidade de usar banhos de KMnO₄ em larga escala, devido à produção de demasiado volume de efluente e consequente demanda de tratamento e disposição.

É importante observar que, no tratamento oxidativo em imersão com exposição de 300.000 ppm·h ao NaClO, as membranas recicladas apresentaram uma permeabilidade média de 81 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (equivalente a $2,2 \cdot 10^{-10}$ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹) nos ensaios preliminares e uma faixa de permeabilidade média que variou de 104 a 117 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (equivalente a $2,9 \cdot 10^{-10}$ a $3,3 \cdot 10^{-10}$ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), conforme conjunto de resultados mostrados na Tabela 5.1.1. Desse modo, seja com ou sem o reúso do banho de NaClO, os valores de permeabilidade obtidos são considerados elevados, típicos de membranas porosas, de baixa pressão.

O fato de o banho de NaClO para tratamento oxidativo das membranas possibilitar o reúso para a reciclagem de vários lotes sucessivos de membranas é considerado altamente favorável dentro do propósito de minimizar a produção de efluentes.

A instabilidade do NaClO comercial na presença de luz, calor e contaminantes (metais e sólidos em suspensão tais como cálcio e magnésio) é amplamente conhecida (ABICLOR, 2013). A reação dominante forma clorato de sódio e a reação secundária, que ocorre em menor escala, gera oxigênio, conforme indicado a seguir:



Pode-se observar que a limpeza química prévia das membranas descartadas também tem a importante função de evitar a contaminação e a decomposição precoce do banho oxidante.

Por fim, no presente estudo, após os tratamentos consecutivos de 36 lotes de membranas, o pH do banho de NaClO exaurido pelos tratamentos oxidativos sucessivos diminuiu para 8,95. Amostras do efluente (solução de NaClO exaurida) foram armazenadas para caracterização físico-química e de toxicidade.

5.2 Tratamento dos efluentes produzidos na reciclagem das membranas

Ao longo da série de ensaios, foram produzidos efluentes como consequência da degradação das soluções oxidantes de NaClO e de KMnO₄.

Em sistemas aquosos, a solubilidade do manganês aumenta em pH baixos, tornando a velocidade de reação para a sua remoção fortemente dependente do pH. Em valores de pH neutros (pH 7-8) a velocidade de reação será baixa, sendo necessário um oxidante forte para a oxidação do manganês. Em valores de pH superiores a 8,5 a velocidade de reação é elevada, podendo-se obter a oxidação do manganês mesmo utilizando-se de oxidantes fracos (WALHROOS, FERREIRA, 1999).

Quanto ao lançamento de efluentes, de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na respectiva resolução e em outras normas aplicáveis (Resolução n° 430/2011) sendo a concentração máxima permitida de manganês no lançamento de efluentes de 1,0 mg·L⁻¹ (CONAMA, 2011).

Entre outros agentes redutores, para tratar os efluentes oxidantes no presente estudo, o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) foi utilizado com sucesso.

No caso do KMnO_4 , observa-se a remoção da cor violeta da solução e a formação de dióxido de manganês (MnO_2) de cor marrom escura, insolúvel, correspondendo à redução do manganês Mn (VII) para Mn (IV). Esse fenômeno pode ser expresso pela seguinte reação química:



A parte sólida do resíduo deve ser separada por filtração para envio a um aterro, conforme legislação local. O efluente já neutralizado pode ser descartado no sistema público de esgotamento sanitário (ZANELLA, 2005; UFPR, 2014).

O MnO_2 , em caso da presença de ácido clorídrico ou peróxido de hidrogênio, conforme ABNT NBR 10.004, constam em seus anexos para resíduos perigosos em relação à corrosividade e toxicidade, devendo ser classificado como Classe I. No caso de resíduo apenas de MnO_2 , é classificado como Classe II-A porque em contato com algum ácido ou oxidante forte, pode liberar íons de manganês e assim reagir com algum outro tipo de resíduo ou substância (além disso, solubiliza-se em água). Porém, se for assegurado que o MnO_2 não terá contato com ácido ou oxidante forte, pode ser tratado como resíduo Classe II-B.

No caso da solução de NaClO exaurida, o cálculo das concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi realizado a partir da concentração teórica de cloro total presente no efluente. Considerando pH alcalino ou neutro, em que o íon ClO^- é predominante, ocorre a formação de tetrionato de sódio, hidróxido de sódio e cloreto de sódio, tal como expresso na seguinte reação química:



5.3 Caracterização físico-química e avaliação de toxicidade do efluente

A caracterização físico-química e os testes de toxicidade foram realizados apenas para o efluente de NaClO , considerando que o KMnO_4 não se mostrou eficiente na etapa do estudo que avaliou o reúso dos agentes oxidantes nos banhos de imersão e, portanto, não foi selecionado para continuidade do presente estudo, conforme discutido na seção 5.1.

Inicialmente, a Tabela 5.3.1 apresenta o resultado de dosagem de cloro ativo do efluentes produzido após a exaustão do banho, comparado ao NaClO comercial (10–12%).

Tabela 5.3.1 – Dosagem do efluente produzido após exaustão do banho de tratamento oxidativo.

Amostra	NaClO comercial	Efluente	Método de dosagem
Solução NaClO	10,5%	2,5%	Standard Methods 4500-Cl B (Iodométrico)

A amostra de efluente foi caracterizada no Espectrofotômetro de varredura na região de 200-900 nm (UV-Vis) e resolução de 1 nm para avaliar os principais comprimentos de onda de máxima absorção. Para fins comparativos, o NaClO comercial 10–12% também foi caracterizado. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 5.3.1, com respectivos relatórios das absorbâncias.

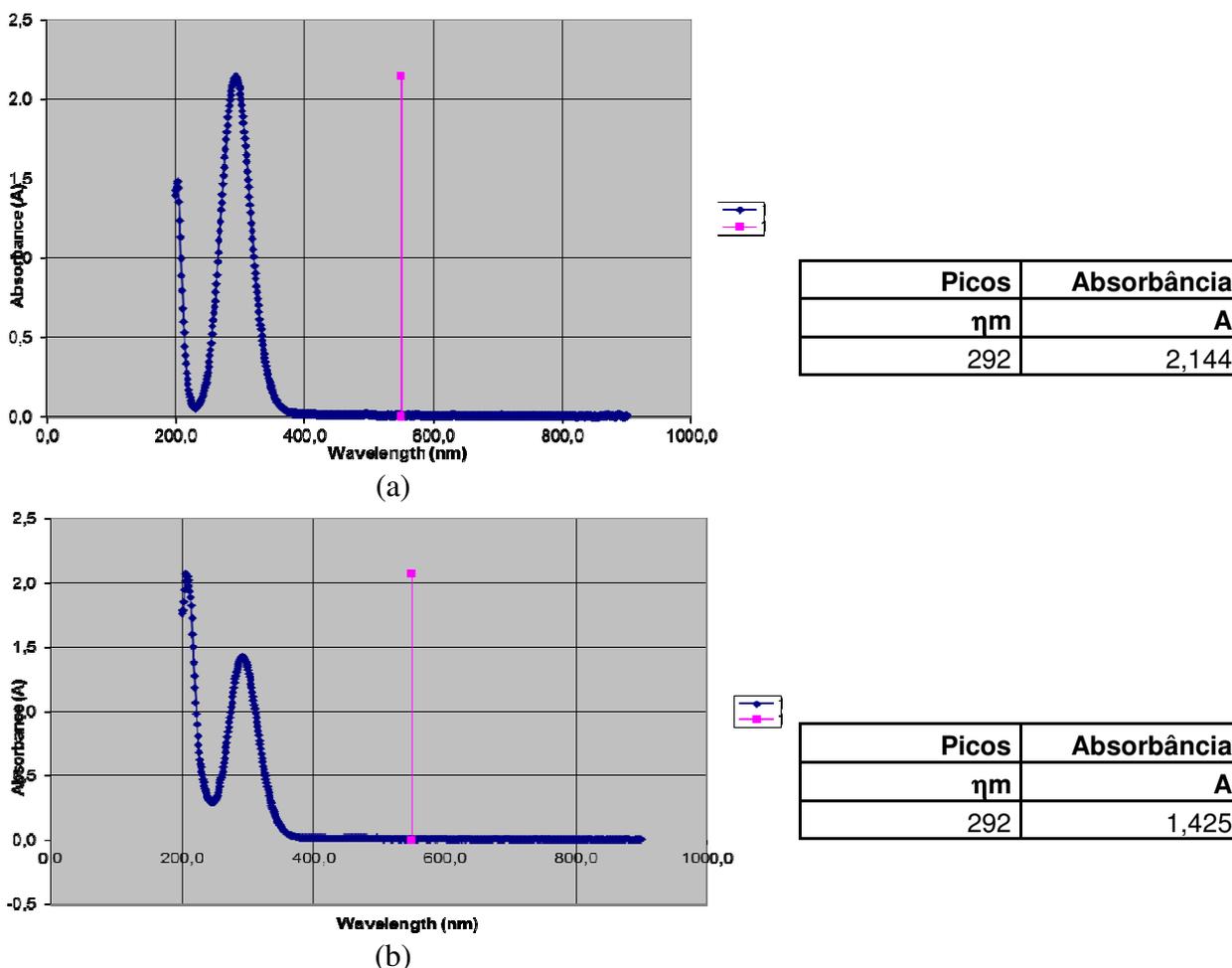


Figura 5.3.1 – Espectrofotometria de varredura na região de 200-900 nm para amostras de hipoclorito de sódio comercial (a) e efluente (b).

É importante registrar que, para realizar o escaneamento no Espectrofotômetro UV-Vis, a amostra de NaClO comercial 10-12% precisou ser diluída 100 vezes, enquanto no caso do efluente bastou uma diluição de 25 vezes. Isso indica o quanto o efluente usado no banho de sucessivos tratamentos oxidativos foi degradado.

As espécies de cloro têm bandas de absorção de UV características: um pico de HClO a 230 nm e um pico de ClO⁻ a 292 nm (MARCH, SIMONET, 2007; GU, JUN, KWON, 2012). Conforme pode ser observado na Figura 5.3.1, o espectro de absorção mostra o pico de absorbância bem definido na região UV em 292 nm, característico do íon ClO⁻, que é a espécie dominante em condições alcalinas. Os espectros evidenciam que não houve qualquer alteração no comprimento de onda do máximo de absorção, contudo, houve uma grande redução de absorbância para o efluente.

Quanto mais diluída a solução de NaClO, a absorbância é diminuída, ou seja, a intensidade com que o composto é absorvido em água é menor, de modo que é possível usar uma curva de calibração, pelo ajuste de uma reta para a concentração de NaClO em função da absorbância a um dado comprimento de onda (MARTINS, 2013), no caso, 292 nm. Assim, a partir da medida de absorbâncias a 292 nm das amostras de NaClO comercial 10-12% e do efluente, foram determinadas, respectivamente, as concentrações de 104.404 e 17.343 mg·L⁻¹.

Segundo Juang e colaboradores (2013), o UV₂₅₄ (absorbância a 254 nm) é diretamente proporcional à quantidade de compostos aromáticos, uma vez que este comprimento de onda é característico de grupos aromáticos e ligações duplas. Considerando que a Figura 5.3.1 mostra que a UV₂₅₄ não foi elevada, isso sugere isenção de carga orgânica na forma de compostos aromáticos no efluente. Deve-se registrar que as absorbâncias nesse comprimento de ondas para ambos os espectros foram semelhantes (0,38063 e 0,34073).

Para fins comparativos, o critério adotado no presente estudo prosseguiu com análises de uma solução nova de NaClO diluída a uma dosagem de 2,5% (v/v). Considerando que o NaClO é tóxico, mesmo em concentrações baixas, na ordem de ppm (MARTINS, 2013), esse critério comparativo foi essencial à condução dos testes de toxicidade.

A Tabela 5.3.2 apresenta os resultados dos valores obtidos para os parâmetros de interesse.

Tabela 5.3.2 - Resultados de caracterização dos parâmetros físico-químicos e toxicidade do efluente produzido pela exaustão do banho oxidativo comparado ao NaClO 2,5%

Parâmetro	Unidade	Hipoclorito de sódio diluído (2,5%)	Efluente
pH	-	11,12	8,95
Condutividade elétrica	mS·cm ⁻¹	28,2 (1:10) ^a	10,61 (1:10) ^a
Cor aparente	uH	0,018	0,021
Turbidez	UNT	0,163	23,0
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0,70684	0,34073
COT	mg·L ⁻¹	6,424	7,832
DQO	mg·L ⁻¹	123,6	164,8
Sólidos totais	mg·L ⁻¹	isento	isento
Sólidos suspensos	mg·L ⁻¹	isento	isento
Alcalinidade livre (NaOH residual)	%	0,88	0,36
Toxicidade aguda para <i>A. fischeri</i>	UTa 30 min ^b	AT ^c	AT ^c
Toxicidade aguda para <i>A. fischeri</i> após neutralização com tiosulfato de sódio	UTa 30 min ^b	1,77	2,27

Notas:

^a Diluição necessária.

^b Unidade tóxica aguda após 30 min.

^c Alta toxicidade: 100% dos organismos foram inativados em apenas 5 min de contato.

Observou-se que, de um modo geral, o efluente apresentou características bem próximas a uma solução diluída a 2,5% (v/v) de NaClO em todos os parâmetros analisados, destacando-se menor pH, menor condutividade, menor UV₂₅₄ e menor alcalinidade livre. A baixa carga orgânica observada pelas análises de COT e UV₂₅₄ no efluente aponta não haver a necessidade de tratamentos adicionais específicos.

Os testes de toxicidade mostraram que as amostras de solução a 2,5% (v/v) de NaClO e de efluente eram altamente tóxicas, conduzindo à inativação de 100% dos organismos em apenas 5 min de contato. Após a neutralização com solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), os resultados indicaram uma remoção parcial de toxicidade. Contudo, ambas as amostras continuaram apresentando toxicidade residual, com valores de UTa 30 min que são semelhantes entre si. Foi também realizado um teste de toxicidade complementar que indicou resultado de não toxicidade à *Aliivibrio fischeri* da solução de Na₂S₂O₃ usada na neutralização.

Esses resultados estão compatíveis com a literatura. Silveira (2004) avaliou a toxicidade aguda de efluentes de origem doméstica e hospitalar, usando *Daphnia similis*, antes e após a desinfecção com NaClO para inativação de *Escherichia coli* e *Enterococcus* sp, bem como o efeito da decoloração com Na₂S₂O₃. Foram usadas concentrações de 2 a 10 mg·L⁻¹ de cloro e a mesma concentração de Na₂S₂O₃ para inibir a ação oxidante. A autora reportou que,

independentemente de o efluente ser inicialmente não tóxico, a toxicidade aguda causada pelo cloro foi reduzida quando houve a decloração com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tanto no caso do efluente doméstico, quanto hospitalar. Fabris (2016) realizou testes de toxicidade aguda do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o organismo *Aliivibrio fischeri*. Foram testadas soluções de tiosulfato de sódio nas concentrações de 72, 36, 18, 9, 4,5 e 2,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e as porcentagens de inibição foram menores que 50%, sendo assim consideradas não tóxicas. Desse modo, o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ não representa uma interferência nos testes de toxicidade realizados no presente estudo.

Por fim, a neutralização com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ adotada no tratamento do efluente, conforme apresentando na seção 5.2, também se mostrou importante pela eficiência na redução da toxicidade.

5.4 Conclusões relativas ao reúso e tratamento dos efluentes oxidantes

Para os efluentes produzidos pela técnica de reciclagem, as principais conclusões são:

- a avaliação de reúso das soluções oxidantes nos banhos de imersão mostrou que o NaClO comparado ao KMnO_4 apresentou maior estabilidade, seja em termos de pH e outras características físico-químicas, quanto na ação oxidante ao longo do tempo. As soluções de KMnO_4 , seja em pH ácido ou neutro, apresentaram decomposição já ao longo da oxidação do terceiro lote de membranas, enquanto o banho de NaClO continuou produzindo membranas de alta permeabilidade (sem necessidade de reposição de oxidante), atingindo a produção de 36 lotes de membranas em triplicata, totalizando 108 membranas recicladas, nas condições avaliadas. Esse resultado levou à decisão de escolha final do NaClO como agente oxidante para a reciclagem das membranas.
- para o tratamento de efluentes fortemente oxidantes, agentes redutores são comumente empregados e, no presente estudo, o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) foi utilizado com sucesso para a neutralização.
- o efluente contendo NaClO exaurido, produzido ao longo da reciclagem de sucessivos lotes, foi caracterizado. Propriedades físico-químicas semelhantes às propriedades de uma solução nova de NaClO diluída a 2,5% (dosagem análoga) foram encontradas, enquanto testes de toxicidade aguda com a bactéria *Aliivibrio fischeri* indicaram que o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se mostrou capaz de reduzir a toxicidade de ambos de modo semelhante.

Capítulo Seis

Estudos de aplicação das membranas recicladas

6 CAPÍTULO SEIS – ESTUDOS DE APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS RECICLADAS

Em continuidade à avaliação técnica da reciclagem via tratamento oxidativo de membranas de OI descartadas, este capítulo apresenta, inicialmente, os resultados e discussões sobre a tendência à incrustação das membranas recicladas, análise de declínio de fluxo de permeado e mecanismos de incrustação envolvidos. Os métodos e procedimentos detalhados se encontram no Capítulo 3 (seções 3.2.8 e 3.2.9).

Na sequência, o capítulo mostra os resultados e discussões obtidos na série de ensaios em bancada com membranas recicladas, quando aplicadas no tratamento de amostras de águas superficiais e de água residuária municipal, no tocante ao desempenho da membrana e à qualidade do permeado obtido. Os procedimentos foram descritos na seção 3.4.

Por fim, o capítulo apresenta e discute os resultados dos testes em escala piloto usando um módulo espiral de membrana reciclada, aplicado ao tratamento de água superficial para fins de abastecimento humano, seguindo procedimentos apresentados na seção 3.5.

6.1 *Tendência à incrustação das membranas recicladas e mecanismos de incrustação*

Amostras de membranas recicladas obtidas pelos tratamentos oxidativos selecionados com NaClO e KMnO₄ foram submetidas a experimentos de incrustação acelerada, cujo modelo envolveu a mistura de quatro compostos orgânicos: albumina de soro bovino (BSA), alginato de sódio, ácido húmico e ácido caprílico, 0,05 g·L⁻¹ cada.

Durante a permeação da mistura orgânica, ocorreu um gradual declínio de fluxo de permeado, causado pelo fenômeno de polarização de concentração e/ou por incrustações, que provocam resistências adicionais à permeação.

O conhecimento do mecanismo de incrustação da membrana (formação de gel, adsorção, deposição, bloqueio de poros ou formação de torta) é a chave para o sucesso na limpeza de membranas de baixa pressão.

6.1.1 Tendência à incrustação das membranas recicladas

Os testes de incrustação acelerada da membrana reciclada com a mistura sintética orgânica foram conduzidos conforme descrição detalhada no capítulo de metodologia (seção 3.2.8).

A Figura 6.1.1.1 mostra os resultados experimentais do fluxo de permeado normalizado a 25 °C das membranas oxidadas em função do tempo, ao longo de 30 horas de permeação contínua à pressão de 2 bar (equivalente a $2,0 \cdot 10^5$ Pa).

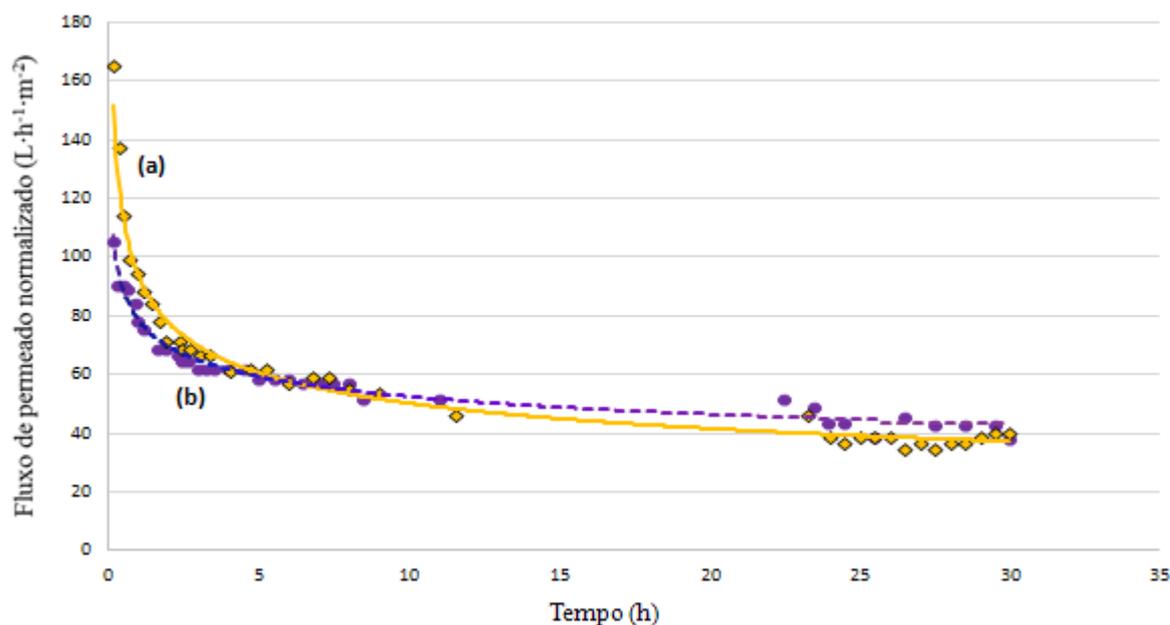


Figura 6.1.1.1 – Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (30 h de permeação contínua de mistura orgânica incrustante pH ~7) à pressão de 2 bar para amostras de membranas recicladas: oxidada com NaClO (a) e oxidada com $KMnO_4$ seguida de limpeza ácida (b). (Vazão: $2,4 L \cdot min^{-1}$).

Pela Figura 6.1.1.1, pode-se observar que em ambas as curvas houve um decaimento acentuado de fluxo de permeado durante as primeiras horas de permeação. Isso era esperado para o processo, associado ao fenômeno de polarização de concentração e/ou acumulação de incrustações, que podem ser reversíveis ou irreversíveis (TANG, CHONG, FANE, 2011). A análise de declínio de fluxo e dos mecanismos de incrustação são apresentadas na seção seguinte (6.1.2).

Embora o fluxo inicial da membrana reciclada com NaClO seja maior que da membrana reciclada com $KMnO_4$, após cerca de 7 horas de operação, o fluxo deixou de variar de modo expressivo com o tempo em ambos os casos, aproximando-se do estado estável. Ao final do

período, a partir de ~24 horas, as duas curvas se estabilizaram em $\sim 40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (equivalente a $1,1\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

Seguindo a metodologia adotada, após os experimentos de incrustação acelerada, foram realizadas limpezas alcalinas à temperatura ambiente para recuperação do desempenho. Foram comparadas as eficiência das soluções de limpeza de 0,1 e 0,2% (m/m) NaOH (pH 11-12) durante 20 min de imersão, e os resultados indicaram não ocorrer diferenças de eficiência.

Sucessivas limpezas alcalinas com 0,1% NaOH foram realizadas totalizando 20 min, 2h:20 min, 4 horas e 24 horas de imersão, intercaladas por ensaios de permeabilidade hidráulica. Por fim, as membranas também passaram por uma etapa adicional de limpeza com $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO (pH 10) de 16 horas. Os resultados de permeabilidade hidráulica das membranas recicladas, antes e após a limpeza química alcalina, foram reunidos na Tabela 6.1.1.1, incluindo os valores de recuperação de permeabilidade com base na permeabilidade inicial.

Tabela 6.1.1.1 – Resultados de permeabilidade hidráulica da Membrana “A” reciclada após incrustação acelerada a 2 bar e limpeza química alcalina

Etapas sucessivas de limpeza	Membranas recicladas		
	Oxidação NaClO (pH 11)	Oxidação KMnO ₄ (pH 4)	Oxidação KMnO ₄ (pH 6,5)
Permeabilidade média inicial ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	104,2	80,2	101,2
Permeabilidade após incrustação ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)	35,3	29,3	48,0
Permeabilidade após limpeza por 20 min – imersão em ultrassom ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) ^a	67,7	33,3	53,5
Permeabilidade após limpeza química por 2h20min – imersão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) ^a	67,0	35,4	60,5
Permeabilidade após limpeza química por 4 h – imersão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) ^a	67,0	35,0	60,0
Permeabilidade após limpeza por 24 h – imersão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) ^a	67,0	35,0	60,0
Permeabilidade após limpeza adicional por 16 h – imersão ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$) ^b	67,0	35,0	60,0
Recuperação de permeabilidade (%)	64,3	43,6	59,3

Notas:

^a NaOH a 0,1% (m/m) (pH 11-12).

^b NaClO $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 10).

Conforme mostrado na Tabela 6.1.1.1, tanto no caso da membrana reciclada com NaClO como com KMnO₄, foi possível observar que recuperações expressivas de permeabilidade foram obtidas logo na primeira etapa com 20 min de limpeza. No caso da membrana reciclada

com NaClO, nenhuma recuperação de permeabilidade foi obtida em tempos superiores, considerando que os resultados seguintes ficaram na mesma média. A limpeza adicional com NaClO 0,5 g·L⁻¹ por 16 horas também não resultou em recuperação adicional.

Esses resultados estão condizentes com os mecanismos de limpeza envolvidos e cinética propostos e verificados por Blanpain-Avet, Migdal e Bénézech (2004) quando o agente de limpeza é uma solução de NaOH. Os autores relataram que a remoção da maior parte da incrustação orgânica em membranas de MF e UF ocorre dentro dos primeiros minutos de limpeza (entre 0,3 e 12 min), por solubilização.

Por um lado, as membranas recicladas pelo tratamento com NaClO e com KMnO₄, apresentaram um desempenho semelhante de declínio de fluxo ao longo de 30 horas de operação. Em relação à limpeza alcalina após a incrustação, a membrana reciclada com NaClO demonstrou-se ligeiramente superior na recuperação de permeabilidade.

Neste ponto, vale considerar que após o tratamento oxidativo com NaClO, a membrana reciclada está pronta para uso, enquanto a membrana oxidada com KMnO₄, requer um passo adicional de limpeza ácida, para remoção da camada de MnO₂ que é formada sobre a superfície da membrana. Ao mesmo tempo, é de conhecimento que o NaClO tem um custo menor que o KMnO₄.

A partir do conjunto de avaliações para comparação entre o uso de ambos os agentes oxidantes para fins de reciclagem das membranas de OI e, principalmente com base na avaliação sistemática de reúso dos banhos de soluções oxidantes (resultados apresentados e discutidos detalhadamente na seção 5.1), o tratamento oxidativo com o banho de NaClO demonstrou-se com propriedades físico-químicas mais estáveis e mais eficiente em seu poder oxidante, portanto mais vantajoso tecnicamente, que o KMnO₄, para os objetivos do presente estudo.

Nesse contexto, a continuidade das análises de declínio de fluxo e de mecanismos de incrustação foi realizada somente com dados experimentais obtidos para amostras de membranas recicladas com NaClO.

Após repetições de ensaios de incrustação acelerada durante 30 horas com mais três amostras diferentes de membranas recicladas com NaClO, seguidos da limpeza alcalina em imersão por

20 min com solução 0,1% de NaOH à temperatura ambiente, os resultados indicaram que as recuperações de permeabilidade foram de 87,6, 88,2 e 78,5 %, que são consideradas satisfatórias.

6.1.2 Análise de declínio de fluxo e dos mecanismos de incrustação na membrana reciclada

A Figura 6.1.2.1 apresenta os resultados experimentais do fluxo de permeado normalizado a 25 °C em função do tempo, ao longo de 30 horas de permeação contínua da mistura de incrustantes orgânicos, usando quatro amostras de membranas recicladas com NaClO a diferentes pressões.

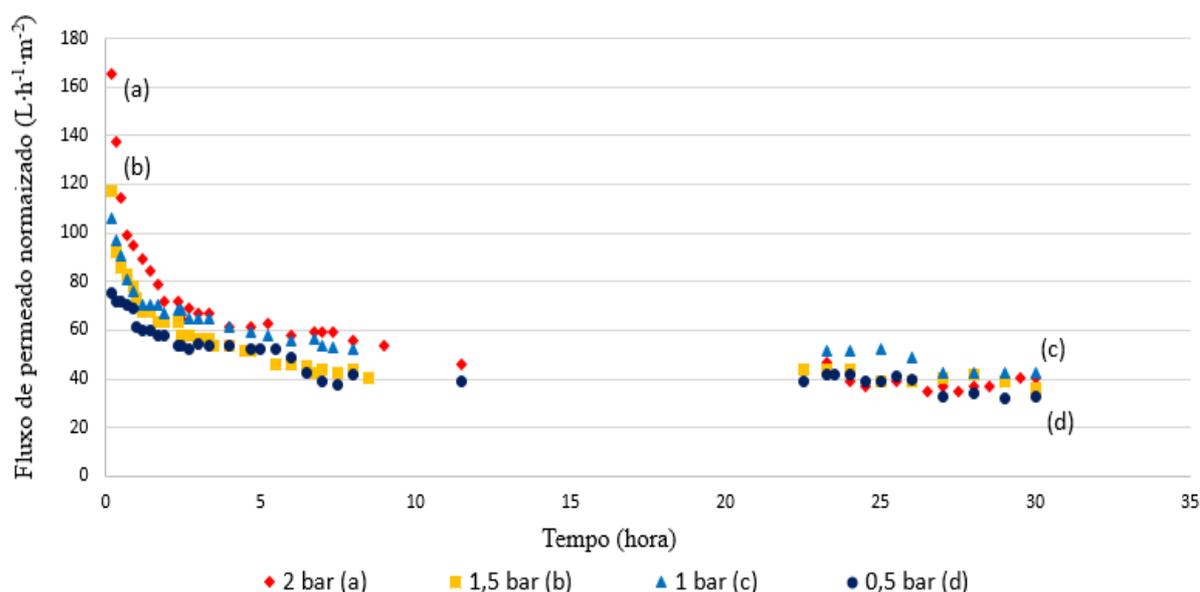


Figura 6.1.2.1 - Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (30 h de permeação contínua de mistura orgânica incrustante pH ~7) com a membrana reciclada com NaClO a diferentes pressões, sendo: 2 bar (a), 1,5 bar (b), 1 bar (c) e 0,5 bar (d). (Vazão $2,4 L \cdot min^{-1}$).

O gradual declínio de fluxo pode ser causado, além da polarização de concentração, pelas incrustações. A incrustação reversível ocorre, principalmente, pela formação de uma camada de torta (deposição, formação de gel) e pode ser removida por uma lavagem física apropriada, tal como lavagem de fundo ou lavagem de superfície. Ao contrário, a incrustação irreversível é causada pela adsorção e/ou bloqueio dos poros (CORBATÓN-BÁGUENA, ÁLVAREZ-BLANCO, VINCENT-VELA, 2015).

A partir da análise do declínio de fluxo de permeado da membrana reciclada, conforme Lee e Clark (1998) e sua relação com as pressões aplicadas e a resistência hidráulica total à transferência de massa, os resultados são apresentados na Tabela 6.1.2.1.

Tabela 6.1.2.1 – Análise de declínio de fluxo de permeado normalizado a 25 °C a diferentes pressões (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min⁻¹, pH ~7)

Pressão (bar)	Jw	Js	Ji	Jc	Resistência	PC	Incrustação	RT	Rm	Ref	Rir
					Total (100-RF) (%)	(FR-RF) (%)	(100-FR) (%)				
0,5	50,8	33,0	40,4	49,9	35,0	14,6	20,4	6,1·10 ¹¹	4,0·10 ¹¹	9,0·10 ¹⁰	7,0·10 ⁹
1,0	117,6	42,7	55,1	80,9	63,7	10,5	53,2	9,5·10 ¹¹	3,4·10 ¹¹	2,3·10 ¹¹	1,6·10 ¹¹
1,5	155,0	36,0	71,6	117,6	76,8	23,0	53,8	1,7·10 ¹²	3,9·10 ¹¹	3,3·10 ¹¹	1,2·10 ¹¹
2	191,2	40,4	93,7	159,3	78,9	27,9	51,0	2,0·10 ¹²	4,2·10 ¹¹	3,6·10 ¹¹	8,0·10 ¹⁰

Notas:

Jw = Fluxo de água destilada da membrana.

Js = Fluxo da mistura orgânica da membrana.

Ji = Fluxo de água destilada da membrana após incrustação.

Jc = Fluxo de água destilada após limpeza química da membrana.

RF = Fluxo relativo.

FR = Recuperação de fluxo.

PC = Polarização de concentração.

RT = Resistência total.

Rm = resistência intrínseca da membrana.

Ref = resistência devido à formação de torta.

Rir = resistência interna irreversível após limpeza química.

Como pode ser claramente visto a partir da Tabela 6.1.2.1, a pressões mais altas, um declínio de fluxo mais elevado foi observado em comparação com pressões mais baixas, sendo o melhor desempenho a 0,5 bar (0,5·10⁵ Pa). A baixa pressão é considerada favorável para minimizar o custo com energia. O declínio de fluxo causado pela incrustação foi dominante sobre a polarização da concentração (PC) em todas as pressões, sendo a PC um fenômeno causado por um aumento de concentração próxima à da superfície da membrana.

Com base no modelo de resistências em série, verificou-se que a contribuição para a resistência total por parte da incrustação foi menor que a resistência intrínseca da membrana. Além disso, da parcela de resistência causada por incrustações, a maior parte foi reversível após a limpeza física, sendo que a resistência irreversível, após a limpeza química, foi a menor parcela para todas as diferentes pressões aplicadas. Portanto, esse conjunto de resultados indica uma situação favorável à operação da membrana reciclada.

Na sequência, os mecanismos de incrustação em diferentes pressões transmembranas foram investigados. Conforme previsto na metodologia, para avaliar o mecanismo de incrustação

dominante, foi aplicado o modelo de Hermia. Considerando que a membrana reciclada apresenta um comportamento similar a membranas porosas, o modelo é compatível ao presente estudo. Os dados experimentais de fluxo normalizado a 25 °C foram comparados aos quatro tipos de incrustação previstos no modelo de Hermia. Os resultados resumidos são apresentados na Tabela 6.1.2.2.

Tabela 6.1.2.2 – Coeficientes de correlação R^2 pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Hermia a diferentes pressões (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min⁻¹, pH ~7 e temperatura 25 °C)

Modelos de incrustação	Coeficiente\Pressão	0,5 bar	1 bar	1,5 bar	2 bar
Modelo A (bloqueio completo)	R^2 (1h)	0,7186	0,9756	0,8539	0,9240
	R^2 (4h)	0,8129	0,7533	0,8196	0,7979
	R^2 (7h)	0,8317	0,7571	0,8439	0,7979
Modelo B (bloqueio padrão)	R^2 (1h)	0,7084	0,9782	0,8760	0,9368
	R^2 (4h)	0,8211	0,7782	0,8567	0,8413
	R^2 (7h)	0,8394	0,7951	0,8922	0,7264
Modelo C (bloqueio intermediário)	R^2 (1h)	0,6980	0,9799	0,8961	0,9475
	R^2 (4h)	0,8286	0,8021	0,8879	0,8770
	R^2 (7h)	0,8410	0,8303	0,9297	0,7729
Modelo D (formação de torta)	R^2 (1h)	0,6770	0,9805	0,9287	0,9623
	R^2 (4h)	0,8416	0,8455	0,9329	0,9241
	R^2 (7h)	0,8250	0,8898	0,9735	0,8454

Foram considerados, separadamente, os dados de fluxo ao longo de 1, 4 e 7 horas de permeação contínua. O modelo de Hermia foi aplicado com dados até 7 horas de operação, pois conforme já mencionado, após esse período, as condições experimentais mostraram que o fluxo de permeado deixou de variar de modo expressivo com o tempo, aproximando-se do estado estável.

Conforme demonstrado por Gu (2004) e Vela e colaboradores (2009), é adequado comparar os valores de R^2 somente para os diferentes modelos e as mesmas condições experimentais e não para as diferentes condições experimentais e o mesmo modelo, evitando-se distorções de interpretação dos dados.

Os números mostram que, à pressão de 0,5 bar (0,5·10⁵ Pa), em todas as condições, o ajuste dos dados experimentais a todos os modelos não é muito bom, principalmente para a primeira hora de permeação. Ao mesmo tempo, para o conjunto de dados experimentais, é possível verificar que os maiores valores de R^2 ocorrem para o mecanismo D (formação de torta). Isto significa que, para as condições experimentais avaliadas, o mecanismo de incrustação

dominante é a formação de camada de torta. O fluxo de permeado diminui à medida que a espessura da torta aumenta, uma vez que os materiais retidos próximos à superfície da membrana provocam resistência adicional à transferência de massa do fluido, conforme reportado por Tang, Chong e Fane (2011).

Entende-se que esse resultado é favorável aos objetivos de aplicação da membrana reciclada, uma vez que a incrustação pela formação de torta é comum nos processos de separação por membranas e reversível mediante procedimento adequado de limpeza. Essa conclusão é suportada pelos resultados de recuperação satisfatória de permeabilidade com água destilada após os procedimentos de limpeza alcalina, tal como apresentados na seção 6.1.1.

A Tabela 6.1.2.3 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelo modelo de Hermia para dados experimentais obtidos durante 7 horas de permeação com a membrana reciclada e a comparação com os valores medidos.

Tabela 6.1.2.3 – Parâmetros ajustados pelo modelo de Hermia a diferentes pressões e comparação entre valores de fluxo medidos experimentalmente e previstos (membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min⁻¹, pH ~7 e temperatura 25 °C)

Modelos de incrustação	Parâmetros	Pressão	0,5 bar	1 bar	1,5 bar	2 bar
Modelo A (bloqueio completo)	k (m ⁻¹)		0,0707	0,0792	0,1087	0,1241
	J _o (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		69,4	85,8	84,7	109,1
	J _{ss} (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		42,2	49,3	39,6	45,8
Modelo B (bloqueio padrão)	k (m ⁻¹)		0,0048	0,0047	0,0069	0,0067
	J _o (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		69,9	85,9	85,4	108,5
	J _{ss} (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		-0-	50,4	40,8	49,0
Modelo C (bloqueio intermediário)	k (h ^{-0,5} ·m ^{-0,5})		0,0013	0,0011	0,0018	0,0015
	J _o (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		70,4	86,2	87,0	108,7
	J _{ss} (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		42,9	51,8	41,5	50,8
Modelo D (formação de torta)	k (h·m ⁻²)		5,0·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵	6,0·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵
	J _o (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		70,7	100	100	111,8
	J _{ss} (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		42,6	56,8	43,9	52,7
Medições	J _m (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		75,4	106,0	116,9	165,7
	J _f (L·h ⁻¹ ·m ⁻²)		39,3	54	42,8	59,3

Notas:

k = coeficiente de transferência de massa.

J_o = fluxo inicial (conforme modelo ajustado para 7 h consecutivas de permeação).

J_{ss} = fluxo de estado estável (conforme modelo ajustado para 7 h consecutivas de permeação).

J_m = fluxo inicial medido experimentalmente.

J_f = fluxo final medido experimentalmente.

De acordo com as definições da constante k do modelo de Hermia (coeficiente de transferência de massa), esse parâmetro depende da pressão transmembrana, da viscosidade

dinâmica do permeado, da área bloqueada por unidade de fluxo de permeado e da resistência intrínseca da membrana (VELA *et al.*, 2009). Em outras palavras, pelo significado físico de k , os valores desse parâmetro devem ser maiores se a obstrução da membrana é mais grave. Para os dados experimentais obtidos no presente estudo, os valores de k são considerados pequenos, em especial para o modelo D (formação de torta).

No caso específico do modelo de formação de torta, segundo Vela e colaboradores (2009), a constante k representa uma relação entre as características da camada de torta e da membrana não incrustada, envolvendo quatro outros parâmetros: i) resistência específica da camada de torta (razão entre a resistência da camada de torta e a massa de soluto acumulada por área unitária da superfície da membrana e depende da densidade do soluto, do raio do soluto e da porosidade da camada de torta), ii) a massa da camada de torta por unidade de volume total de permeado através da membrana (depende da densidade do permeado, da fração em massa de soluto na torta, da razão de massa de torta molhada e seca e da área de membrana), iii) resistência intrínseca da membrana e, iv) fluxo inicial de permeado.

Os resultados apresentados na Tabela 6.1.2.3, indicam que, com o aumento da pressão, o fluxo de permeado aumenta, levando à rápida formação de uma camada de torta que pode ter contribuído para a prevenção da incrustação por bloqueio total ou parcial de poros.

Em relação aos valores previstos pelos quatro modelos para o fluxo inicial (J_0) e o fluxo de estado estável (J_{ss}), o que trouxe resultados mais próximos aos valores de fluxo medidos experimentalmente foi o mecanismo de formação de torta. O fluxo de permeado em estado estável previsto pelo modelo C (bloqueio padrão) é omitido na Tabela 6.1.2.3, pois esse modelo considera que não é atingido qualquer valor de limitação para o fluxo de permeado, isto é, o fluxo de permeado no estado estacionário é zero, conforme Vela e colaboradores (2009).

A característica de baixa tendência à incrustação da membrana reciclada pode ser atribuída, entre outros fatores, a sua baixa rugosidade superficial RMS, conforme apresentado detalhadamente na seção 4.2.4.

Adicionalmente, foram conduzidos ciclos sucessivos de ensaios de incrustação acelerada e limpeza química usando uma amostra de membrana reciclada com NaClO, totalizando 150 horas (5 ciclos). O fluxo de permeado foi monitorado ao longo de tempo, aplicando-se a

pressão pré-selecionada de 0,5 bar ($0,5 \cdot 10^5$ Pa), cuja análise prévia havia indicado condições e declínio de fluxo mais favoráveis. O perfil do fluxo de permeado da membrana reciclada em relação à incrustação é mostrado na Figura 6.1.2.2.

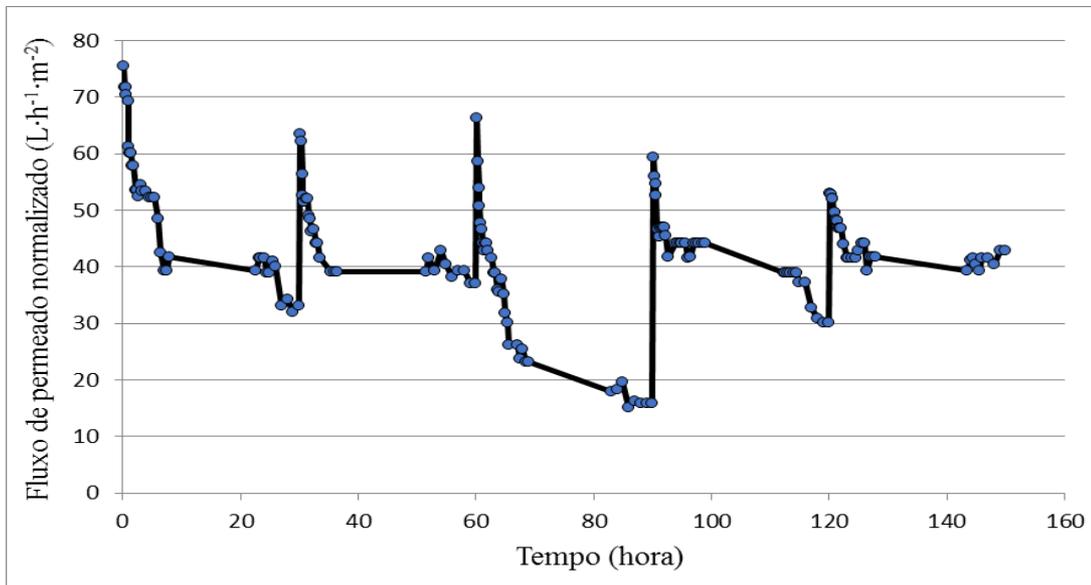


Figura 6.1.2.2 – Perfil do fluxo de permeado normalizado a 25 °C durante ciclos sucessivos de incrustação acelerada e limpeza alcalina de uma amostra de membrana reciclada ao longo de 150 h de permeação de mistura orgânica (Membrana reciclada com NaClO, vazão $2,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, pressão 0,5 bar, pH ~7).

Pode-se observar na Figura 6.1.2.2 que a recuperação de fluxo de permeado, sucessivamente, ao longo dos ciclos é obtida de modo favorável à membrana reciclada após a limpeza química. Esse resultado indica que a operação de longo período da membrana reciclada atende aos objetivos do presente estudo.

Além disso, numa situação de operação em maior escala, o fluxo tangencial colabora no controle da polarização da concentração, bem como é favorável a minimizar a formação de torta, permitindo que o sistema opere em condições de regime de transferência de massa. Velocidades maiores de escoamento (maior turbulência) criam maiores forças de cisalhamento, capazes de remover, ao menos em parte, o material retido, ou seja, promovendo condições favoráveis à redução da torta e, por decorrência, valores de fluxo de permeado mais altos. Por fim, a introdução de limpezas físicas na operação das membranas recicladas em maior escala, certamente pode reduzir as necessidades de paradas para limpezas químicas.

Em complemento aos estudos de reciclagem das membranas, foi realizada a caracterização da qualidade do permeado obtido a partir da mistura orgânica tratada.

6.1.3 Caracterização da qualidade do permeado obtido com a membrana reciclada

A Figura 6.1.3.1 apresenta um registro fotográfico da mistura orgânica empregada nos ensaios de incrustação acelerada da membrana ao lado do permeado obtido ao final do quinto ciclo de incrustação, mostrando redução da cor e turbidez.

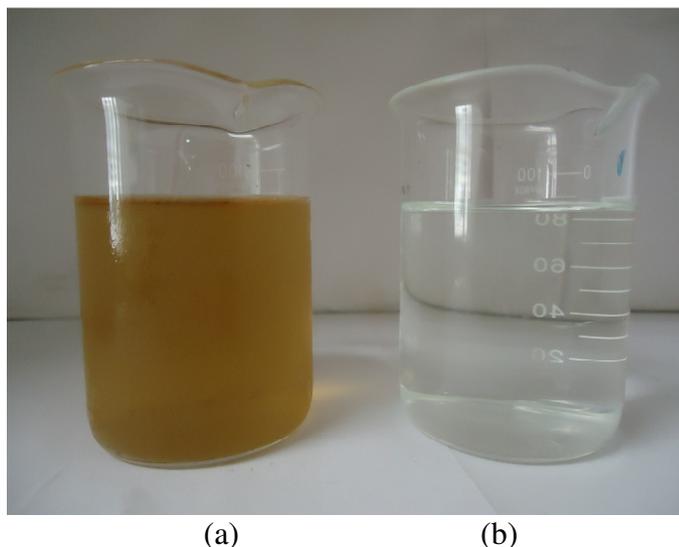


Figura 6.1.3.1 – Imagens da mistura orgânica de alimentação do sistema (a) e do permeado obtido com a membrana reciclada ao final do quinto ciclo de incrustação (b).

Análises de amostras em triplicata da mistura orgânica apresentaram COT de $3.290 \pm 99,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo que amostras de permeado coletados após 1,5 hora e após 30 horas de permeação contínua indicaram, respectivamente, uma redução de 10,7% e 8,2% de COT. A baixa remoção de COT era esperada, considerando que membranas de baixa pressão não são capazes de reter matéria orgânica dissolvida. Além disso, a proximidade nas porcentagens de remoção de COT sugere que a qualidade do permeado foi mantida aproximadamente constante ao longo de todas as horas de operação.

A Figura 6.1.3.2 apresenta a espectrofotometria de varredura na região de 200-900 nm (UV-Vis) para amostras de mistura orgânica e permeado, com respectivos relatórios das absorbâncias.

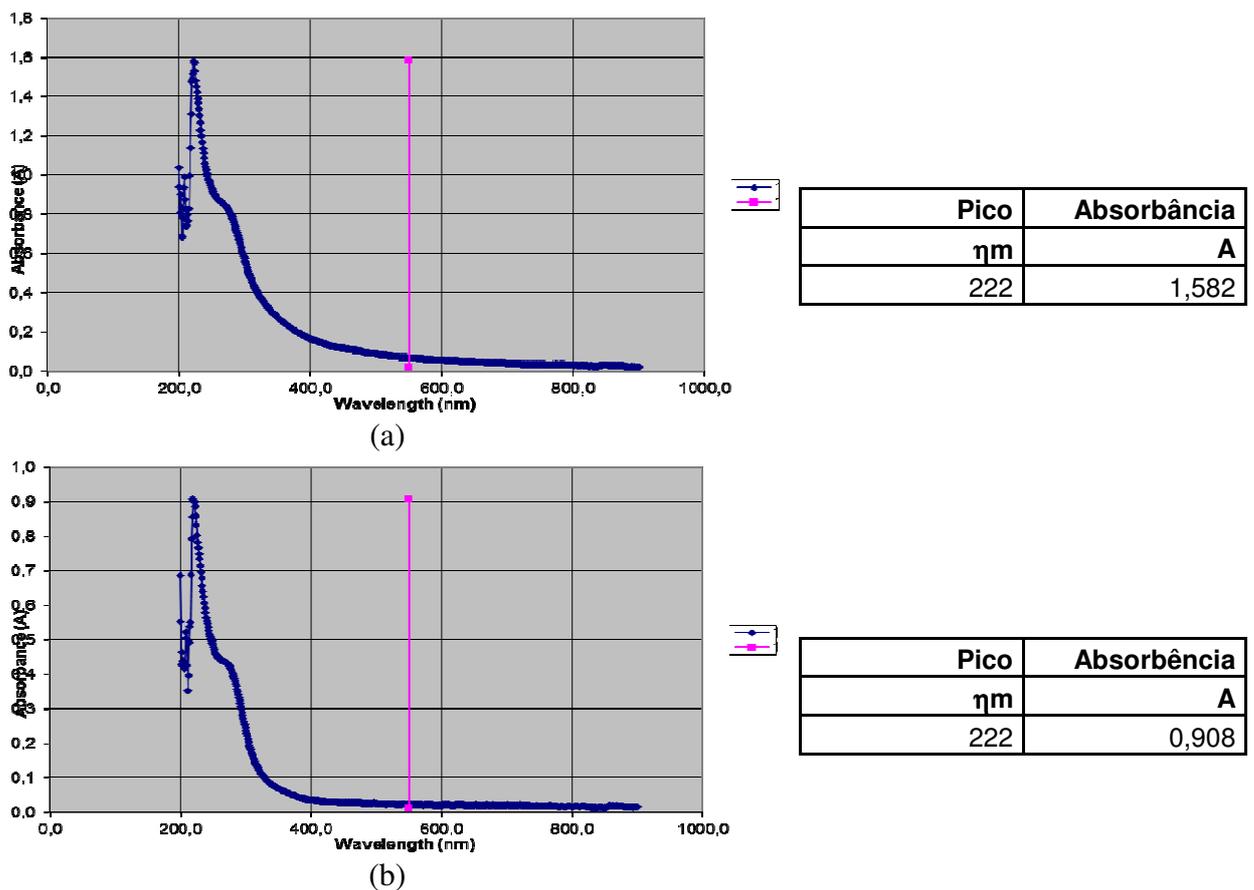


Figura 6.1.3.2 – Espectrofotometria de varredura na região de 200-900 nm para amostras de mistura orgânica (a) e permeado (b).

É importante registrar que ambas as amostras tiveram de ser diluídas 2 vezes para fins de adequada leitura das absorbâncias.

Os espectros na região do UV-Vis apresentaram decréscimos na absorbância com o aumento do comprimento de onda. Além da absorção máxima a 222 nm, foi observado na Figura 6.1.3.2 (a) um ombro na região entre 260 a 270 nm, que é indicativo de absorção de estruturas aromáticas (CANELLAS *et al.*, 2000), aqui sugerindo se tratar de ácido húmico. Na Figura 6.1.3.2 (b), esse ombro também foi observado, embora com uma intensidade menor em cerca de 50%, sugerindo que houve remoção de ácido húmico pela membrana.

Além disso, a albumina de soro bovino (BSA) possui um pequeno pico de absorção situado em 276 nm (FERREIRA, 2009), o qual não foi observado na Figura 6.1.3.2 (b), assim sugerindo retenção de proteína pela membrana.

Por fim, a Tabela 6.1.3.1 reúne os resultados da caracterização e análises de proteínas, carboidratos e substâncias húmicas das amostras da mistura orgânica de alimentação e do permeado, com indicação das respectivas remoções.

Tabela 6.1.3.1 – Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da mistura orgânica e permeado

Parâmetro	Unidade	Mistura orgânica	Permeado	Remoção (%)
pH	-	6,92	6,24	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.950	1.940	-
Cor aparente	uH	516	6,7	98,7
Turbidez	UNT	25,3	0,131	99,5
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,90387	0,46185	48,9
COT	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.290	3.021	8,2
DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.928,1	3.518,2	11,7
Proteínas	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	27,8	7,9	71,6
Carboidratos	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	22,1	11,9	46,0
Substâncias húmicas	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28,9	7,7	73,4

Conforme a Tabela 6.1.3.1, a considerável redução na cor aparente e turbidez pode ser explicada pela remoção do ácido húmico, que é responsável pela coloração da mistura orgânica estudada, ou seja, remoção de sólidos suspensos. No entanto, como esperado, não removeu a porção de matéria orgânica solúvel presente, que é indicado, principalmente, pela pequena remoção de COT e DQO.

O COT quantifica a quantidade de matéria orgânica, enquanto o UV₂₅₄ é um parâmetro que pode ser utilizado para estimar as substâncias húmicas, uma vez que este comprimento de onda é característico de grupos aromáticos e ligações duplas.

Em síntese, a avaliação das eficiências de rejeição para os diversos parâmetros avaliados na amostra de permeado da mistura orgânica forneceu a seguinte sequência: turbidez > cor aparente > substâncias húmicas > proteínas > UV₂₅₄ > carboidratos > DQO > COT.

De acordo com os respectivos fabricantes, a massa molar do BSA é de cerca de 66 kDa e a massa molar do alginato de sódio varia de 12 a 80 kDa. Em relação à massa molar do ácido húmico, é bastante heterogêneo e a distribuição pode variar de valores menores que 1 kDa a maiores que 100 kDa (KIM, YU, 2005; ROJAS et al., 2011).

Alguns autores que estudaram o desempenho de membranas de UF (AL-MOUDI, 2010; GAO et al. 2011) reportaram que as substâncias húmicas são as principais causadoras da

incrustação orgânica, sendo decorrente que quanto maior a concentração de poluentes, maior o declínio do fluxo permeado.

Segundo Rojas e colaboradores (2011), as membranas porosas (MF/UF) têm uma capacidade limitada para reter ácidos húmicos na água devido à baixa massa molar de algumas frações majoritárias desses ácidos. Assim, os autores recomendam que os processos de MF/UF sejam associados a operações de coagulação-floculação e sedimentação, com a finalidade de atingir o máximo de eficiência de remoção dos contaminantes e reduzir os efeitos de incrustação, desse modo, aumentando a produtividade dos sistemas de tratamento de água. Os ensaios foram realizados em escala piloto, utilizando cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante. Esses autores verificaram que com concentrações acima de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácidos húmicos na alimentação, a remoção desse contaminante pode chegar a 90% em sistemas de UF em espiral de polietersulfona com aeração (MMC 50 kDa), utilizando FeCl_3 como coagulante, seguida de etapa de sedimentação.

As diferenças de resultados reportados com os obtidos no presente trabalho em relação à retenção de substâncias húmicas, possivelmente, são decorrentes da menor MMC da membrana utilizada no estudo de Rojas e colaboradores (2011). Além disso, o presente estudo não adotou pré-tratamento da água de alimentação do sistema.

Os resultados analíticos explicitam que a membrana reciclada proporcionou elevadas rejeições de substâncias húmicas (ácido húmico), proteínas (BSA) e razoável remoção de carboidratos (alginato de sódio), indicando que esses compostos têm um papel significativo na formação de incrustações da membrana reciclada. Enquanto isso, o ácido graxo (ácido caprílico) certamente é o principal contribuinte ao teor orgânico do permeado.

6.2 Uso da membrana reciclada no tratamento de águas superficiais

Considerando o bom desempenho das membranas recicladas em termos de fluxo, seletividade e resistência à incrustação durante os ensaios com a mistura sintética, na sequência, o estudo de aplicação avaliou o tratamento de águas superficiais para fins de potabilidade.

Amostras de águas coletadas dos pontos de captação de água para abastecimento nos rios Doce, Paraopeba e das Velhas foram tratadas em escala de bancada (3 L cada) utilizando a membrana reciclada.

Ao longo das 8 horas de permeação, alguns parâmetros foram monitorados com o propósito de acompanhar a qualidade do permeado.

A Tabela 6.2.1 apresenta os valores de temperatura, pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez, monitorados ao longo do período de permeação e comparados aos parâmetros da água bruta.

Tabela 6.2.1 - Medidas de parâmetros indicativos da qualidade do permeado em função do tempo (8 h de permeação contínua de amostras de água superficial pH ~7). (Membrana reciclada com NaClO, vazão 2,4 L·min⁻¹, pressão 0,5 bar)

Amostra	Parâmetro	Unidade	Água bruta	Após 1 hora	Após 3 horas	Após 5 horas	Após 8 horas
Rio Doce	Temperatura	°C	21	21	21	21	21
	pH	-	6,76	6,62	7,2	6,78	7,09
	Condutividade elétrica	μS·cm ⁻¹	161	129,3	119,4	156,9	157,6
	Cor	uH	196	0	0	1,96	3,92
	Turbidez	UNT	56,5	0,199	0,122	0,123	0,105
Rio Paraopeba	Temperatura	°C	21	21	21	21	21
	pH	-	7,26	7,78	7,6	7,52	7,29
	Condutividade elétrica	μS·cm ⁻¹	176,3	139	146	155,7	175,8
	Cor	uH	442,7	10,21	9,33	3,40	3,40
	Turbidez	UNT	58,9	0,134	0,134	0,133	0,103
Rio das Velhas	Temperatura	°C	23	23	23	23	23
	pH	-	7,10	6,8	6,8	6,79	6,89
	Condutividade elétrica	μS·cm ⁻¹	107,3	100,2	97,5	94,4	102,6
	Cor	uH	333	8,02	8,02	4,01	8,02
	Turbidez	UNT	49,3	0,133	0,130	0,123	0,103

A Tabela 6.2.1 evidencia que todos os parâmetros monitorados do permeado mantiveram-se com valores aproximadamente constantes, sendo que apenas a condutividade elétrica indicou uma pequena oscilação. Isso demonstra que a qualidade do permeado não sofreu alteração ao longo de 8 horas de operação, atendendo ao interesse do presente estudo.

A Figura 6.2.1 apresenta um registro fotográfico das amostras de águas brutas dos três rios selecionados ao lado do permeado obtido ao final do tratamento da água do Rio das Velhas, mostrando a redução de cor e turbidez.

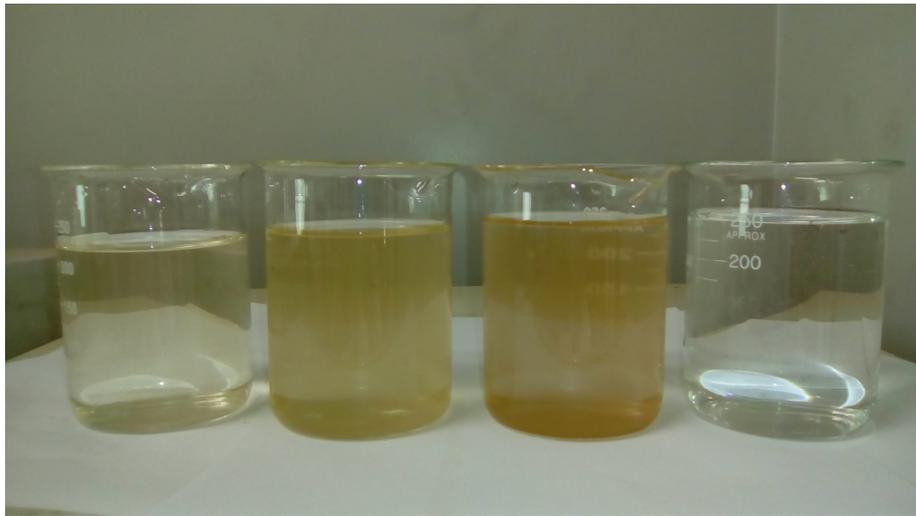


Figura 6.2.1 - Imagens das amostras de águas superficiais brutas, sendo da esquerda para a direita, Rio Doce, Paraopeba e das Velhas, comparadas ao permeado obtido com a membrana reciclada ao final de 8 h de permeação do Rio das Velhas.

O comportamento da membrana em relação ao declínio de fluxo de permeado normalizado a 25° C ao longo de 8 horas contínuas de permeação é apresentado na Figura 6.2.2.

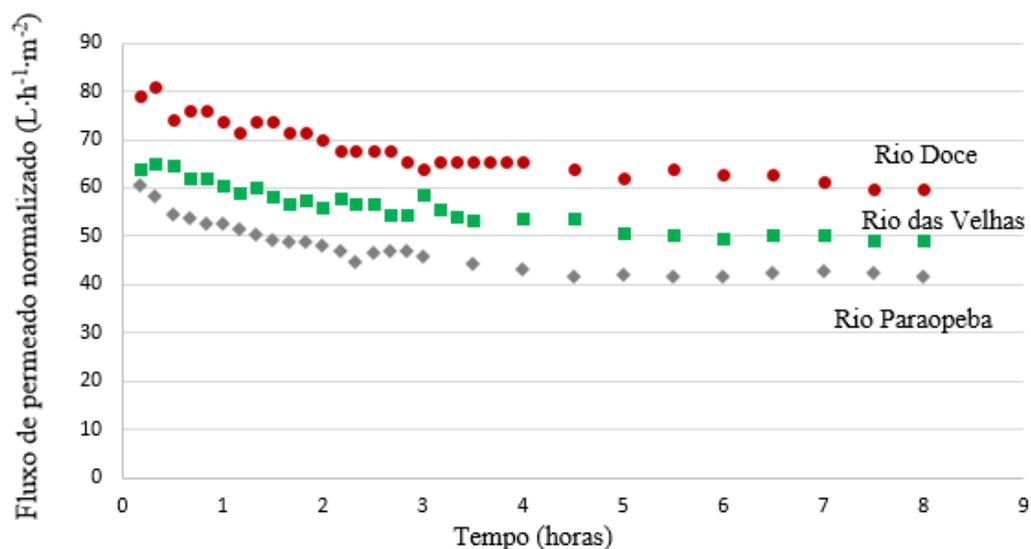


Figura 6.2.2 - Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (8 h de permeação contínua) de amostras de águas superficiais pH ~7 (Membrana reciclada com NaClO, vazão $2,4 L \cdot min^{-1}$, pressão 0,5 bar).

A Figura 6.2.2 mostra um declínio de fluxo de permeado não acentuado, ocorrido nas primeiras horas de operação, conforme esperado, causado pela polarização de concentração e/ou formação de torta. Observou-se que após quatro horas de permeação, o fluxo se tornou estável em todos os casos. Considerando que as amostras de membranas recicladas empregadas nos ensaios foram previamente caracterizadas em termos de permeabilidade

hidráulica, apresentando um fluxo médio de água a 0,5 bar ($5,0 \cdot 10^5$ Pa) de $97,5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), conclui-se um bom desempenho no tratamento de águas dos três rios avaliados, atendendo aos objetivos do presente estudo.

É importante registrar que a limpeza química convencional das membranas por imersão em dois estágios, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2) por 2 horas cada, à temperatura ambiente e enxágue intermediário com água destilada, demonstrou eficiência moderada na remoção das incrustações e consequente recuperação da permeabilidade em ~70% após os tratamentos das amostras de água dos três rios.

A caracterização físico-química da água bruta dos rios Doce, Paraopeba e das Velhas são apresentadas, respectivamente, nas Tabela 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4, com respectivos resultados de caracterização do permeado obtido ao final de 8 horas de permeação contínua.

Tabela 6.2.2 - Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e permeado

.Parâmetro	Unidade	Água bruta do Rio Doce	Permeado	Remoção (%)
pH	-	6,76	7,09	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	161	157,6	-
Cor aparente	uH	196	3,92	98,0
Turbidez	UNT	56,5	0,105	99,8
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,56956	0,41395	27,3
COT	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2,53	1,86	26,5
DQO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	42	N.D.*	-
Nitrogênio total	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1,758	< 1	-
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	19,1	18,5	-

Nota: * Não determinado (abaixo do limite de detecção).

Tabela 6.2.3 - Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Paraopeba e permeado

.Parâmetro	Unidade	Água bruta do Rio Doce	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,26	7,29	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	176,3	175,8	-
Cor aparente	uH	442,7	3,40	99,2
Turbidez	UNT	58,8	0,103	99,8
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,55804	0,40974	26,6
COT	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	< 1	< 1	-
DQO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	N.D.*	N.D.*	-
Nitrogênio total	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	< 1	< 1	-
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	19,5	18	-

Nota: * Não determinado (abaixo do limite de detecção).

Tabela 6.2.4 - Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio das Velhas e permeado

Parâmetro	Unidade	Água bruta do Rio Doce	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,10	6,89	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	107,3	102,6	-
Cor aparente	uH	333	8,02	97,6
Turbidez	UNT	49,3	0,103	99,8
UV ₂₅₄	cm^{-1}	0,46467	0,44686	3,83
COT	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	< 1	< 1	-
DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	N.D.*	N.D.*	-
Nitrogênio total	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	< 1	< 1	-
Alcalinidade	$\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$	20	19	-

Nota: * Não determinado (abaixo do limite de detecção).

Nas Tabelas 6.2.2, 6.2.3 e 6.2.4, expressivas remoções de cor aparente e turbidez são observadas, conforme expectativa do presente estudo. As amostras analisadas de água bruta dos três rios apresentaram baixa carga orgânica. Constata-se não ocorrer remoção de condutividade elétrica.

Comumente, as aplicações da tecnologia de UF no tratamento de águas para consumo humano referem-se à remoção da turvação natural das águas, matéria orgânica natural (MON) e cor resultante de substâncias orgânicas como ácidos húmicos e fúlvicos, sabor e odor, nitratos e pesticidas resultantes da agricultura e hidrocarbonetos clorados, entre outros. As substâncias húmicas (compostas por ácidos húmicos e fúlvicos), geralmente, representam a maior fração da matéria orgânica dissolvida presente em ambientes aquáticos e provêm da degradação química e biológica das plantas e resíduos animais, e da atividade de síntese microbiana.

Segundo a literatura, a membrana comercial de UF não remove alcalinidade, pois esse parâmetro está relacionado às substâncias dissolvidas na água bruta como carbonatos, bicarbonatos de cálcio, magnésio, íons de alumínio, de ferro e manganês. Igualmente, a faixa de rejeição da membrana reciclada não abrange grande parte desses compostos dissolvidos.

Deve notar-se que a membrana reciclada, de modo similar às membranas de UF, não é capaz de remover todos os compostos orgânicos. Por outro lado, o potencial de remoção completa de coliformes é uma especificação comumente reportada pelos fabricantes de membranas de UF. O parâmetro *Escherichia coli* é avaliado em contrapartida aos coliformes termotolerantes, pois se trata do único indicador inequívoco de contaminação fecal, humana ou animal (IGAM, 2016).

A Tabela 6.2.5 apresenta os resultados das análises microbiológicas para as amostras de água do rio Doce, Paraopeba e das Velhas, antes e após o tratamento com a membrana reciclada.

Tabela 6.2.5 – Parâmetros microbiológicos de amostras de águas superficiais antes e após tratamento com a membrana reciclada

Amostra	Parâmetro	Unidade	Água bruta	Permeado	Remoção (%)
Rio Doce	Coliformes totais	NMP·100 mL ⁻¹	10,9	< 1	100
	<i>Escherichia coli</i>	NMP·100 mL ⁻¹	< 1	< 1	- 0 -
	Bactérias heterotróficas	UFC·mL ⁻¹	> 5.700	< 1	100
Rio Paraopeba	Coliformes totais	NMP·100 mL ⁻¹	201,4·10 ²	< 1	100
	<i>Escherichia coli</i>	NMP·100 mL ⁻¹	12,1·10 ²	< 1	100
	Bactérias heterotróficas	UFC·mL ⁻¹	> 5.700	< 1	100
Rio das Velhas	Coliformes totais	NMP·100 mL ⁻¹	20,1·10 ⁴	< 1	100
	<i>Escherichia coli</i>	NMP·100 mL ⁻¹	4,1·10 ⁴	< 1	100
	Bactérias heterotróficas	UFC·mL ⁻¹	> 5.700	< 1	100

Notas:

NMP = Número Mais Provável em 100 mL.

UFC = Unidade Formadora de Colônia por mililitro.

Por meio dessas análises, foi possível concluir que a membrana reciclada removeu 100% de coliformes totais, *Escherichia coli* e de bactérias heterotróficas.

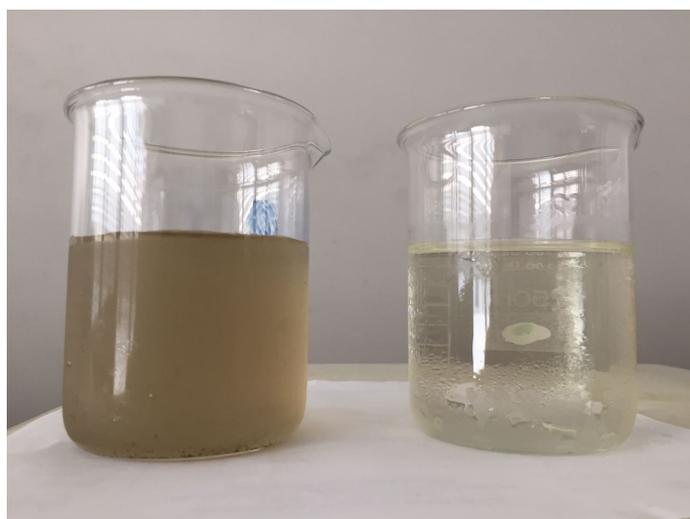
Assim, a qualidade do permeado obtido pelo tratamento das águas superficiais avaliadas atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira, segundo a Portaria MS nº 2.914 (BRASIL, 2011), para os parâmetros analisados.

Vale ressaltar que, sendo dispensado os processos prévios de coagulação-floculação e sedimentação, não houve introdução de produtos químicos para o tratamento da água, com isso, não houve produção de lodo, que é uma característica indesejável do sistema convencional de tratamento.

6.3 Uso da membrana reciclada no tratamento de água residuária municipal

Uma amostras de 3 L de água residuária coletada da ETE Onça, região metropolitana de Belo Horizonte/MG, foi tratada em escala de bancada utilizando a membrana reciclada.

A Figura 6.3.1 apresenta um registro fotográfico da amostra de água residuária secundária avaliada ao lado do permeado obtido ao final do tratamento, mostrando redução de cor e turbidez.



(a)

(b)

Figura 6.3.1 – Imagens da amostra de água residuária municipal de alimentação (a) e do permeado obtido com a membrana reciclada (b) ao final de 20 h de permeação.

Na sequência, a Figura 6.3.2 mostra o comportamento da membrana em relação ao declínio de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ao longo de 20 horas (não contínuas) de permeação da amostra de água residuária.

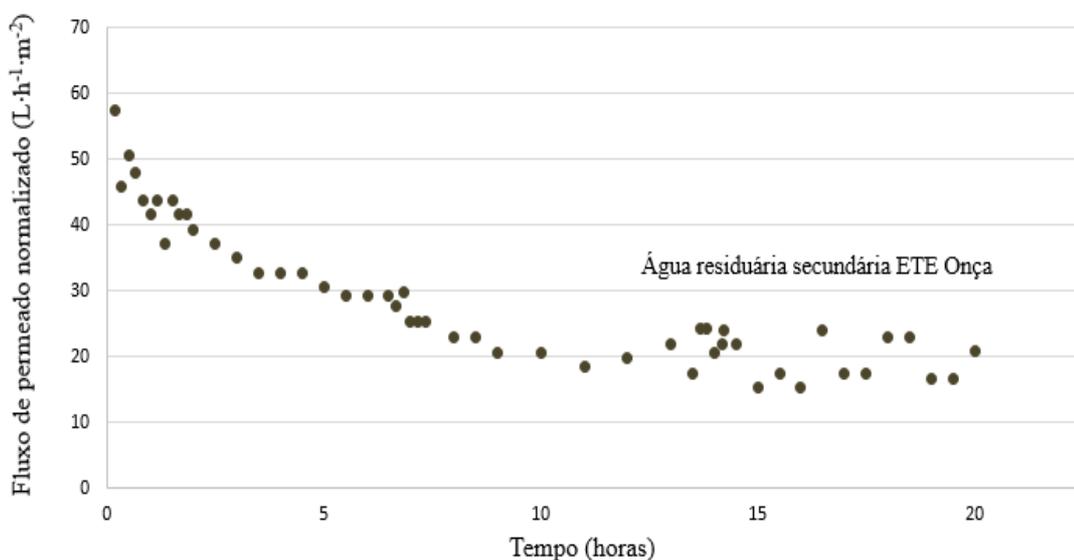


Figura 6.3.2 - Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (20 h de permeação não contínua) de amostra de água residuária pH ~8 (Membrana reciclada com NaClO, vazão $0,5 L \cdot min^{-1}$, pressão 0,5 a 1 bar).

A Figura 6.3.2 mostra um declínio de fluxo de permeado acentuado, ocorrido nas 8 horas iniciais de operação, conforme esperado, causado pela polarização de concentração e/ou formação de torta. Observou-se que o fluxo mostrou a tendência de estabilidade em torno de $20 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ($5,5 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$). Considerando que a amostra de membrana reciclada

empregada no ensaio foi previamente caracterizada em termos de permeabilidade hidráulica, apresentando um fluxo médio de água a 0,5 bar ($5,0 \cdot 10^5$ Pa) de $83,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), isso sugere um desempenho satisfatório da membrana reciclada no tratamento da amostra de água residuária avaliada, apesar da carga de matéria orgânica não dissolvida presente.

A limpeza química convencional das membranas por imersão em dois estágios, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2) por 2 horas cada, à temperatura ambiente e enxágue intermediário com água destilada, demonstrou-se eficiente na remoção das incrustações e consequente recuperação da permeabilidade em ~75% após o tratamento da amostra de água residuária.

Ao longo de 20 horas (não contínuas) de permeação, durante três dias consecutivos, vazão de $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ e pressão variando de 1 a 0,5 bar ($1,0 \cdot 10^5$ a $0,5 \cdot 10^5$ Pa), alguns parâmetros foram monitorados a cada hora com o propósito de acompanhar a qualidade do permeado. Os valores de pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez mantiveram-se aproximadamente constantes durante todo o tempo, indicando que a qualidade do permeado não sofreu alteração ao longo do tempo de operação, assim atendendo ao interesse do presente estudo. A Tabela 6.3.1 apresenta a caracterização físico-química da amostra de água residuária secundária da ETE Onça, com respectivos resultados do permeado obtido ao final de 20 horas de permeação (não contínua).

Tabela 6.3.1 - Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água residuária e permeado

Parâmetro	Unidade	Água residuária secundária ETE	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,98	$7,85 \pm 0,30^a$	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.581	$1.539 \pm 27,7^a$	-
Cor aparente	uH	196	$4 \pm 0,004^a$	98
Turbidez	UNT	37,2	$0,092 \pm 0,035^a$	99,8
COD ^b	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	23,34	1,81	92,2
DQO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	74,3	54,4	26,8
Nitrogênio total	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	52,41	45,83	12,6
Nitrogênio amoniacal	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	47,88	36,80	23,2
Sólidos suspensos totais	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	26	-	-
Sólidos suspensos voláteis	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	22	-	-
Dureza total	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.687,5	155	90,8
Fósforo	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5,63	3,65	35,2
Sulfato	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	49,4	31,3	36,6

Notas: ^a Médias para número de amostras $n = 20$ e respectivos desvios-padrão (DP).

^b Carbono orgânico dissolvido.

Conforme resultados da Tabela 6.3.1, a membrana reciclada promoveu elevadas remoções de turbidez, cor aparente, conforme esperado, e também de COD e dureza total.

Segundo a literatura, a membrana comercial de UF, comumente, não remove dureza total, pois esse parâmetro está relacionado às substâncias dissolvidas na água bruta como carbonatos, bicarbonatos de cálcio, magnésio, íons de alumínio, de ferro e manganês. Igualmente, a faixa de rejeição da membrana reciclada não abrange grande parte desses compostos dissolvidos. Assim como as membranas de UF comerciais, a membrana reciclada não remove condutividade elétrica. As remoções de fósforo e sulfato foram semelhantes.

Em síntese, a avaliação das eficiências de rejeição para os diversos parâmetros avaliados na amostra de permeado da água residuária secundária forneceu a seguinte sequência: turbidez > cor aparente > COD > dureza total > sulfato > fósforo > nitrogênio amoniacal > nitrogênio total > DQO.

6.4 Desempenho da membrana reciclada nos testes em escala piloto

Os resultados dos testes em escala piloto são apresentados a seguir, organizados segundo as duas configurações avaliadas de módulos da membrana, a saber: módulo placa-e-quadro e módulo espiral.

6.4.1 Teste com a membrana reciclada na configuração placa-e-quadro

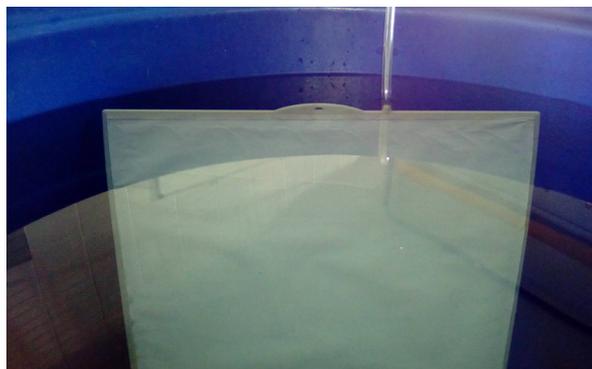
Considerando o bom desempenho de fluxo de permeado e comportamento relacionado à incrustação da membrana reciclada, avaliada no tratamento de efluente sintético, águas superficiais e amostra de água residuária, conforme relatado nas seções anteriores, um teste de caracterização da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro também foi conduzido.

Folhas duplas inteiras (envelopes) e espaçadores de membranas retirados de um módulo de OI BW30 (membrana “A”), tal como descrito no Capítulo 3 (Tabela 3.1.2.2), foram previamente reciclados, via tratamento oxidativo, e colados em um suporte comercial de ABS reutilizado, montando-se a configuração em placa-e-quadro, conforme descrito anteriormente.

A Figura 6.4.1.1 apresenta registros fotográficos da membrana reciclada montada na placa-e-quadro reutilizada.



(a)



(b)

Figura 6.4.1.1 - Imagens da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro, sendo: vista frontal (a), membrana submersa (b).

A membrana reciclada foi avaliada na configuração placa-e-quadro em relação à permeabilidade em água. O teste foi conduzido na vazão de $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pressões de 0,25, 0,5 e 0,75 bar (entre $0,25\cdot 10^5$ e $0,75\cdot 10^5$ Pa) à temperatura ambiente. Nessa condição, o resultado de permeabilidade da membrana foi determinada em $49,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (equivalente a $1,4\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), que é considerado um desempenho satisfatório no contexto do presente estudo.

Embora o resultado de permeabilidade hidráulica da membrana reciclada montada na configuração placa-e-quadro tenha mostrado uma permeabilidade menor em ~40% à média dos resultados obtidos nos ensaios de bancada, pode abrir discussão para uma nova frente de pesquisa, principalmente para aplicações com elevada concentração de sólidos e elevado potencial de incrustação.

6.4.2 Testes de reciclagem e desempenho do módulo espiral

Os testes escala piloto com o módulo espiral descartado constaram nos mesmos procedimentos de limpeza química em dois estágios, reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água e tratamento oxidativo com NaClO comercial em imersão, nas condições selecionadas e adotadas com base na série de ensaios em bancada, conforme apresentado de modo detalhado no Capítulo 4.

Os testes foram conduzidos com um módulo espiral de NF90 descartado (membrana “D”), tal como descrito no Capítulo 3 (Tabela 3.1.2.2), de 2,5 por 40 polegadas ($6,35 \cdot 10^{-2}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento), com área ativa de membrana de $2,6 \text{ m}^2$, cedido pela mesma empresa/aplicação que forneceu a membrana descartada “A” utilizada nos ensaios em bancada. A aplicação original do módulo foi o tratamento de efluente industrial visando ao reúso da água, após tratamento biológico, descartado há cerca de seis anos antes dos testes.

Para os testes em escala piloto foram necessários aproximadamente 3 L de cada solução de limpeza, 1,5 L de etanol comercial misturado a 1,5 L de água e 3 L de NaClO (10-12%) e os contatos com a membrana foram realizados em imersão usando o vaso de pressão. Na sequência, o módulo reciclado teve o desempenho avaliado para o tratamento de amostra de água do Rio Doce, coletada no ponto de captação para abastecimento, com fins de abastecimento humano/potabilidade.

6.4.2.1 Tratamentos do módulo espiral descartado e eficiência da reciclagem

A Figura 6.4.2.1.1 mostra os resultados de permeabilidade obtidos após a limpeza química completa e o reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água do módulo espiral.

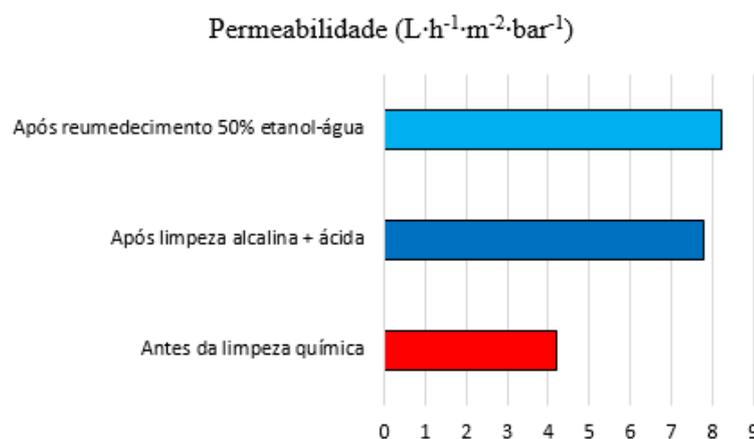


Figura 6.4.2.1.1 - Permeabilidade hidráulica antes e após as etapas de limpeza química e reumedecimento com mistura 50% (v/v) etanol-água do módulo espiral de NF descartado (membrana “D”).

A Figura 6.4.2.1.1 sugere que a limpeza química adotada proporcionou, nesse caso, um bom IP, sendo solução NaOH 0,1% (pH 11-12) seguida de solução HCl 0,2% (pH 1-2) em imersão. Deve-se observar que após a limpeza, a membrana exibiu um desempenho de permeabilidade similar ao indicado para membranas NF90 novas, conforme dados do fabricante, que é de $6,0 \pm 25\% L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ (equivalente a $1,7 \cdot 10^{-11} m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$). Desse modo, o reumedecimento parece não ter oferecido nenhum efeito expressivo. Outro aspecto a ser registrado é que as soluções de limpeza apresentaram pequena alteração de coloração após a limpeza por imersão e que nenhuma mudança na coloração da mistura etanol-água foi observada após o reumedecimento.

Os ensaios de permeabilidade hidráulica na unidade piloto foram conduzidos tal como descritos para os ensaios de bancada, utilizando-se volume de alimentação de 4 L (quantidade suficiente para recirculação no sistema piloto empregado), vazão de $3,2 L \cdot min^{-1}$ e temperatura ambiente.

A Tabela 6.4.2.1.1 apresenta os resultados de desempenho do módulo espiral em cada etapa do estudo.

Tabela 6.4.2.1.1 – Síntese dos resultados de desempenho do módulo espiral de NF (membrana “D”) em escala piloto

Descrição	Módulo espiral NF 2,5 polegadas
Permeabilidade tal como recebida ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	4,2
Permeabilidade após limpeza química ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	7,9
Permeabilidade após reumedecimento com etanol-água ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	8,2
Permeabilidade após oxidação por imersão em NaCl comercial por 2,7 h ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	8,2
Permeabilidade após oxidação por imersão em NaClO comercial por 4 h ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	8,2
Permeabilidade após oxidação por imersão em NaClO comercial por 8 h ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	8,2
Permeabilidade após oxidação por imersão em NaClO comercial por 16 h ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	11,3
Incremento de permeabilidade inicial (%)*	37,8
Permeabilidade após oxidação por recirculação em NaClO comercial por 4 h ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	11,3
Permeabilidade após repetição de limpeza química, seguida de imersão em NaClO comercial por 16 h adicionais ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	22,6
Incremento de permeabilidade intermediário (%)*	175,6
Permeabilidade após segunda repetição de limpeza química, seguida de reumedecimento com mistura etanol-água e imersão em NaClO comercial por 16 h adicionais ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)	68,9
Incremento de permeabilidade final (%)*	740,2
Rejeição salina após limpeza química e reumedecimento (%)	95,4
Rejeição salina após reciclagem (%)	15
Diminuição de rejeição salina (vezes) *	6,4

Nota: * comparação em relação à situação após limpeza e reumedecimento inicial.

Durante o tratamento oxidativo, o NaClO usado no enchimento do vaso de pressão, na imersão completa da membrana, sofreu uma alteração imediata na coloração, mudando de amarelo típico para uma cor castanho escuro, inclusive com o aparecimento de material em suspensão. Essa ocorrência indica o consumo imediato do NaClO durante a oxidação, sendo que o fenômeno de mudança de coloração do banho de NaClO não ocorreu ao longo da série de ensaios em bancada. A principal hipótese é que no módulo piloto, apesar da limpeza química prévia da membrana, a presença de matéria orgânica incrustante acumulada junto aos espaçadores internos às folhas de membrana tenha sido removida somente durante o contato com o NaClO. Após esse contato inicial com a membrana descartada, o NaClO usado continuou apresentado pH 11, tendo sido reutilizado.

Conforme mostrado na Tabela 6.4.2.1.1, somente após 18 horas de contato por imersão com NaClO, o módulo apresentou um aumento de permeabilidade, indicando oxidação parcial e

mudança nas propriedades da membrana. Contudo, o IP de 37,8% é considerado pequeno quando comparado aos elevados desempenhos das amostras de membranas em bancada após a reciclagem com 300.000 ppm·h de NaClO.

Em caráter suplementar, o módulo espiral foi tratado mediante recirculação do NaClO durante quatro horas consecutivas. Foi realizada a troca do NaClO usado nos testes em imersão. Já no início da recirculação de NaClO, foi observado, novamente, o escurecimento do oxidante, embora em menor intensidade.

Por fim, após o ensaio de permeabilidade hidráulica, constatou-se que não ocorreu qualquer IP adicional, ou seja, o módulo continuou apresentando o desempenho de $11,3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ que havia sido obtido após o período de imersão.

A limpeza química convencional em dois estágios foi repetida, sendo que após a limpeza ácida, um forte escurecimento na solução foi observado, inclusive com a remoção de matéria em suspensão. Isso reforça a ideia de que o NaClO teve até o momento a função de limpeza da membrana e não o efeito desejado de oxidação química para fins de reciclagem, certamente, devido à severidade da incrustação orgânica da membrana.

O resultado do ensaio de permeabilidade após 16 horas adicionais de imersão em NaClO comercial foi de $22,6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ($6,3\cdot 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), como indicativo de que a membrana descartada começou a ser oxidada.

Por fim, após nova repetição do ciclo completo de limpeza química em dois estágios, reumedecimento com mistura etanol-água e tratamento oxidativo, a membrana foi reavaliada, mostrando uma permeabilidade hidráulica elevada a $68,9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (equivalente a $1,9\cdot 10^{-10} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), associada a uma rejeição salina reduzida de 95,4% a 15%. Esses resultados demonstram que as propriedades seletivas da membrana foram modificadas, ou seja, a reciclagem ocorreu de modo bem sucedido. É importante observar que esses resultados de desempenho de permeabilidade hidráulica e de rejeição salina são similares aos obtidos nos ensaios em bancada para as amostras em triplicata da membrana de NF, tal como apresentado no Capítulo 4, seção 4.1.10. As diferenças entre o ensaio piloto e os ensaios de bancada revelaram-se em relação ao volume de NaClO consumido e/ou do tempo necessário para o contato e a possibilidade de reúso do NaClO para diversos lotes.

Diante dessa sequência de resultados, pode-se concluir que a reciclagem de módulos espirais de membranas poliméricas via tratamento oxidativo, mantendo-se a integridade física do módulo, nas condições avaliadas, não pode ser realizada com a mesma eficiência constatada por meio dos ensaios em bancada, mantidas situações similares. Isso pode ser explicado pela resistência imposta pelas folhas duplas (envelopes) de membranas enroladas no interior do módulo, intercaladas pelos espaçadores, que certamente influenciam na qualidade do contato com o agente oxidante, seja por imersão prolongada, seja por recirculação.

Considerando que o NaClO comercial inicialmente empregado foi consumido para a limpeza química do módulo, com necessidade de troca do NaClO para fins de oxidação química, foi consumido o triplo do volume esperado de NaClO. Estima-se que foi necessário um tempo de contato de 32 horas, correspondendo a uma intensidade de contato de 3.520.000 ppm·h.

Até a presente data, trabalhos antecedentes que se dedicaram ao estudo e avaliação da reutilização e reciclagem de membranas de OI (LAWLER *et al.*, 2013; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015) não publicaram resultados de desempenho de membranas recicladas em escala piloto. É importante observar também que nesses trabalhos, foram avaliadas membranas de OI descartadas oriundas de unidades de dessalinização de água do mar, enquanto o presente estudo avaliou no teste piloto um módulo de NF procedente de uma refinaria de petróleo.

6.4.2.2 Desempenho do módulo espiral reciclado no tratamento de água superficial

O módulo espiral reciclado (membrana “D”) foi avaliado em termos de desempenho no tratamento de uma amostra de 50 L de água coletada do Rio Doce em abril de 2017.

O desempenho do módulo espiral reciclado em escala piloto em relação ao declínio de fluxo de permeado normalizado a 25 °C, na vazão de 3,2 L·min⁻¹, pressão de 1 bar (1,0·10⁵ Pa), ao longo de 24 horas contínuas de permeação é apresentado na Figura 6.4.2.2.1.

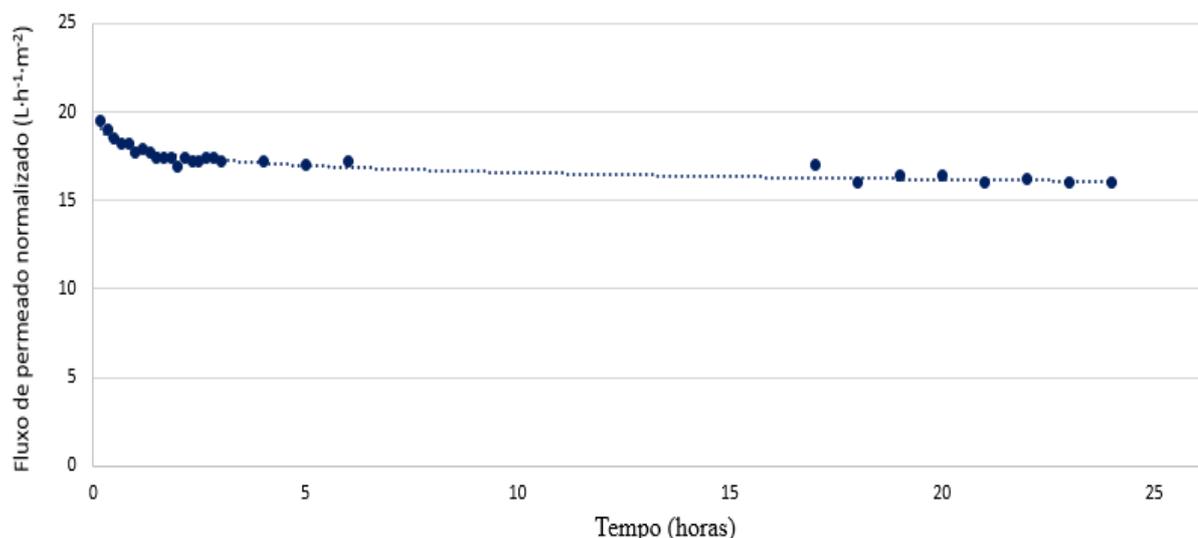


Figura 6.4.2.2.1 - Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (24 h de permeação contínua) de água do Rio Doce pH ~7 em teste piloto (Membrana reciclada com NaClO, vazão $3,2 L \cdot min^{-1}$, pressão 1 bar).

A Figura 6.4.2.2.1 mostra um declínio de fluxo de permeado não acentuado, ocorrido nas primeiras horas de operação, conforme esperado, causado pela polarização de concentração e/ou formação de torta. Observou-se que após cerca de três horas de permeação, o fluxo mostrou a tendência à estabilidade em $\sim 16 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ($4,4 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$). Considerando que a o módulo espiral de membrana reciclada empregado no ensaio foi previamente caracterizado em termos de permeabilidade hidráulica, apresentando um fluxo médio de água a 1 bar ($1,0 \cdot 10^5 Pa$) de $19,5 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ($5,4 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$), conclui-se um ótimo desempenho no tratamento da amostra de água do Rio Doce no teste piloto, atendendo aos objetivos do presente estudo.

Após o tratamento da água do Rio Doce por 24 horas, a limpeza química convencional do módulo espiral piloto por imersão em dois estágios, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2) por 2 horas cada, à temperatura ambiente e circulação intermediária com água, demonstrou-se eficiente para a remoção das incrustações e consequente recuperação da permeabilidade da membrana.

A Figura 6.4.2.2.2 mostra os resultados de ensaios de permeabilidade obtidos antes e após a limpeza química completa do módulo espiral reciclado, que foi incrustado durante o teste piloto no tratamento da água do Rio Doce.

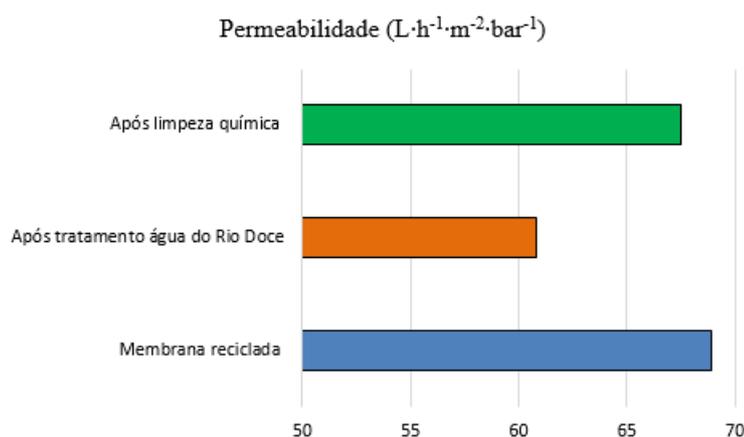


Figura 6.4.2.2.2 - Permeabilidade hidráulica antes e após a limpeza química completa do módulo espiral reciclado (membrana “D”) utilizado no teste piloto com água do Rio Doce.

Conforme Figura 6.4.2.2.2, a permeabilidade hidráulica obtida após a limpeza química convencional foi de 67,5 L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹ (1,9·10⁻¹⁰ m³·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹), correspondendo a uma recuperação de ~98% da permeabilidade inicial do módulo espiral reciclado.

Alguns parâmetros foram monitorados a cada hora com o propósito de acompanhar a qualidade do permeado. Os valores de pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez mantiveram-se aproximadamente constantes durante todo o tempo, indicando que a qualidade do permeado não sofreu alteração ao longo do tempo de operação, assim atendendo ao interesse do presente estudo. A Tabela 6.4.2.2.1 apresenta os resultados dos parâmetros analisados da água bruta do Rio Doce e permeado obtido com a membrana reciclada no teste piloto.

Tabela 6.4.2.2.1 - Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e permeado do teste piloto

Parâmetro	Unidade	Água bruta do Rio Doce	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,48	7,42 ± 0,24 ^a	-
Condutividade elétrica	μS·cm ⁻¹	196,9	192,5 ± 10,66 ^a	-
Cor aparente	uH	113	1,9 ± 0,004 ^a	98,3
Turbidez	UNT	10,5	0,11 ± 0,001 ^a	99,0
COT	mg·L ⁻¹	10,8	6,78	37,2
DQO	mg·L ⁻¹	26,4	15,3	42,0
Nitrogênio total	mg·L ⁻¹	9,985	< 1	90,0
Alcalinidade	mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	26,97	15,93	40,9
Coliformes totais	NMP·100 mL ⁻¹ ^b	> 2.419,2	< 1	100
<i>Escherichia coli</i>	NMP·100 mL ⁻¹ ^b	> 2.419,2	< 1	100
Bactérias heterotróficas	UFC·mL ⁻¹ ^c	> 5.700	< 1	100

Notas:

^a Médias para número de amostras n = 10 e respectivos desvios-padrão (DP).

^b NMP = Número Mais Provável em 100 mL.

^c UFC = Unidade Formadora de Colônia por mililitro.

Os parâmetros que não foram monitorados a cada hora foram analisados após o estabelecimento do fluxo estável. Os resultados obtidos no presente estudo permitem observar que o módulo espiral reciclado tem um desempenho similar à membrana de UF, atendendo à Portaria nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011) para os parâmetros analisados.

6.5 Aplicação de membranas no tratamento de água e em sistemas descentralizados

Nos últimos anos, vem sendo avaliada tecnicamente a capacidade e a eficiência de remoção de contaminantes por membranas de UF em configuração espiral para tratamento de água com fins de potabilidade.

Considerando-se que os custos das membranas diminuíram rapidamente nas últimas décadas, os sistemas de membranas também se tornaram acessíveis para aplicações de baixo custo em países em desenvolvimento. Sistemas de UF em grande escala são operados a uma pressão entre 0,5 e 1 bar ($0,5 \cdot 10^5$ e $1,0 \cdot 10^5$ Pa) e exigem bombas para operação e retrolavagem. No entanto, alguns sistemas podem ser operados por gravidade, evitando-se os custos da bomba e de eletricidade, e isso pode ser uma opção bastante propícia para aplicações descentralizadas, em pequena escala (PETER-VARBANETS *et al.*, 2009).

Arnal e colaboradores (2009) relataram a experiência de 10 anos do projeto humanitário AQUAPOT que envolveu o projeto, instalação, operação e monitoramento de sistemas compactos de membranas de UF para produção de água potável em regiões rurais do Equador e Moçambique. O trabalho descreveu a unidade contendo dois módulos de membrana UF em polissulfona enrolada em espiral (Hydranautics 4040 TFV P100) com um corte de 100 kDa e produção de $1.000 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ de permeado a uma pressão de trabalho de 2,5 a 4 bar ($2,5 \cdot 10^5$ Pa a $4,0 \cdot 10^5$ Pa). O pré-tratamento da água de superfície (rio ou lagoa), era composto por um filtro de areia (300 μm), microfiltro (25 - 50 μm) e sistema de limpeza (contendo vários tanques e uma unidade de bombeamento de um HP (0,75 kW)). Os autores concluíram que a tecnologia é confiável para garantir abastecimento de água potável de modo contínuo. Embora ainda possa existir a ideia de que as membranas são uma tecnologia inacessível para os países em desenvolvimento e que muitas vezes não podem ser mantidas em contextos remotos, o projeto AQUAPOT mostrou que as instalações de UF podem ser uma opção viável para obter água segura por meio de sistemas descentralizados em áreas rurais. Um aspecto importante a ser considerado pelos governos locais é a modularidade dos sistemas e adaptabilidade aos

contaminantes, que os tornam uma tecnologia adequada para reduzir a mortalidade e as doenças transmitidas pela água relacionadas com a ingestão de água contaminada, a curto e médio prazo.

Silva (2008), que avaliou o tratamento de água bruta captada às margens da Lagoa da Pampulha em Belo Horizonte/MG, usando membrana UF espiral, reportou que o permeado produzido pela unidade piloto atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira para os seguintes parâmetros analisados: turbidez, cor aparente e *Escherichia coli*. O sistema de UF produziu permeado com turbidez abaixo de 0,45 uT durante todo processo monitorado na pressão de 138 kPa. No início da operação de UF, durante as primeiras 25 horas, o efluente tratado apresentou valores de turbidez por volta de 0,15 uT. A eficiência média de remoção de cor aparente superou 90% na unidade piloto (93 uH na alimentação para 5 uH no permeado), enquanto a eficiência média de remoção de cor verdadeira foi de aproximadamente 50% (sendo encontrado o valor médio de 8 uH no ponto de captação), pois a membrana de UF rejeita parcialmente as substâncias orgânicas dissolvidas na água bruta. O autor também afirmou que o sistema removeu completamente células de algas e cianobactérias durante 80 horas de monitoramento da unidade-piloto. Acrescenta-se que houve uma etapa de pré-filtração em filtro de areia tipo piscina para auxílio do sistema e prolongamento da vida útil da membrana. A membrana de UF removeu microcistinas (endotoxinas) para um intervalo de pressão de 138 kPa a 276 kPa. Acrescenta-se que nessa faixa de pressão não houve lise celular, pois não foi detectada microcistina no permeado pelo método imunocompetitivo ELISA (Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay). A membrana de UF, cuja MMC é $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, não removeu saxitoxinas, pois a MMC dessa toxina alcaloide é menor que $1.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Essa conclusão foi baseada nas análises qualitativas de cromatografia líquida (HPLC).

Em aprofundamento dos estudos da UF para aplicações descentralizadas, Peter-Varbanets, Gujer e Pronk (2012) investigaram o efeito da operação intermitente e da lavagem na estabilização do fluxo de permeado em processo de UF de água potável em condições de ultrabaixa pressão. Os principais resultados apontaram que o declínio do fluxo e a percentagem de recuperação durante a operação intermitente, com ou sem lavagem, foram reversíveis. A estabilização do fluxo estável médio, quando ocorreu o declínio absoluto durante o tempo de funcionamento, foi igual ao aumento de fluxo durante o tempo de paralisação. Além disso, durante os períodos de paralisação, partículas depositadas na camada

de incrustação formaram agregados maiores. Assim, para além da retrodifusão, processos de agregação também desempenharam um papel importante durante a paralisação e recuperação do fluxo. Conforme relatado pelos autores, o efeito de funcionamento intermitente sobre o fluxo do sistema pode ser previsto, consoante à duração da paralisação e períodos de funcionamento. Isso permite que a capacidade de produção do sistema de funcionamento intermitente em longo prazo possa ser estimada. Segundo esse estudo, quando o sistema foi operado intermitentemente com lavagem, uma capacidade de produção máxima foi observada em aproximadamente 21 horas de funcionamento por dia (3 horas parado). Quando foi operado intermitentemente, sem lavagem, a capacidade diminuiu com a diminuição do tempo de operação.

No Brasil, os estudos de Mierzwa e colaboradores (2008; 2012) avaliaram a influência das condições operacionais específicas sobre o desempenho de uma unidade piloto de UF instalada no reservatório Guarapiranga, na Região Metropolitana de São Paulo. Foi usado um módulo espiral de membrana composta de poliamida e polissulfona. Os autores verificaram que as membranas em espiral podem ser operadas por longos períodos sem declínio expressivo de fluxo de permeado, mesmo quando foi usado um sistema de pré-tratamento muito simples, além de uma alta percentagem de recuperação. A média de fluxo de permeado foi $19,7 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($5,5\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), em 4,67 bar ($4,67\cdot 10^5 \text{ Pa}$) a 25 °C. Segundo os autores, o problema de bioincrustação foi minimizado por um passo de pré-desinfecção da água de alimentação. Os resultados de testes operacionais mostraram que o volume de permeado produzido com procedimentos combinados de relaxamento e lavagem da membrana, associados à dosagem de cloro, foi 49% superior ao volume obtido quando esses procedimentos não eram utilizados. A clarificação do concentrado da UF utilizando cloreto férrico foi bastante eficaz na remoção de matéria orgânica natural (avaliada por Demanda Química de Oxigênio - DQO e medidas de absorção UV_{254}) e turbidez, permitindo a sua recirculação para o tanque de alimentação da UF. Esse procedimento permitiu atingir a recuperação de água em quase 99%, considerando o ciclo único de 54 horas de recirculação. Após dois anos de operação contínua, a unidade piloto de UF demonstrou desempenho consistente na produção de água tratada com ótima qualidade. O monitoramento demonstrou a eficiência na remoção de potenciais organismos patogênicos (*Escherichia coli* e coliformes totais), turbidez e cor aparente, que foram de 100%, 95,1% e 91,5%, respectivamente. Desse modo, os resultados forneceram evidência substancial da viabilidade técnica do sistema com

membranas espirais de UF para tratamento de água potável diretamente a partir de fontes eutrofizadas, como alternativa para os sistemas de tratamento de água potável convencional.

No presente estudo, os resultados obtidos por meio dos testes piloto no tratamento de água do Rio Doce com o módulo espiral de membrana reciclada, conforme descrito na seção anterior, mostraram que o desempenho da membrana reciclada foi compatível ao desempenho de módulos espirais de membranas de UF comerciais avaliadas nos trabalhos referenciados. Além disso, a caracterização físico-química da amostra de permeado da água do Rio Doce indicou que a qualidade da água tratada com a membrana reciclada, nas condições descritas, foi similar ao obtido pelas membranas de UF comerciais.

Diante desse conjunto de resultados, o módulo espiral de membrana reciclada demonstrou-se eficiente para aplicações no tratamento de águas superficiais e/ou sistemas descentralizados, atendendo aos objetivos do estudo.

6.6 Conclusões dos estudos de aplicação da membrana reciclada

Com base nos estudos de aplicação da membrana reciclada, as conclusões são:

- os ensaios de incrustação acelerada para avaliar a tendência à incrustação das membranas recicladas usaram uma mistura de compostos orgânicos (albumina de soro bovino, alginato de sódio, ácido húmico e ácido caprílico). Um padrão semelhante de declínio de fluxo de permeado foi observado ao longo de 30 horas de operação contínua a 2 bar ($2,0 \cdot 10^5$ Pa) para a membrana reciclada com NaClO e com KMnO_4 , sendo que em ambos os casos ocorreu fluxo estável em $\sim 40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ($1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). As limpezas químicas alcalinas das membranas após os ensaios de incrustação indicaram que as amostras oxidadas com NaClO apresentaram uma recuperação de permeabilidade ligeiramente superior.
- a análise de declínio de desempenho de fluxo de permeado da membrana reciclada com NaClO revelou que o melhor desempenho ocorreu a 0,5 bar ($0,5 \cdot 10^5$ Pa). A baixa pressão é considerada favorável para minimizar o custo com energia. O fenômeno de incrustação foi mais presente que a polarização da concentração em todas as pressões. Com base no modelo de resistências em série, verificou-se que a resistência total foi causada predominantemente pela resistência intrínseca da membrana. Além disso, da parcela de resistência causada por incrustações, a maior parte foi reversível após a limpeza física,

sendo que a resistência irreversível, após a limpeza química, foi a menor parcela para todas as pressões aplicadas.

- ciclos sucessivos de incrustação acelerada e limpeza química da membrana reciclada, totalizando 150 horas (cinco ciclos), mostraram que a recuperação de permeabilidade foi obtida de modo favorável, usando solução NaOH a temperatura ambiente (25 °C).
- os dados experimentais de fluxo foram comparados aos quatro tipos de incrustação previstos no modelo de Hermia e o melhor ajuste ocorreu para o mecanismo de formação de camada de torta. Entende-se que esse resultado é favorável aos objetivos de aplicação da membrana reciclada, uma vez que a incrustação pela formação de torta é comum nos processos de separação por membranas e reversível mediante procedimento adequado de limpeza, conforme resultados experimentais.
- as análises de parâmetros físico-químicos do permeado obtido do tratamento da mistura orgânica com a membrana reciclada indicou altas remoções de turbidez, cor aparente, substâncias húmicas e proteínas, ou seja, material não dissolvido.
- o tratamento em escala de bancada de amostras de águas superficiais oriundas de três rios do Estado de Minas Gerais usando a membrana reciclada demonstrou um ótimo desempenho de fluxo, baixa tendência à incrustação e um fluxo de permeado estabilizado após 4 horas. A limpeza química convencional em imersão da membrana reciclada, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2), com duração de 2 horas cada estágio, demonstrou-se eficiente na remoção das incrustações e consequente recuperação da permeabilidade.
- ao longo das 8 horas de permeação, todos os parâmetros monitorados (pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez) mantiveram-se com valores aproximadamente constantes, indicando que a qualidade do permeado não sofreu alteração, ao longo do tempo, assim atendendo ao interesse do presente estudo. Os parâmetros físico-químicos de interesse do permeado foram satisfatórios.
- os resultados das análises microbiológicas pelo método Colilert® mostraram que 100% de bactérias *Escherichia coli* presentes nas amostras de águas superficiais foram removidas pelas membranas recicladas. Bactérias heterotróficas, pelo método de espalhamento da superfície, também não foram identificadas nas amostras de águas tratadas. Esses

resultados são favoráveis aos fins de aplicação da membrana reciclada para fins de produção de água potável.

- o estudo de aplicação da membrana reciclada no tratamento de água residuária secundária municipal revelou o bom desempenho de fluxo e baixa tendência à incrustação, associada à eficiência de remoção de cor aparente e de turbidez, bem como a estabilidade da qualidade do permeado obtido ao longo de 20 horas de permeação.
- embora o resultado de permeabilidade hidráulica da membrana reciclada montada na configuração placa-e-quadro tenha mostrado uma permeabilidade menor em ~40% aos ensaios de bancada, pode abrir discussão para uma nova frente de pesquisa, principalmente para aplicações com elevada concentração de sólidos e elevado potencial de incrustação.
- a avaliação do tratamento oxidativo do módulo espiral em escala piloto levou à conclusão de que a técnica de reciclagem pode exigir mais tempo de contato com o agente oxidante que o realizado nos ensaios de bancada, pois a própria configuração das membranas enroladas no interior do módulo, intercaladas por folhas de espaçadores, causam uma possível resistência à qualidade do contato com o agente oxidante. Além disso, dependendo da severidade da incrustação na membrana descartada, a limpeza química convencional pode não ser suficiente. Os resultados indicaram uma intensidade de contato mínima de 3.520.000 ppm·h entre a membrana e o NaClO comercial.
- o teste piloto usando o módulo espiral de membrana reciclada no tratamento de água do Rio Doce mostrou um desempenho similar ao relatado por diversos autores que avaliaram módulos espirais de UF comerciais. Assim, existe potencial de aplicação da membrana reciclada para sistemas descentralizados de tratamento de água.
- a eficiência da membrana reciclada na remoção de cor aparente superou 98%, enquanto a eficiência média de remoção de turbidez foi de 99%, pois suas características semelhantes a membranas de UF rejeita material em suspensão e, parcialmente, substâncias orgânicas dissolvidas. Por meio de análises feitas com o *kit* Colilert®, foi possível concluir que a membrana reciclada promoveu a remoção de 100% de *Escherichia coli*. Igualmente, bactérias heterotróficas não foram identificadas nas amostras de água tratada.
- portanto, o permeado produzido pela unidade-piloto com a membrana reciclada atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 (BRASIL, 2011), para os parâmetros analisados.

Capítulo Sete

Avaliação ambiental da reciclagem de membranas de osmose inversa via tratamento oxidativo

7 CAPÍTULO SETE - AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA RECICLAGEM DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA VIA TRATAMENTO OXIDATIVO

A gestão sustentável tornou-se um tema-chave na literatura de sustentabilidade, bem como a ecoeficiência é uma palavra de tendência na indústria. Assim, a tecnologia de membranas de OI tem de atender as necessidades de evoluir para processos ainda mais produtivos e também mais favoráveis ao meio ambiente.

Na última etapa, o presente estudo procurou contemplar a necessidade de identificar e compreender melhor os fatores contextuais que influenciam os aspectos ambientais e econômicos em relação à sustentabilidade. Assim, esse capítulo apresenta, de modo detalhado, os resultados estimados e discussões referentes à avaliação ambiental da reciclagem, via tratamento oxidativo com NaClO comercial (10-12%), de membranas de OI descartadas, modelo BW30.

A avaliação ambiental foi realizada usando a ferramenta de ecoeficiência MIPS (*Material input per service unit*), que permite avaliar as mudanças ambientais associadas à extração de recursos dos ecossistemas com base no MIF (*Mass Intensity Factor*). A aplicação desse método foi descrita no Capítulo 3 (seção 3.7).

Os resultados foram organizados em dois cenários, a saber: a reciclagem direta do módulo espiral, mantendo a integridade da sua estrutura física, e a reciclagem indireta dos componentes do módulo, incluindo a montagem de placas-e-quadros com a membrana reciclada.

7.1 Uma perspectiva de ciclo de vida

Uma perspectiva de ciclo de vida é necessária quando se discutem alternativas relacionadas com a extensão da vida útil das membranas. Embora algumas alternativas possam expandir a vida útil de um produto, os impactos ambientais não intencionais em outras fases de seu ciclo de vida devem ser discutidos. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta sistemática para avaliar as possíveis consequências ambientais e seus princípios e etapas são descritos na ISO 14040 (ISO, 2011). A ACV tem sido aplicada aos cenários de reciclagem,

tratamento e descarte de todos os resíduos sólidos plásticos (AL-SALEM, LETTIERI, BAEYENS, 2009; SIMÕES, XARÁ, BERNARDO, 2011; TURCONI *et al.*, 2011, RAJENDRAN *et al.*, 2013) e, mais recentemente, às indústrias de membranas (ZHOU, CHANG, FANE, 2011; PLAPPALLY, LIENHARD, 2012; LAWLER *et al.*, 2015; SHAHABI *et al.*, 2015).

De acordo com Muñoz e Navia (2011), existem dois campos principais para a aplicação da ACV em estratégias de gestão de resíduos: avaliar o desempenho ambiental de sistemas específicos de gestão de resíduos e comparar diferentes cenários de gestão de resíduos para um tipo específico de resíduo.

Coventry, Tize e Karunanithi (2016) afirmam que muitos métodos de ACV de resíduos sólidos foram previamente propostos, no entanto, pesquisas sugerem que a aplicabilidade de um dado método é limitada pela geografia. Alguns estudos mostraram que a exclusão de um modelo de transporte detalhado em um estudo de ACV pode resultar em uma subestimação severa dos impactos ambientais dos cenários de descarte (BRAMBILLA PISONI *et al.*, 2009).

Lawler *et al.* (2015) analisaram o impacto ambiental de uma série de opções de eliminação de membranas em final de vida útil, no contexto da indústria australiana de dessalinização, como se segue: aterro, incineração, gaseificação, forno elétrico a arco, reutilização direta, reciclagem mecânica e conversão química. O efeito da variação na vida útil da membrana após reutilização e reciclagem, bem como a distância de transporte necessário foram explorados mediante uma análise de sensibilidade e a massa enviada para aterro foi estimada para cada opção de fim de vida. Segundo esses autores, os cenários de reutilização são altamente favoráveis ao meio ambiente em todas as categorias de impacto estudadas, nomeadamente: alterações climáticas, esgotamento de combustíveis fósseis, depleção de ozônio, ecotoxicidade, toxicidade humana, eutrofização de água doce, eutrofização marinha e acidificação terrestre. A reutilização direta de membranas de OI apresenta tanto a maior redução nas emissões de CO₂, quanto do esgotamento dos combustíveis fósseis de todos os cenários, sendo que o cenário de conversão química está apenas ligeiramente atrás, devido aos passos adicionais envolvidos no tratamento oxidativo. Enquanto o cenário de reutilização ganha o benefício de evitar a produção de membranas novas, o cenário de reciclagem dos

componentes separados do módulo ganha crédito ambiental a partir da compensação da produção de plástico virgem.

Os resultados do estudo de Lawler e colaboradores (2015) mostram que, após os cenários de reutilização, a reciclagem mecânica tem o maior benefício ambiental. Para os cenários de fim de vida em que as membranas usadas requerem um deslocamento substancial, as emissões de transporte têm o potencial de desempenhar um papel significativo na sustentabilidade ambiental do cenário. Portanto, as membranas reutilizadas diretamente que duram pelo menos 11 meses e as membranas convertidas por tratamento oxidativo durando pelo menos 1,4 anos, serão mais benéficas do ponto de vista ambiental que o aterro em todas as distâncias de transporte possíveis. As maiores compensações de emissões que são oferecidas pelo cenário de reciclagem significam que são necessárias distâncias substancialmente mais curtas ou períodos de vida mais longos para tornar a reutilização comparativamente mais benéfica.

Por fim, vale destacar que Lawler e colaboradores (2015) reportaram que as membranas descartadas de OI convertidas em membranas de UF, aplicadas no pré-tratamento em sistemas de OI, tiveram sua extensão de ciclo de vida estimada em dois anos, devendo seguir ao final para eliminação em aterro.

7.2 Avaliação ambiental no cenário de reciclagem direta

O cenário de reciclagem direta proposto no presente estudo considera a substituição de módulos espirais de membranas de UF novas por módulos espirais de OI reciclados.

7.2.1 Aplicação do método MIPS na reciclagem direta de membranas

O MIPS é calculado considerando todo o ciclo de vida de um produto e representa a entrada material total que são movidos ou extraídos da natureza para a produção de bens e/ou entrega de serviços. Os insumos materiais incluem quatro categorias principais: matérias-primas bióticas, matérias-primas abióticas, água e ar. Para uma grande listagem de materiais, o Instituto Wuppertal (2014) definiu a quantidade de massa em cada compartimento, também conhecido como fator de intensidade de massa (MIF). O uso dessa ferramenta de ecoeficiência é descrito detalhadamente na seção 3.7.

A Tabela 7.2.1.1 apresenta uma relação de fatores de intensidade de massa (MIF), previamente selecionados, para resíduos poliméricos e outros materiais que compõem o módulo de membrana de OI, referentes aos compartimentos abiótico, água e ar, conforme fornecido pelo Instituto Wuppertal (2014).

Tabela 7.2.1.1 - Fatores de intensidade de massa (MIF) de resíduos poliméricos e outros materiais do módulo de membrana de OI para os compartimentos abiótico, água e ar

Resíduos	MIF por compartimento		
	Abiótico	Água	Ar
ABS (acrilonitrila butadieno estireno)	3,97	206,89	3,75
Fibra de vidro (R-glass)	10,84	296,25	2,01
PA (poliamida)	5,51	921,03	4,61
PET (politereftalato de etileno)	6,0	205,00	3,50
PP (polipropileno)	2,09	35,80	1,48
PU (poliuretano)	7,52	532,39	3,42
Resina epóxi	13,73	289,88	5,50
Resina poliéster	4,32	166,96	2,43
SBR – borracha	5,70	146,00	1,65

Fonte: Instituto Wuppertal (2014).

Evidentemente, os agentes químicos de limpeza e o NaClO usados na reciclagem das membranas descartadas apresentam impactos ambientais adversos. De acordo com Bindra, Dubey e Dutta (2015), a fabricação de NaOH e de NaClO são processos intensivos em energia. Assim, a Tabela 7.2.1.2 mostra a relação de MIF de outros materiais de interesse no presente estudo, para os três compartimentos, conforme fornecido pelo Instituto Wuppertal (2014).

Tabela 7.2.1.2 - Fatores de intensidade de massa (MIF) de produtos químicos consumidos na reciclagem direta das membranas para os compartimentos abiótico, água e ar

Resíduos	MIF por compartimento		
	Abiótico	Água	Ar
Ácido clorídrico (37%)	3,03	40,66	0,38
Água	0,01	1,30	0
Cloro (Cl ₂)	3,84	100,9	1,09
Hidróxido de sódio (NaOH)	2,76	90,31	1,06
Hipoclorito de sódio (NaClO) ^a	3,12	93,84	1,07
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃) ^b	2,76	90,31	1,06

Fonte: Instituto Wuppertal (2014).

Notas: ^a fatores obtidos a partir dos valores de MIF das matérias-primas Cl₂ e NaOH, na relação 1:2.

^b fatores assumidos similares ao NaOH.

É importante pontuar que os estudos de intensidade de material desenvolvidos por Ritthoff, Rohn e Liedtke (2002) e o Instituto Wuppertal (2014) são baseados na matriz energética da Alemanha, de outros países europeus ou de misturas energéticas médias mundiais. No

entanto, esse fato não impossibilita a aplicação da ferramenta metodológica no Brasil, dado que, de acordo com o Instituto, os valores quantitativos são muito semelhantes. Para avaliar os ganhos ambientais, considerou-se como base unitária o módulo espiral de membrana de OI BW30 de 8 por 40 polegadas ($2,0 \cdot 10^{-1}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento), sendo a área de membrana de 41 m². As quantidades (em massa) de materiais poliméricos e de outros itens que compõem o módulo da membrana são relacionados na Tabela 7.2.1.3.

Tabela 7.2.1.3 – Composição típica de um módulo espiral de membrana de OI de 8 polegadas

Componente do módulo da membrana	Composição	Massa (kg)
Anel de borracha (1%)	EPDM (etileno-propileno-dieno)	0,135
Colas (7%)	Resina epóxi ou poliuretano (PU)	0,945
Espaçador de permeado (13%)	PET (politereftalato de etileno)	1,755
Folha de espaçador (9%)	PP (polipropileno)	1,215
Folhas de membrana CFF (41%)	Poliamida aromática (0,2 µm)	0,068
	Polissulfona microporosa (40 µm)	1,367
	Suporte de PET (120 µm)	4,1
Invólucro exterior (12%)	Fibra de vidro com resina poliéster	1,62
Tubo de permeado e tampas (17%)	ABS	2,295
	(acrilonitrila butadieno estireno)	
Total		13,5

Fonte: Adaptado de Prince *et al.* (2011), Lawler *et al.* (2012) e Pontié (2014).

Para determinar o MIPS, ou seja, o fluxo de entrada de massa (material reciclado por módulo de membrana), as massas de resíduos sólidos (kg) foram multiplicadas pelo valor adimensional correspondente de MIF, para cada compartimento ambiental, cujos resultados são apresentados na Tabela 7.2.1.4

Tabela 7.2.1.4 – Ganhos ambientais obtidos pela prática da reciclagem direta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas

Resíduos	Material reciclado (Kg)	Intensidade de material por compartimento (kg)			Ganhos ambientais por tipo de resíduo (kg)
		Abiótico	Água	Ar	
ABS	2,295	9,11	474,81	8,60	492,52
Fibra de vidro	1,62	17,56	479,92	3,26	500,74
PA (poliamida)	0,068	0,37	62,63	0,31	63,31
Polissulfona	1,367	N.D.*	N.D.*	N.D.*	-
PET	5,855	35,13	1200,28	20,49	1.255,90
PP (polipropileno)	1,215	2,54	43,50	1,80	47,84
Resina epóxi	0,945	12,97	273,94	5,20	292,11
SBR (borracha)	0,135	0,77	19,71	0,22	20,70
Total	13,5	78,45	2.554,79	39,88	2.673,12

Nota: * Não determinado.

Assim, os valores nas colunas de materiais abióticos (minerais, energia, escavação de solo) indicam as massas que foram evitadas no meio ambiente, enquanto os valores nos compartimentos de água e ar indicam a quantidade de poluição reduzida pela adoção da prática da reciclagem direta da membrana, base módulo unitário. Por exemplo, evitando-se o descarte de 2,295 kg de ABS por módulo de membrana e sendo o MIF do compartimento abiótico de 3,97, logo se estima 9,11 kg de massa de material que deixa de poluir os ecossistemas.

O Instituto Wuppertal (2014) não publicou fatores de intensidade de massa para a polissulfona, razão pela qual não é possível calcular, com exatidão, o ganho ambiental resultante da reciclagem do módulo de membrana de OI. Contudo isso não compromete a presente estimativa.

Conforme demonstrado na Tabela 7.2.1.4, para cada módulo de membrana de OI reciclado, é possível cessar a produção de 78,45 kg de materiais abióticos e evitar a contaminação de 2.554,79 kg de água e de 39,88 kg de ar. Ao considerar a soma dos compartimentos, constata-se que 2.673,12 kg de material não é poluído nem retirado dos ecossistemas mediante a reciclagem direta de cada módulo de membrana de OI. Paralelamente, a Tabela 7.2.1.5 resume uma estimativa dos impactos ambientais adversos causados pelo método de reciclagem direta, via oxidação química, de um módulo de membrana de OI, tal como desenvolvido no presente estudo.

Tabela 7.2.1.5 – Impactos ambientais adversos causados pela prática de reciclagem direta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas

Resíduos	Material consumido (kg)	Intensidade de material por compartimento (kg)			Impacto ambiental por tipo de resíduo (kg)
		Abiótico	Água	Ar	
Ácido clorídrico 0,2% (limpeza)	0,066	0,20	2,68	0,025	2,91
Água	22,0	0,22	28,6	0	28,82
Hidróxido de sódio 0,1% (limpeza)	0,033	0,091	2,98	0,035	3,11
Hipoclorito de sódio 10-12% (reciclagem)	0,92 *	2,87	86,33	0,98	90,18
Tiosulfato de sódio (neutralização)	0,31	0,86	28,0	0,33	29,2
Total	23,3	4,24	148,59	1,37	154,2

Nota:

* correspondente a 33 L por módulo de membrana, que podem ser reusados 36 vezes.

Com base nos resultados obtidos em escala de bancada, as quantidades de material consumido (kg) foram estimadas para o módulo espiral de OI de 8 polegadas, que é o mais empregado industrialmente.

Conforme Tabela 7.2.1.5, estimou-se em 154,2 kg o impacto ambiental adverso total causado pela limpeza química e pelo tratamento oxidativo de um módulo de membrana descartada, inclusive neutralização do efluente oxidante. Como fator de segurança nos cálculos, para a possível necessidade de consumo adicional de NaCl comercial como agente oxidante, adotou-se o dobro de impacto ambiental atribuído ao NaClO na reciclagem de membranas e o dobro do impacto do tiosulfato de sódio empregado na neutralização do efluente exaurido. Assim, o incremento de 119,38 kg eleva o impacto ambiental adverso a 273,58 kg.

A partir do ganho inicial estimado na Tabela 7.2.1.4 de 2.673,12 kg, o ganho ambiental total da reciclagem direta é de 2.399,54 kg por módulo de membrana.

A massa total do módulo de OI seco é de 13,5 kg. A título de exemplificação, para o caso de uma unidade de dessalinização com produção de 410 ML por dia (equivalente a $4,1 \cdot 10^8$ L diário) consistindo de 60.000 módulos de OI de 8 polegadas, que são substituídos a cada sete anos (ou 15% ao ano), a produção anual de resíduos de membrana é de 121.500 kg (9.000 módulos).

No contexto do presente cenário, as membranas recicladas são destinadas para usos como substitutas de membranas porosas, de baixa pressão, portanto, deve-se estimar os ganhos ambientais referentes aos módulos de membranas novas de MF/UF economizadas, considerando, evidentemente, as estimativas de vida útil das membranas novas e recicladas.

Membranas poliméricas comerciais de UF, módulo espiral, são predominantemente fabricadas em polietersulfona (PES). O Instituto Wuppertal (2014) também não publicou fatores de intensidade de massa para a PES. Contudo, admitindo-se uma semelhança de composição entre o módulo da membrana de OI e o módulo de UF, ambos de 8 por 40 polegadas ($2,0 \cdot 10^{-1}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento), com invólucro em fibra de vidro, pode-se assumir o mesmo ganho ambiental unitário, ou seja, 2.399,54 kg por módulo de membrana. Nessas condições, no caso de substituição de 9.000 módulos de membranas novas de UF por membranas recicladas, estima-se um ganho ambiental de 21.595.860 kg de material que não é poluído nem retirado dos ecossistemas.

Neste ponto, pode-se considerar a massa de ~13 kg do módulo espiral de UF, que é semelhante ao módulo de OI. Ou seja, ao final do tempo de operação da membrana reciclada, comparado ao uso da membrana de UF, um material equivalente em massa será destinado ao aterro. Contudo, é necessário considerar que a vida útil média da membrana reciclada é menor que a vida útil da membrana de UF.

A Tabela 7.2.1.6 apresenta um comparativo de resíduos a serem destinados ao aterro anualmente.

Tabela 7.2.1.6 – Comparativo de resíduos totais destinados anualmente ao aterro

	Unidade	Membrana UF nova	Membrana reciclada
Massa da membrana	kg/módulo	13,0	13,5
Vida útil média	Anos	5 ^a	2 ^b
Reposição anual	%	20	50
Massa anual destinada ao aterro	kg	2,6	6,75
Total para 9.000 módulos	kg	23.400	60.750

Notas:

^a conforme informação do fabricante para aplicação em pré-tratamento de sistemas de OI ou no tratamento de águas superficiais com fins de potabilidade/abastecimento humano.

^b conforme estimativa de Lawler *et al.* (2015).

Portanto, da diferença entre 60.750 e 23.400 kg no cenário de 9.000 módulos de membranas recicladas, com vida útil estimada em dois anos, usadas em substituição a membranas novas de UF, é estimado um incremento anual de resíduos total de 37.350 kg (159,6%).

Embora haja um acréscimo de 37.350 kg anuais de resíduos a serem destinados ao aterro (devido ao uso de membranas recicladas em substituição a membranas novas de UF), é importante considerar que a massa de 121.500 kg de membranas de OI descartadas (correspondente a 9.000 módulos de 13,5 kg cada) são evitados no aterro devido à reciclagem direta, o que resulta numa redução anual de 84.150 kg.

7.2.2 Avaliação de custos de insumos da reciclagem direta

A Tabela 7.2.2.1 apresenta as quantidades e os preços dos insumos usados na limpeza química e no tratamento oxidativo da membrana de OI descartada, incluindo a neutralização do efluente oxidante, base módulo unitário de 8 por 40 polegadas ($2,0 \cdot 10^{-1}$ m de diâmetro por 1,0 m de comprimento) e área de membrana de 41 m².

Tabela 7.2.2.1 – Quantidades e preços dos insumos usados na reciclagem via oxidação química da membrana de OI, base módulo unitário de 8 polegadas

Insumo	Quantidade (kg)	Preço (US\$/kg)	Montante (US\$)
Ácido clorídrico 37% (0,2%)	0,066	12,00 ^b	0,79
Água	22,0	0,00067 ^c	0,015
Hidróxido de sódio (0,1%)	0,033	3,00 ^b	0,099
Hipoclorito de sódio 10-12%	0,92 ^a	0,50 ^b	0,46
Tiosulfato de sódio	0,31	2,03 ^b	0,63
Total			1,99

Notas:

^a correspondente a 33 L por módulo de membrana, que podem ser reusados 36 vezes.

^b Fonte: adaptado de ICIS (2017).

^c Fonte: adaptado ARSAE-MG (2017).

Na despesa unitária de 1,99 dólares americanos para reciclagem do módulo de membrana não foi considerado custo de energia pois o processo envolve apenas imersão. Embora em larga escala exista o uso de bomba apenas para o enchimento dos módulos com solução de limpeza, seguida de lavagem com água, a energia gasta, unitariamente, pode ser considerada desprezível. Despesas com pessoal também não foram consideradas, pois em se tratando de uma unidade em operação, as despesas com pessoal podem ser contabilizadas no conjunto de despesas operacionais e de manutenção.

A partir do custo calculado de 1,99 dólares americanos para reciclar cada módulo de membrana de OI e assumindo um incremento de 10% para despesas com transporte, chegou-se ao preço de 2,19 dólares americanos para cada módulo espiral de membrana reciclada.

O preço unitário de mercado do módulo novo de membrana de OI, dependendo do número de módulos fornecido, pode variar entre 315,00 e 630,00 dólares americanos. No Brasil, o preço médio atualmente praticado para o módulo de membrana BW30 de 8 polegadas é de 600 dólares americanos (equivalente a 14,63 US\$/m²), conforme informação do fabricante. Em relação ao módulo novo de membrana polimérica de UF (MMC 10, 50 ou 100 kDa), adotou-se o módulo espiral de 8 polegadas, com área de membrana de 39 m², destinada a aplicações de pré-tratamento em sistemas de OI e/ou tratamento de água superficial para fins de abastecimento humano de água potável. Conforme fabricante, o preço atual desse módulo é de 1.400,00 dólares americanos (equivalente a 35,90 US\$/m²). Esses preços (base janeiro de 2017) já incluem os impostos de 30% praticados no Brasil. É importante considerar que a vida útil das membranas de OI e de UF é, respectivamente, de 7 e 5 anos.

A partir do preço unitário de 2,19 dólares americanos da membrana reciclada, estima-se uma economia no valor de 1.397,81 dólares americanos por módulo de membrana de UF nova que é substituída pela membrana reciclada (99,8%). Essa estimativa não contabiliza a economia com a não destinação para aterro.

Um comparativo preliminar de investimentos iniciais e custos de reposição de membranas espirais é demonstrado na Tabela 7.2.3.1

Tabela 7.2.3.1 – Comparativo preliminar de investimentos iniciais, parâmetros operacionais e custos de reposição de membranas espirais

	Unidade	Membrana UF nova (com impostos)	Membrana UF nova (sem impostos)	Membrana reciclada
Custo da membrana	US\$/unidade	1.400,00	980,00	2,19
Vida útil média	Anos	5 ^a	5 ^a	2 ^b
Reposição anual	%	20	20	50
Custo da reposição anual	US\$	280,00	196	1,10
Total	US\$	1.680,00	1.176,00	3,29
Economia		1.676,71	1.172,71	-

Notas:

^a conforme informação do fabricante para aplicação em pré-tratamento de sistemas de OI ou no tratamento de águas superficiais com fins de abastecimento humano/potabilidade.

^b conforme estimativa de Lawler *et al.* (2015).

De acordo com a Tabela 7.2.3.1, membranas recicladas com vida útil estimada em dois anos, usadas em substituição a membranas novas de UF, resulta em uma economia monetária de 1.676,71 dólares americanos (99,8%). Desconsiderando o imposto, a economia é de 1.172,71 dólares americanos (99,7%).

Retomando-se a base exemplificada de 9.000 módulos de membranas recicladas por ano, tal como descrito na seção anterior, conclui-se por uma economia anual, em dólares americanos, de 15.090.390,00 (com impostos inclusos) ou 10.554.390,00 (sem impostos).

Evidentemente, as despesas de gestão e transporte das membranas recicladas como resíduos ao final do período de operação na nova aplicação serão postergadas em igual período ao da vida útil da membrana reciclada.

7.2.3 Comparação entre os ganhos ambientais e custos preliminares da reciclagem direta

Essa seção apresenta a comparação preliminar entre ganhos ambientais e custos de insumos e reposição de membranas no cenário de substituição de módulos espirais de UF novos por módulos de OI recicladas.

A partir das estimativas apresentadas, é possível afirmar que a reciclagem direta de membranas de OI pelo método proposto no presente estudo se justifica em termos de ganhos ambientais.

A comparação entre os ganhos ambientais e custos de insumos foi realizada de acordo com Oliveira Neto, Souza e Baptista (2014). O índice de ganho ambiental (IGA) visa a estabelecer para cada unidade de valor economizada qual a economia de massa de impacto ambiental. Ao mesmo tempo, o índice de ganho econômico (IGE) procura determinar para cada unidade de valor economizada qual a economia de certa quantidade de material utilizado. Assim, é possível determinar o IGA pela razão entre a intensidade de material total (IMT) e o ganho econômico (GE) e o IGE pela razão entre o material total economizado (MTE) e o ganho econômico (GE).

A Tabela 7.2.3.2 apresenta os índices IGA e IGE calculados para o cenário de 9.000 módulos de membranas de UF novas substituídas por membranas recicladas durante um ano.

Tabela 7.2.3.2 - Materiais Economizados e Índices de Ganho na reciclagem direta de 9.000 módulos espirais anuais

	Unidade	Valor (Brasil)	Valor (Internacional)
Material total economizado (MTE)	kg/ano	84.150	84.150
Intensidade de material total (IMT)	kg/ano	21.595.860	21.595.860
Ganho econômico (GE)	US\$/ano	15.090.390,00 ^a	10.554.390,00 ^b
IGE = MTE/GE	kg/US\$	0,0056 ^a	0,0080 ^b
IGA = IMT/GE	kg/US\$	1,43 ^a	2,05 ^b

Notas:

^a com impostos.

^b sem impostos.

A Tabela 7.2.3.2 mostra que 84.150 kg/ano de material foi economizado, equivalente a uma intensidade de material total de 21.595.860 kg/ano quando considerados todos os

compartimentos ambientais. O ganho monetário preliminar do uso de membranas recicladas em substituição a membranas de UF, em dólares americanos, é 15.090.390,00 (com impostos inclusos) ou 10.554.390,00 (sem impostos).

O índice de ganho econômico (IGE) indica que cada dólar economizado corresponde à redução de 0,0056 kg de material. Quando se considera a abrangência da escala global, o índice de ganho ambiental (IGA) indica que cada dólar economizado proporciona a redução de 1,43 kg de material que não é modificado nem retirado dos ecossistemas. Desconsiderando os impostos, o IGE é de 0,0080 e o IGA de 2,05. Portanto, de qualquer modo, os ganhos ambientais são superiores aos ganhos econômicos, mesmo com estimativas em caráter preliminar.

Devido à substituição de membranas novas de UF por membranas recicladas, ocorre uma economia estimada superior a 99% por módulo de membrana. Além disso, mediante o uso de membranas recicladas, que são de baixo custo, é possível obter uma redução de custos da água tratada.

O custo da água tratada por processos de separação por membranas depende dos custos de instalação e de operação do sistema de produção de água. Em termos operacionais, fazem parte da composição do custo, a energia elétrica, a reposição de membranas, produtos químicos para limpeza das membranas, disposição de efluentes da limpeza, manutenção do sistema e pessoal. Evidentemente, a qualidade da água de alimentação e a capacidade de produção de água tratada também influenciam o custo operacional. Nesse amplo contexto, assumindo que a reposição anual das membranas corresponde a 20% dos custos operacionais para tratamento da água, a redução de 99% no custo da membrana reciclada em substituição à membrana nova de UF, equivale à redução estimada de 0,20% no custo da água tratada, como um ganho econômico adicional ao sistema.

Por fim, deve-se considerar que a membrana polimérica de UF espiral, conforme parâmetros informados pelo fabricante, apresenta um fluxo operacional médio de $27 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($7,5\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) na faixa de pressão típica de 5,55 a 9,31 bar (equivalente a $5,55\cdot 10^5 \text{ Pa}$ a $9,31\cdot 10^5 \text{ Pa}$). No presente estudo, os resultados experimentais obtidos indicaram que a membrana reciclada, aplicada ao tratamento em bancada da mistura orgânica a 0,5 bar ($0,5\cdot 10^5 \text{ Pa}$), apresentou um fluxo de permeado normalizado a 25 °C em estado estável de

$\sim 33 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($9,1\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), enquanto no tratamento em escala piloto da água do rio Doce foi de $\sim 16 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($4,4\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) operando a 1,0 bar ($1,0\cdot 10^5 \text{ Pa}$).

7.3 Avaliação ambiental no cenário de reciclagem indireta

No cenário de reciclagem indireta proposto nesse trabalho, ocorre a desmontagem do módulo espiral de membrana de OI de 8 por 40 polegadas ($2,0\cdot 10^{-1} \text{ m}$ de diâmetro por 1,0 m de comprimento), sendo as folhas de membranas e espaçadores de permeado direcionadas para limpeza química e oxidação, com fins de aplicação na configuração de placa-e-quadro. Além disso, busca-se destinar o tubo central e tampas das extremidades (ABS) e folhas de espaçadores (PP) para demandas de reciclagem mecânica, conforme proposto em alguns trabalhos anteriores (RATTANAKUL, 2012; LAWLER *et al.*, 2015). Todos os demais componentes devem ser enviados para um aterro sanitário (GOODSHIP, 2007), nesse caso, correspondendo a 20% da massa do módulo.

7.3.1 Aplicação do método MIPS na reciclagem indireta de membranas

Para determinar o MIPS, ou seja, o fluxo de entrada de massa (material reciclado por módulo de membrana), as massas de resíduos sólidos (kg) foram multiplicadas pelo valor adimensional correspondente de MIF. Nessas condições, a Tabela 7.3.1.1 mostra os ganhos ambientais obtidos para cada compartimento, devido à desmontagem do módulo de OI de 8 polegadas para conversão química das folhas de membranas com espaçador de permeado, associada à reciclagem mecânica dos principais componentes.

Tabela 7.3.1.1 - Ganhos ambientais obtidos pela prática da reciclagem indireta de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas desmontado

Resíduos	Material reciclado (kg)	Intensidade de material por compartimento (kg)			Ganhos ambientais por tipo de resíduo (kg)
		Abiótico	Água	Ar	
ABS ^a	2,295	9,11	474,81	8,60	492,52
PA (poliamida) ^b	0,068	0,37	62,63	0,31	63,31
Polissulfona ^b	1,367	N.D.*	N.D.*	N.D.*	-
PET ^b	5,855	35,13	1200,28	20,49	1.255,90
PP (polipropileno) ^a	1,215	2,54	43,50	1,80	47,84
Total	10,8	47,15	1.781,22	31,2	1.859,57

Notas:

* Não determinado.

^a Componentes destinados à reciclagem mecânica.

^b Componentes destinados ao tratamento oxidativo.

A Tabela 7.3.1.1 indica que para cada módulo de membrana de OI reciclado de modo indireto, é possível cessar a produção de 47,15 kg de materiais abióticos e evitar a contaminação de 1.781,22 kg de água e de 31,2 kg de ar. Ao considerar a soma dos compartimentos, estima-se o ganho ambiental de 1.859,57 kg.

Em relação aos componentes de ABS e PP do módulo espiral, deve-se considerar, ainda, que na reciclagem mecânica, após a fase de triagem e trituração, estima-se uma perda de 5% de material. Os materiais passam pelo processo de fusão e extrusão, ocorrendo uma perda adicional de 10% (UNSW, 2010). Assim, da parcela de ganhos dos componentes destinados à reciclagem mecânica (540,36 kg), deve-se deduzir o correspondente a 78,35 kg, calculando o ganho ambiental de 1.781,21 kg de material.

Em contrapartida, é necessário considerar os impactos ambientais adversos causados pelo método de reciclagem de envelopes (folhas duplas) de membrana de OI, estimado em 154,2 kg, conforme demonstrado na Tabela 7.2.1.5.

Também é necessário considerar uma estimativa dos impactos ambientais adversos causados pela montagem da placa-e-quadro com a membrana reciclada, que consta na colagem. A placa-e-quadro disponível comercialmente é fabricada em ABS, com uma massa de 3,12 kg, constituída por 2,71 kg em ABS e 0,41 kg de folhas de membranas e espaçadores. O consumo da cola (estimado em 6 g por placa) é de 0,0022/kg. Esse impacto é indicado na Tabela 7.3.1.2.

Tabela 7.3.1.2 – Impactos ambientais adversos causados pela prática de montagem da membrana reciclada na placa-e-quadro, base módulo unitário

Resíduos	Material consumido (kg)	Intensidade de material por compartimento (kg)			Impacto ambiental por tipo de resíduo (kg)
		Abiótico	Água	Ar	
Resina epóxi	0,0022	0,032	0,63	0,001	0,66
Total					0,66

Portanto, descontando 154,86 kg de 1.781,21 kg, o ganho ambiental unitário é de 1.626,35 kg de material que não é poluído nem retirado dos ecossistemas mediante a reciclagem indireta de cada módulo de membrana de OI.

Adotando a base de 9.000 módulos de membranas de OI descartadas anualmente, a prática da reciclagem indireta, tal como proposta, evita a disposição em aterro de 80% da massa, ou seja, 97.200 kg anuais, correspondente a um ganho ambiental estimado de 14.637.150 kg de material que não é poluído nem retirado dos ecossistemas.

Nesse cenário de reciclagem indireta, as membranas e espaçadores de permeado reciclados são direcionados para usos como substitutos de membranas de baixa pressão, em configuração de placa-e-quadro, devendo-se estimar os ganhos ambientais referentes aos módulos de membranas novas de MF/UF economizadas.

Considerando o MIF do ABS, fornecido pelo Instituto Wuppertal (2014) e apresentado na Tabela 7.3.13, a reutilização da placa-e-quadro, base unitária, resulta nos ganhos ambientais demonstrados na Tabela 7.5.3.

Tabela 7.3.1.3 - Ganhos ambientais obtidos pela prática da reutilização de placa-e-quadro em ABS, base módulo unitário

Resíduos	Material reciclado (Kg)	Intensidade de material por compartimento (kg)			Ganhos ambientais por tipo de resíduo (kg)
		Abiótico	Água	Ar	
ABS	2,71	10,76	560,67	10,16	581,59

Portanto, para cada suporte de ABS de 2,71 kg em reutilização, corresponde um ganho ambiental de 581,59 kg.

Membranas poliméricas comerciais de UF são predominantemente fabricadas com polietersulfona (PES). Considerando-se que o Instituto Wuppertal (2014) não publicou fatores de intensidade de massa para a PES, não é possível calcular os ganhos ambientais da economia resultante da substituição das folhas de membranas pelas membranas recicladas, o que subestima os ganhos globais, mas não compromete as estimativas.

Conforme especificação do fabricante, a área ativa de membrana do módulo BW30 é 41 m². Assumindo que cada folha dupla (envelope) de membrana enrolada possui uma área ativa de 1,6 m², pode-se considerar que o módulo espiral conta com cerca de 25 folhas duplas (envelopes) de membranas, com respectivo espaçador de permeado. Portanto, cada módulo espiral pode fornecer folhas duplas de membranas, com dois espaçadores cada, em quantidade suficiente para montagem de 12 placas-e-quadros com membranas recicladas.

Retomando-se o cenário de 9.000 módulos espirais anuais descartados, é possível produzir 108.000 placas-e-quadros, equivalentes a 292.680 kg de ABS economizado na produção de novas placas-e-quadros e um ganho ambiental estimado de 62.811.720 kg.

Por fim, deve-se somar os ganhos ambientais decorrentes da reciclagem indireta de 9.000 módulos espirais (97.200 kg), estimado em 14.637.150 kg, totalizando 389.880 kg evitados no aterro, correspondente ao total de 77.448.870 kg de material que não é poluído nem retirado dos ecossistemas.

Nesse cenário de reciclagem indireta, deve-se considerar as diferentes massas entre os módulos espiral de OI e da placa-e-quadro, sendo, respectivamente de 13,5 kg e 3,12 kg. Propõe-se a reutilização continuada da placa em ABS para sucessivas trocas e colagem de membranas recicladas, assim cessando a destinação de placas para o aterro ao final da vida útil da membrana de baixa pressão.

É também necessário considerar que a vida útil média da membrana reciclada em placa-e-quadro é menor que a vida útil da membrana nova. A Tabela 7.3.1.4 apresenta um comparativo de resíduos a serem destinados ao aterro anualmente.

Tabela 7.3.1.4 – Comparativo de resíduos totais destinados anualmente ao aterro no cenário de reciclagem indireta

	Unidade	Membrana nova	Membrana reciclada
Massa da membrana	kg/módulo	3,12	0,41
Vida útil média	Anos	5 ^a	2 ^b
Reposição anual	%	20	50
Massa anual destinada ao aterro	kg	0,624	0,205
Total para 108.000 módulos	kg	67.392	22.140

Notas:

^a conforme informação do fabricante.

^b conforme estimativa de Lawler *et al.* (2015).

Portanto, da diferença entre 67.392 kg e 22.149 kg calculada para 108.000 módulos de membranas recicladas em placa-e-quadro, com vida útil estimada em dois anos, usadas em substituição a membranas novas, estima-se uma redução anual de resíduos total de 45.243 kg (67,1%).

Além dessa redução de resíduos, deve-se acrescentar a redução anterior de 97.200 kg de membranas de OI descartadas (correspondente a componentes de 9.000 módulos de 10,8 kg

cada) e de 292.680 kg de placas-e-quadros (correspondente a 108.000 placas de ABS de 2,71 kg cada), o que resulta em 435.123 kg anuais que são evitados no aterro devido à reciclagem indireta.

7.3.2 Avaliação de custos preliminares da reciclagem indireta

Para a reciclagem de cada módulo espiral de membrana de OI, estimou-se o preço de 2,19 dólares americanos, conforme apresentado na avaliação da reciclagem direta (seção 7.2.2). No caso da reciclagem indireta, é importante considerar a mão de obra para desmontagem do módulo espiral, desmontagem do módulo em placa-e-quadro descartados, triagem e montagem da membrana reciclada na placa-e-quadro. Esses valores são indicados na Tabela 7.3.2.1.

Tabela 7.3.2.1 – Valores de mão de obra na central de reciclagem de módulos de membranas

Descrição	Valor (US\$/kg)
Mão de obra operador	0,068 *
Mão de obra ajudante	0,046 *
Total	0,114

* Fonte: adaptado de Encinas *et al.* (2016).

Considerando que o módulo espiral tem 13,5 kg e o módulo em placa-e-quadro têm 3,12 kg, totalizando 16,62 kg, existe um custo de mão de obra de 1,89 dólares americanos para a montagem de cada placa-e-quadro com membrana reciclada.

A cola (base epóxi) empregada na montagem da placa-e-quadro tem um preço de mercado de US\$ 26,85/kg e o consumo estimado para cada placa é de 6 g. A Tabela 7.3.2.2 mostra a composição de custos final da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro, incluindo o custo da cola.

Tabela 7.3.2.2 – Composição de custos da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro

Descrição	US\$/módulo
Tratamentos módulo espiral de OI	2,19
Mão de obra	1,89
Cola (epóxi)	0,16
Total	4,24

Assim, o custo da membrana reciclada na configuração placa-e-quadro é 4,24 dólares americanos. A partir desse custo e assumindo um incremento de 10% para despesas com transporte, chegou-se ao preço de 4,66 dólares americanos para cada módulo placa-e-quadro com membrana reciclada. Sendo a área ativa da membrana de ~0,82 m², o custo é equivalente a 5,69 US\$/m².

O preço atual de membrana porosa em placa-e-quadro é de 35,90 US\$/m², conforme indicação de mercado. Esse preço (base janeiro de 2017) já inclui os impostos de 30%.

É também importante considerar que a vida útil das membranas de UF novas e recicladas é, respectivamente, de 5 e 2 anos. Assim, um comparativo preliminar de investimentos iniciais e custos de reposição de membranas em placa-e-quadro é demonstrado na Tabela 7.3.2.3

Tabela 7.3.2.3 – Comparativo preliminar de investimentos iniciais, parâmetros operacionais e custos de reposição de membranas placa-e-quadro

	Unidade	Membrana nova (com impostos)	Membrana nova (sem impostos)	Membrana reciclada
Custo da membrana	US\$/m ²	35,90	25,13	5,69
Vida útil média	Anos	5 ^a	5 ^a	2 ^b
Reposição anual	%	20	20	50
Custo da reposição anual	US\$	7,18	5,03	2,85
Total	US\$	43,08	30,16	8,54
Economia		34,54	21,62	-

Notas:

^a conforme informação do fabricante.

^b conforme estimativa de Lawler *et al.* (2015).

De acordo com a Tabela 7.3.2.3, membranas recicladas com vida útil estimada em dois anos, usadas em substituição a membranas novas na configuração placa-e-quadro, resulta em uma economia monetária de 34,54 dólares americanos (80,27%). Desconsiderando os impostos, a economia é de 21,62 dólares americanos (71,7%).

Retomando-se a base exemplificada de 9.000 módulos espirais reciclados por ano, correspondente a 108.000 membranas em placa-e-quadro, conclui-se por uma economia anual, em dólares americanos, de 3.730.320,00 (com impostos inclusos) ou 2.333.960,00 (sem impostos).

Paralelamente, em relação aos componentes do módulo de ABS e PP destinados à reciclagem mecânica, deve-se considerar os principais custos operacionais da central de reciclagem de

polímeros, incluindo triagem, trituração, fusão e extrusão. A Tabela 7.3.2.4 mostra esses valores.

Tabela 7.3.2.4 – Custos operacionais da central de reciclagem de polímeros

Descrição	Valor (US\$/kg)
Mão de obra operador	0,068 *
Mão de obra ajudante	0,046 *
Energia elétrica	0,095 *
Total	0,209

* Fonte: adaptado de Encinas *et al.* (2016).

Considerando a massa de ABS e PP que compõe cada módulo de OI (3,51 kg), o custo unitário de reciclagem mecânica é de 0,73 dólares americanos. Com base nos preços de mercado do ABS e PP, os ganhos econômicos preliminares da reciclagem mecânica são indicados na Tabela 7.3.5.5.

Tabela 7.3.2.5 - Ganhos econômicos pela prática da reciclagem mecânica de componentes de membranas de OI, base módulo unitário de 8 polegadas desmontado

Descrição	Massa do componente no módulo (kg)	Massa reciclada (kg)	Preço (US\$/kg)	Ganhos econômicos (US\$)
ABS	2,295	1,96 *	0,58 **	1,14
PP	1,215	1,04 *	0,78 **	0,81
Total	3,51	3,0		1,95

Notas:

* Considerando perdas de 14,5% de material no processo de reciclagem mecânica (UNSW, 2010).

** Fonte: adaptado de Oliveira Neto *et al.* (2016).

Do valor de 1,95 dólares americanos, descontando-se o custo operacional da central de reciclagem (0,73 dólares americanos, conforme indicado anteriormente), obtém-se um ganho econômico unitário de 1,22 dólares americanos. Assim, no cenário de 9.000 módulos espirais reciclados anuais, o ganho econômico da reciclagem mecânica dos componentes é de 10.980,00 dólares americanos.

Em síntese, nas condições consideradas nessa avaliação, a avaliação preliminar de custos da substituição de módulos novos em placa-e-quadro por membranas recicladas resulta em um ganho monetário anual, em dólares americanos, de 3.730.320,00 (com impostos inclusos) ou 2.333.960,00 (sem impostos), enquanto os ganhos anuais da reciclagem mecânica dos componentes do módulo espiral em ABS e PP é de 10.980,00 dólares americanos.

7.3.3 Comparação entre ganhos ambientais e custos preliminares da reciclagem indireta

Essa seção apresenta a comparação entre ganhos ambientais e custos preliminares no cenário de desmontagem do módulo espiral de OI para uso das membranas recicladas em placas-e-quadros reutilizadas, associada à reciclagem mecânica de componentes do módulo.

Para comparar os ganhos ambientais e econômicos, de acordo com Oliveira Neto, Souza e Baptista (2014), o índice de ganho ambiental (IGA) visa a estabelecer para cada unidade de valor economizada qual a economia de massa de impacto ambiental. Ao mesmo tempo, o índice de ganho econômico (IGE) procura determinar para cada unidade de valor economizada qual a economia de certa quantidade de material utilizado. Assim, é possível determinar o IGA pela razão entre a intensidade de material total (IMT) e o ganho econômico (GE) e o IGE pela razão entre o material total economizado (MTE) e o ganho econômico (GE).

Com base nas diversas considerações e cálculos apresentados na seção anterior, os ganhos econômicos preliminares anuais totais da reciclagem indireta, em dólares americanos, são 3.741.300,00 (com impostos) e 2.344.940,00 (sem impostos), incluindo os ganhos com a reciclagem mecânica de componentes (ABS e PP) do módulo espiral.

A Tabela 7.3.3.1 apresenta os índices IGA e IGE calculados para o cenário de reciclagem indireta de 9.000 módulos espirais substituídas por membranas recicladas durante um ano.

Tabela 7.3.3.1 - Materiais Economizados e Índices de Ganho na reciclagem indireta de 9.000 módulos espirais anuais

	Unidade	Valor (Brasil)	Valor (Internacional)
Material total economizado (MTE)	kg/ano	435.123	435.123
Intensidade de material total (IMT)	kg/ano	77.448.870	77.448.870
Ganho econômico (GE)	US\$/ano	3.741.300,00 ^a	2.344.940,00 ^b
IGE = MTE/GE	kg/US\$	0,12 ^a	0,19 ^b
IGA = IMT/GE	kg/US\$	20,7 ^a	33,0 ^b

Notas:

^a com impostos.

^b sem impostos.

A Tabela 7.3.3.1 mostra que 435.123 kg/ano de material foi economizado, equivalente a uma intensidade de material total de 77.448.870 kg/ano quando considerados todos os compartimentos ambientais. O ganho monetário preliminar, em dólares americanos, do uso de placas-e-quadro com membranas recicladas em substituição a membranas novas, em dólares americanos, é 3.741.300,00 (com impostos inclusos) ou 2.344.940,00 (sem impostos).

O índice de ganho econômico (IGE) indica que cada dólar economizado corresponde à redução de 0,12 kg de material. Quando se considera a abrangência da escala global, o índice de ganho ambiental (IGA) indica que cada dólar economizado proporciona a redução de 20,7 kg de material que não é modificado nem retirado dos ecossistemas. Desconsiderando os impostos, o IGE é de 0,19 e o IGA de 33,0. Portanto, de qualquer modo, os ganhos ambientais são superiores aos ganhos econômicos.

7.4 Conclusões das avaliações ambientais

Com base no exposto, a prática da ecoeficiência é uma estratégia capaz de gerar ganhos ambientais e econômicos. Ela permite reduzir custos com uso de matérias-primas recicladas, reduzindo impactos ambientais, pela diminuição de resíduos e uso de energia e água, bem como controle da poluição, em particular, diminuindo a disposição dos materiais em aterros sanitários.

Com relação aos benefícios ambientais da reciclagem de membranas via tratamento oxidativo, as principais conclusões são:

- os resultados do estudo mostraram a viabilidade e aplicabilidade do método do Instituto Wuppertal (2014) para avaliar os ganhos ambientais da reciclagem de membranas de OI descartadas.
- a partir da ferramenta de ecoeficiência MIPS (*Material input per service unit*), estima-se que a reciclagem direta, via tratamento oxidativo, de um módulo espiral de 8 polegadas de membrana de OI descartado, com 13,5 kg, permite que 2.399,54 kg de materiais não sejam poluídos nem retirados dos ecossistemas.
- considerando a substituição de 9.000 módulos espirais de membranas de UF novas anuais por membranas recicladas, nas condições descritas, obtém-se uma redução de 84.150 kg de resíduos que seriam destinados ao aterro, correspondente à economia de uma intensidade

total de material de 21.595.860 kg quando considerados os compartimentos abióticos, água e ar.

- no cenário de reciclagem indireta, considerando a reciclagem de 9.000 módulos espirais e membranas de OI para produção de 108.000 módulos de membranas recicladas na configuração placa-e-quadro, associada ao destino de componentes de ABS e PP para demandas de reciclagem mecânica, estima-se uma redução anual de 435.123 kg de material no aterro. Considerando os compartimentos abióticos, água e ar, estima-se um ganho ambiental anual de 77.448.870 kg de material que não é poluído nem retirado dos ecossistemas.
- os aspectos mais abrangentes considerados em um projeto para uma unidade ou central de reciclagem, tais como estudos de potencial de mercado para membranas recicladas, custos reais de transporte envolvidos, coleta e armazenamento das membranas, investimentos de licenciamento e execução do projeto, infraestrutura e equipamentos, bem como outros custos operacionais da reciclagem (mão de obra, energia, tratamento e/ou disposição de resíduos sólidos) integram uma avaliação econômica completa para investidores e não fazem parte do escopo do presente estudo.
- com base nas estimativas apresentadas, a comparação entre os ganhos ambientais estimados e os custos da reciclagem de membranas mostrou que os benefícios ambientais foram superiores aos econômicos em ambos os cenários avaliados, mesmo com dados preliminares para avaliação de custos.
- por fim, comparando-se os cenários de reciclagem direta dos módulos espirais e de reciclagem indireta, conforme descritos no presente estudo, pode-se observar que, embora a massa de material evitada no aterro e respectiva intensidade de material economizada sejam bastante superiores no cenário de reciclagem indireta, os ganhos econômicos da reciclagem direta são maiores em cerca de quatro vezes.
- essa situação ocorre por diversas razões. Primeiramente, os custos para reciclagem direta são menores que os de reciclagem indireta, pois não envolvem os custos operacionais da central de reciclagem. Outro motivo é que no cenário de reciclagem direta, o conceito de economia circular fica aplicado de modo mais completo, a saber, a manutenção do valor dos materiais e energia utilizados nos produtos durante o maior tempo possível, minimizando o uso de recursos. No cenário de reciclagem indireta, o destino futuro dos

materiais que são destinados à reciclagem mecânica não foi contemplado no escopo da presente avaliação. Caso esse aspecto fosse considerado, ou seja, se a disposição ao final do ciclo de vida do ABS e do PP também fosse incluídos, a economia/redução total de material destinado ao aterro seria menor, gradativamente, ao longo de sucessivos anos.

Capítulo Oito

Considerações e conclusões

8 CAPÍTULO OITO - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

Este capítulo finaliza o presente estudo, apresentando, de modo consolidado, suas principais contribuições, considerações e conclusões obtidas das avaliações técnica e ambiental da reciclagem, via oxidação química, de membranas de OI descartadas.

À medida que o número e a capacidade de produção das instalações que usam membranas de OI crescem em todo o mundo, inclusive no Brasil, a gestão de resíduos enfrenta um crescente escrutínio devido à maior massa, às limitadas opções de eliminação e aos impactos ambientais cumulativos. É muito importante considerar que a avaliação e seleção de opções de reutilização ou reciclagem preventivas à disposição em aterros deve seguir orientações não só com base na eficiência técnica, mas também no impacto ambiental associado em uma perspectiva de sustentabilidade.

A técnica de reciclagem da membrana de OI comercial CFF em poliamida por meio do tratamento oxidativo e sua influência nas propriedades da membrana foram apresentadas de modo detalhado. O estudo mostrou o desempenho e as estruturas físico-químicas das membranas de OI descartadas antes e após a reciclagem.

Os principais benefícios obtidos são contornar a situação de degradação das membranas de OI, agregando valor às membranas descartadas, que seriam destinadas a aterros e, paralelamente, diminuir a quantidade de resíduos nos aterros. Como benefício complementar, a diminuição relativa da fabricação de novas membranas de baixa pressão, uma vez que as membranas recicladas podem ser aplicadas em processos menos restritivos (MF/UF), assim reduzindo os impactos associados.

Como uma síntese das avaliações e discussões apresentadas nos capítulos anteriores, a Figura 8.1 mostra um fluxograma com o procedimento recomendado para a reciclagem, via tratamento oxidativo, de membranas poliméricas descartadas, desde a sua caracterização inicial até o encerramento do ciclo de vida da membrana reciclada (após segunda aplicação como membrana de baixa pressão) e consequente disposição final.

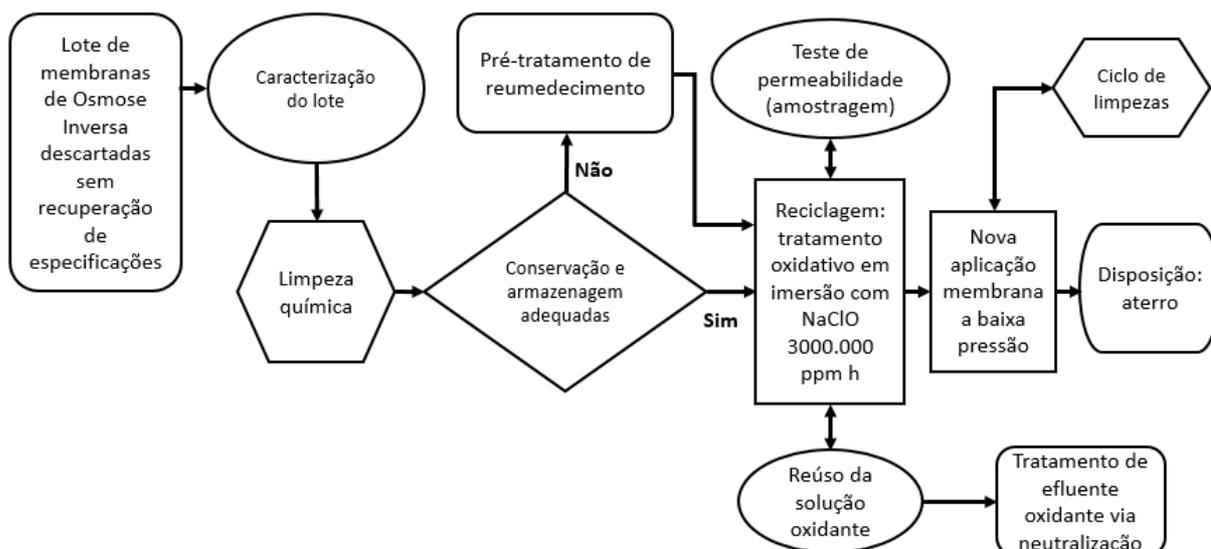


Figura 8.1 – Fluxograma do procedimento de reciclagem de membranas poliméricas.

Um procedimento completo de reciclagem de membranas é apresentado no Apêndice II, a título de uma contribuição técnica adicional, contemplando a caracterização inicial da membrana descartada a partir da aplicação de origem, a preparação da membrana, o tratamento oxidativo, a caracterização da membrana reciclada, o monitoramento da operação, o reúso da solução do banho oxidante e o tratamento do oxidante exaurido.

Uma importante lacuna observada em trabalhos anteriores refere-se à falta de estudos para avaliar os aspectos ambientais e econômicos da implementação de técnicas de reciclagem de membranas. Assim, os resultados e discussões relativas aos benefícios ambientais representam outra importante contribuição desse trabalho.

Como síntese, as principais considerações e conclusões do presente estudo são:

- o hipoclorito de sódio comercial (NaClO 10-12%, pH 11) apresentou a maior eficácia em comparação aos outros agentes químicos avaliados no objetivo de modificar as propriedades seletivas da membrana de OI descartada. O tratamento oxidativo selecionado, mediante ensaios em bancada, usou a simples imersão na intensidade de contato de 300.000 ppm·h. O desempenho da membrana reciclada em termos de permeabilidade à água, tomando como base a membrana nova de OI ($\sim 3,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, equivalente a $8,3\cdot 10^{-12} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$), apresentou aumento de 27 a 39 vezes, enquanto a rejeição salina diminuiu de 97% para 17%.

- é importante levar em consideração que, membranas descartadas que não receberam os cuidados básicos de armazenamento (mantidas molhadas), ficam com sua capacidade de permeabilidade comprometida. Ou seja, nesses casos, o tratamento oxidativo direto nas membranas ressecadas por longos períodos não resulta em membranas recicladas com elevadas permeabilidades, requerendo reumedecimento prévio com mistura 50% (v/v) etanol-água.
- a hipótese inicialmente formulada na seção 1.3 (H1) que considerava maior eficiência do modo de contato por recirculação entre os agentes oxidantes e a membrana descartada deve ser rejeitada, pois o modo de imersão revelou-se mais eficiente e adequado aos objetivos do tratamento oxidativo.
- o banho de NaClO apresentou boa estabilidade física e química e, nas condições de avaliação nos testes de bancada, demonstrou capacidade de reúso para sucessivos tratamentos de membranas, atingindo 36 lotes de membranas recicladas, assim evitando a produção de grandes volumes de efluentes. A limpeza química prévia da membrana descartada tem a função de evitar a contaminação e decomposição precoce do banho de NaClO. Evidentemente, no tratamento oxidativo por imersão passiva em larga escala, o principal controle a ser realizado é a dosagem ou concentração de cloro ativo, pois é ele que vai determinar a quantidade correta de NaClO a ser usado durante um determinado tempo, de modo a proporcionar a intensidade de contato desejada com as membranas para reciclagem. Assim, a troca periódica do banho pode ser realizada apenas quando necessário. Por fim, o NaClO exaurido pode ser neutralizado.
- os resultados de uma série de testes em bancada de aplicação da membrana reciclada no tratamento de uma mistura de compostos orgânicos (albumina de soro bovino, alginato de sódio, ácido húmico e ácido caprílico) demonstraram que o fluxo de permeado normalizado a 25 °C foi estabilizado em $\sim 40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($1,11\cdot 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). A análise de declínio de fluxo demonstrou que o melhor desempenho de permeação foi proporcionado na pressão de 0,5 bar ($0,5\cdot 10^5 \text{ Pa}$), que corresponde a um baixo consumo de energia.
- a limpeza química convencional de duas etapas em imersão, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2), com duração de

2 horas cada, à temperatura ambiente, foi eficiente para remover a camada de torta de incrustação formada e consequente recuperação da permeabilidade para usos sucessivos da membrana reciclada.

- a combinação de baixa rugosidade superficial, baixa hidrofobicidade e alta permeabilidade resultou em uma membrana com alto fluxo de permeado e bom desempenho relativo à tendência de incrustação. Assim, as membranas recicladas oferecem potencial utilização em processos de microfiltração (MF) ou ultrafiltração (UF), no tratamento de águas ou águas residuárias.
- membranas de OI de diferentes marcas e fabricantes podem, certamente, responder de forma diferente ao tratamento oxidativo. Além disso, até mesmo as membranas semelhantes provenientes de diferentes aplicações são expostas a diferentes condições durante a sua vida útil, como a qualidade de alimentação e as condições de operação, que variam para cada processo. Além disso, dentro das diferentes aplicações, módulos colocados em várias posições no vaso de pressão e/ou diferentes estágios do tratamento de OI, vão ser contaminados e expostos de forma desigual. O procedimento de tratamento oxidativo apresentado na Figura 8.1 procurou contemplar as diversas variações no uso dos módulos descartados, iniciando-se pela caracterização do lote de membranas descartadas.
- os resultados dos testes em escala piloto levaram à conclusão de que a reciclagem de módulos espirais, mantendo a integridade da sua estrutura física, requer mais tempo de contato entre o NaClO e a membrana, quando comparada à eficiência obtida para amostras de membranas em bancada. Isso se dá, certamente, devido à própria configuração das membranas enroladas no interior do módulo, intercaladas por folhas de espaçadores, que causam uma resistência à qualidade do contato e oxidação.
- com base nos resultados experimentais no cenário de reciclagem direta, a hipótese inicialmente formulada (H2) de manter a integridade física do módulo espiral reciclado deve ser aceita.
- no cenário de reciclagem indireta, o ensaio de permeabilidade hidráulica da membrana reciclada montada na configuração placa-e-quadro pode abrir discussão para uma nova

frente de pesquisa, principalmente para aplicações com elevada concentração de sólidos e elevado potencial de incrustação.

- o permeado produzido a partir do tratamento de diferentes águas superficiais com a membrana reciclada atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914 (BRASIL, 2011) para os seguintes parâmetros analisados: cor aparente, turbidez, *Escherichia coli* e bactérias heterotróficas. Portanto, a hipótese que considerava aplicações da membrana reciclada compatíveis a membranas de baixa pressão (H3) deve ser aceita.
- no contexto geral da reciclagem de materiais na indústria, é reconhecida a fundamental importância da implantação da logística reversa. Assim, na reciclagem de membranas de OI, a logística reversa deve ser contemplada. Contudo, o tema da logística reversa não faz parte do escopo do presente estudo, entendendo se tratar de uma abordagem mais ampla, que integra a questão ambiental nos aspectos econômicos, comumente referida como “políticas ambientais integradas”.
- é importante considerar, evidentemente, que os módulos descartados de membranas de OI, depois de reciclados, deverão seguir para aterros após seu uso secundário.
- os resultados obtidos no presente estudo indicaram que a reciclagem da membrana de OI via tratamento oxidativo traz benefícios ambientais expressivos devido à redução de resíduos em aterros sanitários e à possibilidade de redução dos custos de reposição de membranas usando membranas recicladas, assim levando ao aceite da hipótese H4.
- o presente estudo não teve por objetivo fazer uma avaliação econômica da reciclagem de membranas destinada a investidores. Contudo os resultados preliminares de avaliação de custos envolvidos na reciclagem sinalizam aspectos de interesse ao contexto.
- por fim, ao implantar a reciclagem de membranas de OI via tratamento oxidativo, conforme avaliação de viabilidade técnica, com ganhos ambientais apontados, fica caracterizada uma estratégia em prol de mais sustentabilidade à tecnologia de OI.

Referências

REFERÊNCIAS

ABICLOR. *Manual do Hipoclorito de Sódio*. Associação Brasileira da Indústria de Álcalis e Cloros Derivados. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.abiclor.com.br/posicionamentos/hipoclorito-de-sodio/>>. Acesso em: 15 julho 2013.

ABNT. *ABNT:NBR 13230: Simbologia Indicativa da Reciclabilidade e Identificação de Materiais Plásticos*. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil, Rio de Janeiro, 2008.

ABNT. *ABNT:NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de Vibrio fischeri (Ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas*. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil, Rio de Janeiro, 2006.

ACHILIAS, D.S.; ANDRIOTIS, L.; KOUTSIDIS, I.A.; LOUKA, D.K.; NIANIAS, N.P.; SIAFAKA, P.; TSAGKALIAS, I.; TSINTZOU, G. Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). p. 3-4. In: ACHILIAS, D.S. *Material Recycling: Trends and Perspectives*. Rijeka, Croatia *Intech*, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/material-recycling-trends-and-perspectives/recent-advances-in-thechemical-recycling-of-polymers>>. Acesso em: 10 maio 2015.

AGHDAM, M.A.; MIRSAEEDGHAZI, H.; ABOONAJMI, M.; KIANMEHR, M.H. The effect of ultrasound waves on the efficiency of membrane clarification of pomegranate juice. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 50, p. 892–898, 2015.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM. *Desalination*, v. 278, p. 387–396, 2011.

AL-HOBAIB, S.; AL-SHEETAN, K.M.; SHAIK, M.R.; AL-ANDIS, N.M.; AL-SUHYBANI, M.S. Characterization and Evaluation of Reverse Osmosis Membranes Modified with Ag₂O Nanoparticles to Improve Performance. *Nanoscale Research Letters*, v. 10 (1), p. 379-392, 2015.

AL-JESHI, S.; NEVILLE, A. An investigation into the relationship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy. *Desalination*, v. 189, p. 221–228, 2006.

AL-MOUDI, A. S. Factor affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review. *Desalination*, v. 259, p. 1-10, 2010.

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

AMBROSI, A.; TESSARO, I.C. Study on potassium permanganate chemical treatment of discarded reverse osmosis membranes aiming their reuse. *Separation Science and Technology*, v. 48, p.1537–1543, 2013.

ANG, W.S.; TIRAFERRI, A.; CHEN, K.L.; ELIMELECH, M. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *Journal of Membrane Science*, v. 376, p. 196–206, 2011 (2011 a).

ANG, W.S.; YIP, N.Y.; TIRAFERRI, A.; ELIMELECH, M. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning. *Journal of Membrane Science*, v. 382, p. 100-106, 2011 (2011 b).

ANTÓN RODRÍGUEZ, F.E. Ageing under extreme pH condition, modification and characterization of ultrafiltration and nanofiltration membranes. Thesis (Doctor). Program in Processes and Environmental Engineering. University of Oviedo. Oviedo, Spain, September, 2014.

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.

ANTONY, A.; FUDIANTO, R.; COX, S.; LESLIE, G. Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane-accelerated ageing with hypochlorite exposure. *Journal of Membrane Science*, v. 347, p. 159–164, 2010.

ANTONY, A.; SUBHI, N.; HENDERSON, R.K.; KHAN, S.J.; STUETZ, R.M.; LE-CLECH, P.; CHEN, V.; LESLIE, G. Comparison of reverse osmosis membrane fouling profiles from Australian water recycling plants. *Journal of Membrane Science*, 2012, v. 407-408, p.8-16, 2012.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARENA, U.; MASTELLONE, M.L.; PERUGINI, F. The environmental performance of alternative solid waste management options: a life cycle assessment study. *Journal of Chemical Engineering*, v. 96, p. 207-222, 2003.

ARNAL, J.M.A.; FERNANDEZ, M.S.; MARTIN, G.V.; GARCIA, J.L.; ZAFRILLA, J.M.G. Design and construction of a water potabilization membrane facility and its application to the third world countries. Preliminary tests. *Desalination*, v. 145, p. 305–308, 2002.

ARNAL, J.M.A.; GARCIA-FAYOS, B.; VERDU, G.; LORA, J. Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project. *Desalination*, v. 248, p. 34–41, 2009.

ARSAE-MG. Tabelas Tarifárias da COPASA-MG. Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.arsae.mg.gov.br/component/gmg/page/262>>. Acesso em: 05 Janeiro 2017.

ASSAMOI, B.; LAWRYSHYN, Y. The environmental comparison of landfills vs. incineration of MSW accounting for waste diversion. *Waste Management*, v. 32, p. 1019–1030, 2012.

AWWA. Committee report: Current perspectives on residuals management for desalting membranes. Membrane Residuals Management Subcommittee. American Water Works Association. *Journal AWWA*, v. 96, p. 7389, 2004.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*, 4a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2011.

BAKER, R.W. *Membrane Technology and Applications*. Chichester, England: John Wiley and Sons Ltd. Second Edition, 2004.

BARASSI, G.; BORRMANN, T. N-chlorination and Orton Rearrangement of Aromatic Polyamides, Revisited. *Journal of Membrane Science Technology*, v. 2 (2), 01-03, 2012.

BARTELS, C.R.; WILF, M.; ANDES, K.; IONG, J. Design considerations for wastewater treatment by reverse osmosis. *Water Science and Technology*, v. 51 (6-7), p. 473-482, 2005.

BARTL, A. Moving from recycling to waste prevention: a review of barriers and enables. *Waste Management and Research*, v. 32(9), p. 3-18, 2014.

BCC. *Major Reverse Osmosis System Components for Water Treatment: The Global Market*. BCC Research Membrane & Separation Technology Report Overview, Nov., 2014. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology>>. Acesso em: 23 junho 2015.

BENDASSOLLI, J.A. *Processos de reaproveitamento e tratamento de resíduos químicos*. Centro de Energia Nuclear da Agricultura - CENA. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. Disponível em: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:bT95ty1k7EkJ:analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2013/10/cena-usp-piracicaba.pdf+&cd=10&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>. Acesso em: 20 novembro 2015.

BINDRA, N., DUBEY, B., DUTTA, A. Technological and life cycle assessment of organics processing odour control technologies. *Science of Total Environment*, v. 527-528, p. 401-412, 2015.

BLANPAIN-AVET, P.; MIGDAL, J.F., BÉNÉZECH, T. The effect of multiple fouling and cleaning cycles on a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate: membrane performance and cleaning efficiency. *Food and Bioproducts Processing*, v. 82 (3), p. 231-243, 2004.

BONTON, A.; BOUCHARD, C.; BARBEAU, B.; JEDRZEJAK, S. Comparative life cycle assessment of water treatment plants. *Desalination*, v. 284, p. 42-54, 2012.

BUI, N.-N.; LIND, M.L.; HOEK, E.M.V.; MCCUTCHEON, J.R. Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis. *Journal of Membrane Science*, v. 10-19, p. 385-386, 2011.

BPF. *Plastics Recycling*. British Plastics Federation. London, 2011. Disponível em: <http://www.bpf.co.uk/sustainability/plastics_recycling.aspx>. Acesso em: 10 dezembro, 2014.

BRAMBILLA PISONI, E., RACCANELLI, R., DOTELLI, G., BOTTA, D., MELIÀ, P. Accounting for transportation impacts in the environmental assessment of waste management plans. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 14, p. 248–256, 2009.

BRASIL. *Lei nº 12.305, 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. Câmara dos Deputados. Política Nacional do Meio Ambiente, 2ª ed. Brasília, DF, 2012 (2012 a).

BRASIL. *Plano Nacional de Saneamento Básico – PLANSAB*. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Brasília, DF, dezembro de 2013. Disponível em: <http://bibspi.planejamento.gov.br/bitstream/handle/iditem/437/Plano%20Nacional%20de%20Saneamento%20B%C3%A1sico_06-12-2013.pdf?sequence=1>. Acesso em: 07 setembro 2015.

BRASIL. *Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 23 agosto 2014.

BRASIL. *Programa Água Doce: documento base 2012 (2012 b)*. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano (SRHU). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/publicacoes/agua/category/41-agua-doce?download=986:programa-agua-doce-documento-base-2012>>. Acesso em: 10 setembro 2015.

BRASIL. *Saída pelo mar: aumenta o uso de água dessalinizada*. Senado, dezembro 2014. Disponível em: <http://www12.senado.gov.br/emdiscussao/edicoes/escassez-de-agua/@@images/arquivo_pdf/>. Acesso em: 10 abril 2015.

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006.

BUONOMENNA, M.G. Membrane processes for a sustainable industrial growth. *RCS Advances*, v. 3, p. 5694-5740, 2013.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; MORAES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. Métodos espectroscopia (UV-Vis, IV, RMN ¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 24, p. 741-750, 2000.

CAPONERO, J.; TENÓRIO, J.A.S. *Técnicas de Análise Térmica*. Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, LCT-EPUSP. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. (PMI-2201) p. 1-12, 2004.

CARTAXO, J.M.; FERREIRA, W.B.; DA SILVA, S.K.; PEREIRA, M.L.F.; DA SILVA, J.N.; MONTEIRO, G.S.; FRANÇA, K.B. *Avaliação de Técnicas de Pré-tratamentos de Água Salobras para fins de Dessalinização via Osmose Inversa*. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006, Curitiba. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Boletim de Resumos. Curitiba: ABAS, 2006.

CAUSSERAND, C.; ROUAIX, S.; LAFAILLE, J.-P.; AIMAR, P. Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. *Chemical Engineering and Processing: Processing Intensification*, v. 47, p. 48–56, 2008.

CETESB. *Norma técnica L5.227: "Teste de toxicidade com a bactéria luminescente Vibrio fischeri: método de ensaio"*. Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, 2001.

CHANDA, M.; ROY, S.K. *Recycling of Polymers*. In: _____ *Plastics fabrication and recycling*, p. 2.1-2.2. CRC Press, 2008.

CHESTERS, S.P.; ARMSTRONG, M.W.; FAZEL, M.; WILSON, R.; GOLDING, D.A. *RO Membrane cleaning, past, present, future – Innovations for improving RO plant operating efficiency*. In: The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse. Tianjin, China, 2013.

CHESTERS, S.P.; PENA, N.; GALLEGOS, S.; FAZEL, M.; ARMSTRONG, M.W.; VIGO, F. *Results from 99 seawater RO membrane autopsies*. In: The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse. Perth, Australia, 2011.

CLEVER M.; JORDT, F.; KNAUF, R.; RÄBIGER, N.; RUDEBUSCH, M.; HILKER-SCHEIBEL, R. Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v. 131 (1), p. 325-336, 2000.

CONAMA. *Resolução nº 357 de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 março 2015.

CONAMA. *Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357/2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>. Acesso em: 25 março 2015.

CORBATÓN-BÁGUENA, M.J.; ÁLVAREZ-BLANCO, S.; VINCENT-VELA, M.-C. Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions. *Desalination*, v. 360, p. 87-96, 2015.

COVENTRY, Z.A., TIZE, R., KARUNANITHI, A.T. Comparative life cycle assessment of solid waste management strategies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 18, p. 1515–1524, 2016.

CRAN, M.J.; BIGGER, S.W.; GRAY, S.R. Degradation of polyamide reverse osmosis membranes in the presence of chloramine. *Desalination*, v. 283, p. 58–63, 2011.

CREBER, S.A.; VROUWENVELDER, J.S.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; JOHNS, M.L. Chemical cleaning of biofouling in reverse osmosis membranes evaluated using magnetic resonance imaging. *Journal of Membrane Science*, v. 362, p. 202-210, 2010.

- CUDA, P.; POSPÍŠIL, P.; TENGLEROVÁ, J.; Reverse osmosis in water treatment for boilers. *Desalination*, v. 198, p. 41–46, 2006.
- CUNLIFFE, A.M.; JONES, N.; WILLIAMS, P.T. Recycling of fiber-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, p. 315–338, 2003.
- DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, v. 65, p. 707, 2009.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DONOSE, B.C.; SUKUMAR, S.; PIDOU, M.; POUSSADE, Y.; KELLER, J.; GERNJAK, W. Effect of pH on the ageing of reverse osmosis membranes upon exposure to hypochlorite. *Desalination*, v. 309, p. 97–105, 2013.
- DO, V.T.; TANG, C.Y.; REINHARD, M.; LECKIE, J.O. Degradation of polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes by hypochlorite. *Environmental Science and Technology*, v. 46, p. 852–859, 2012.
- DOW. Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. DOW FILMTEC™, 2012. Disponível em: <<http://www.dowwaterandprocess.com>>. Acesso em: 15 julho 2014.
- D'SOUZA, N.M.; MAWSON, A.J. Membrane cleaning in the dairy industry: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 45, p. 125–134, 2005.
- DUAN, M.R.; WANG, Z.; XU, J.; WANG, J.X.; WANG, S.C. Influence of hexamethyl phosphoramide on polyamide composite reverse osmosis membrane performance. *Separation and Purification Technology*, v. 75, p. 145–155, 2010.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, p. 350–356, 1956.
- ENCINAS, M.; PINTO, L.F.R.; OLIVEIRA NETO, G.C. *Vantagens econômicas e ambientais por meio de melhoria no processo de injeção plástica e reciclagem de poliamida 6.6 em uma fabricante de autopeças*. In: XIII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT 2016, 31 de outubro a 01 de novembro, 2016.
- ETTORI, A.; GAUDICHET-MAURIN, E.; SCHROTTER, J.-C.; AIMAR, P.; CAUSSERAND, C. Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite. *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 220–230, 2011.
- EVANS, P.J.; BIRD, M.R.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. The influence of hydrophobicity, roughness and charge upon ultrafiltration membranes for black tea liquor clarification. *Journal of Membrane Science*, v. 313, p. 250–262, 2008.

EXTRAND, C.W. Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces. *Lagmuir*, v. 18 (21), p. 7991, 2002.

FABRIS, S.C. *Estudo da toxicidade e biodegradabilidade de diferentes efluentes reais de uma agroindústria*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

FANE, A.; TANG, C.; WANG, R. *Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis*. Treatise on Water Science, Academic Press, Oxford 4: 301–335, 2011.

FERNANDES, M. C. S.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Análise da superfície de grês porcelanato por microscopia de força atômica. *Revista Cerâmica*, v. 57, p. 173-179, 2011.

FERNANDEZ, G.; PLAZA, F.; GARRALÓN, G.; GARRALÓN, A.; PÉREZ, J.I. A comparative study of ultrafiltration and physicochemical process as pretreatment of seawater reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment*, v. 42, p. 73–79, 2012.

FERREIRA, E.S. *Interação da albumina do soro bovino (BSA) com substratos sintéticos*. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciências. Universidade de São Paulo – USP, Ribeirão Preto, 2009.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 259-272, 1995.

FRAVEL JR., H.G.; LINDSEY, K. *Understanding salt passage versus salt rejection in RO osmosis systems*. American Membrane Technology Association (AMTA), August, 2014 (2014 a). Disponível em: <<http://www.amtaorg.com/understanding-salt-passage-vs-salt-rejection-in-reverse-osmosis-systems>>. Acesso em: 15 maio 2015.

FRAVEL JR., H.G.; LINDSEY, K. *Understanding salt solubility reaps benefits in RO system performance*. American Membrane Technology Association (AMTA), October, 2014 (2014 b). Disponível em: <<http://www.amtaorg.com/understanding-salt-solubility-reaps-benefits-in-ro-system-performance>>. Acesso em: 15 maio 2015.

FRAVEL JR., H.G.; LINDSEY, K. *Understanding the fluctuating dynamics of reverse osmosis system flow rejection and pressure*. American Membrane Technology Association (AMTA), January 2015. Disponível em: <<http://www.amtaorg.com/understanding-the-fluctuating-dynamics-of-reverse-osmosis-system-flow-rejection-and-pressure>>. Acesso em: 15 maio 2015.

FRAVEL JR., H.G. *Understanding the critical relationship between reverse osmosis recovery rates and concentration factors*. American Membrane Technology Association (AMTA), April, 2014. Disponível em: <<http://www.amtaorg.com/understanding-the-critical-relationship-between-reverse-osmosis-recovery-rates-and-concentration-factors>>. Acesso em: 15 maio 2015.

FRICK, J.M.; ROSA, D.F.; SILVA, M. K.; POLLO, L.D.; TESSARO, I. C. *Avaliação das condições de conservação e limpeza química para reutilização de membranas de Osmose*

Inversa descartadas de processos de desmineralização de águas. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis/SC, 19 - 22 outubro, 2014. ABEQ, p. 1 – 8.

FRITZMANN, C.; LÖWENBERG, J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, v. 216, p. 1–76, 2007.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 43, p. 755–761, 1995.

GABBRIELLI, E. *O panorama geral da dessalinização no Brasil e no mundo.* 5º Encontro Nacional das Águas. Cooperação: o caminho para o acesso universal ao saneamento. São Paulo, 13-15 agosto, 2014.

GABELICH, C.J.; FRANKIN, C.J.; GERRINGER, F.W.; ISHIDA, K.P.; SUFFET, I.H. Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron. *Journal of Membrane Science*, v. 258, p. 64-70, 2005.

GAO, W.; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z. -L.; HAN, Z. -S; LI, G.-B. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review. *Desalination*, v. 272, p. 1–8, 2011.

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.

GEENS, J.; BRUGGEN, B. V.; VANDECASTEELE, C. Characterization of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 1161–1164, 2004.

GHAFFOUR, N.; MISSIMER, T.M.; AMY, G.I. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*, v. 309, p. 197-207, 2013.

GHAFFOUR, E.E.A. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. *Desalination*, v. 153 p. 149-153, 2002.

GHOSH, A.K; HOEK, M.V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 336, p. 140–148, 2009.

GHOSH, A.K.; JEONG, B.H.; HUANG, X.F.; HOEK, E.M.V. Mechanisms of polyamide composite RO Membrane formation: impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties. *Journal of Membrane Science*, v. 311, p. 34–45, 2008.

GONZALES, M.P.; SAUCEDO, I.; NAVARRO, R.; PRADANOS, P.; PALACIO, L.; MARTINEZ, F.; HERNANDEZ, A. Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the structure and permeation of a nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 281, p. 177-185, 2006.

GOODSHIP, V. *Introduction to Plastic Recycling*. Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2007.

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

GU, J.-E.; JUN, B.-M.; KWON, Y.-N. Effect of chlorination condition and permeability of chlorine species on the chlorination of a polyamide membrane. *Water Research*, v. 46, p. 5389-5400, 2012.

GU, Z. *Across-Sample Incomparability of R^2 s and Additional Evidence on Value Relevance Changes Over Time*. Carnegie Mellon University, 2004.

GWI. *DesalData.com DesalData's long-range desalination market forecast*. Global Water Market 2014. Global Water Intelligence, 2014. Disponível em: <<http://www.desaldata.com/>>. Acesso em: 23 agosto 2015.

GWI. *The 29th Worldwide Desalting Inventory*. Global Water Intelligence, 2016. Disponível em: <<http://www.desaldata.com/forecats>>. Acesso em: 30 outubro 2016.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: E-paper, 2006.

HAINES, A.H. *Methods for the oxidation of organic compounds*. London: Academic Press, 1985, p. 185-195.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination*, v. 356, p. 129-139, 2015.

HERMIA, J. Constant pressure blocking filtration laws — application to power-law non-newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 60, p. 183-187, 1982.

HOANG, T.; STEVENS, G.; KENTISH, S. The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane. *Desalination*, v. 261, p. 99-103, 2010.

HODAKOVSKA, J.; KLEPERIS, J. *Surface relief, phase and surface potential investigation of composite polymer membrane using AFM*. In: Annual Conference on Functional Materials and Nanotechnologies – FM&NT (IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, v. 23, p. 1-5, 2011.

HOLLER, F.J; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre: Bookman, 6.ed, 2009.

HUNG, Y.-T.; NAIR, N.H. Treatment of river water by ultra filtration and reverse osmosis. *The Ohio Journal of Science*, v. 105 (1), p. 30-95, 2005.

ICIS. Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence. Disponível em: <<https://www.icis.com/chemicals/>>. Acesso em: 05 Janeiro 2017.

IDA. *Desalination by the Numbers*. International Desalination Association, 2014. Disponível em: <<http://idadesal.org/desalination-101/desalination-by-the-numbers/>>. Acesso em: 10 abril 2015.

IDA. *Desalination Yearbook*, Global Data Report DesalData 2015–2016. International Desalination Association, 2016. Disponível em: <www.idadesal.org>. Acesso em: 10 maio 2016.

IGAM. *Monitoramento da qualidade das águas superficiais no estado de Minas Gerais*. Relatório Trimestral, 3º Trimestre de 2016. Gerência de Monitoramento de Qualidade das Águas. Instituto Mineiro de Gestão de Águas. Governo do Estado de Minas Gerais. Disponível em: <<http://portalinfohidro.igam.mg.gov.br/publicacoes-tecnicas/qualidade-das-aguas/qualidade-das-aguas-superficiais/relatorios-de-avaliacao-de-qualidade-das-aguas-superficiais/relatorios-trimestrais/2016/minas-gerais/11928-relatorioaguassuperficiais3trimestre2016minasgerais>>. Acesso em: 18 fevereiro 2017.

INPE. *Normas de procedimentos para separação, identificação, acondicionamento e tratamento de resíduos químicos*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.30/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 25 março 2016.

INSTITUTO WUPPERTAL. *Material intensity of materials, fuels, transport services, food*. Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy at the Science Centre North Rhine-Westphalia. Wuppertal, Germany, 2014. Disponível em: <http://wupperinst.org/fa/redaktion/downloads/publications/MIT_2014.pdf>. Acesso em: 11 março 2016.

ISAIAS, N.P. Experience in reverse osmosis pretreatment. *Desalination*, v. 139, p. 57–64, 2001.

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.

ISO, 2011. *ISO Standards for Life Cycle Assessment to Promote Sustainable Development*. International Organization for Standardization. Disponível em: <<http://www.iso.org/iso/pressrelease.htm?refid¼Ref1019>>. Acesso em: 30 janeiro 2016.

JAMALY, S.; DARWISH, N.N.; AHMED, I.; HASAN, S.W. A short review on reverse osmosis pretreatment Technologies. *Desalination*, v. 354, p. 30–38, 2014.

JEZOWSKA, A.; SCHIPOLOWSKI, T.; WOZNY, G. Influence of simple pre-treatment methods on properties of membrane material. *Desalination*, v. 189, p. 43–52, 2006.

JIN, Y.; SU, Z.H. Effects of polymerization conditions on hydrophilic groups in aromatic polyamide thin films. *Journal of Membrane Science*, v. 330, 175–179, 2009.

JUANG, L.-C.; TSENG, D.H.; CHEN, Y.-M., SEMBLANTE, G.U.; YOU, S.-J. The effect soluble microbial products (SMP) on the quality and fouling potential of MBR effluent. *Desalination*, v. 326, p. 96-102, 2013.

KAHN, H. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, LCT-EPUSP. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. (PMI-2201) p. 1-11, 2004.

KANG, G.-D.; CAO, Y.-M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research*, v. 46, p. 584-600, 2012.

KANG, G.-D.; GAO, C.-J.; CHEN, W.-D.; JIE, X.-M.; CAO, Y.-M.; YUAN, Q. Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 300, p. 165–171, 2007.

KARAYANNIDIS, G.P.; ACHILIAS, D.S. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 292 (2), p. 128-146, 2007.

KAYA, Y.; GÖNDER, Z.B.; VERGILI, I.; BARLAS, H. The effect of transmembrane pressure and pH on treatment of paper machine process waters by using a two-step nanofiltration process: Flux decline analysis. *Desalination*, v. 250, p. 150–157, 2010.

KIM, M.H.; YU, M.J. Characterization of NOM in the Han River and evaluation of treatability using UF–NF membrane. *Environmental Research*, v. 97, p. 116-123, 2005.

KOBAYASHI, T.; KOBAYASHI, T.; HOSAKA, Y.; FUJII, N. Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments. *Ultrasonics*, v. 41, p. 185–190, 2003.

KOYUNCU, I.; BRANT, J.; LÜTTGE, A.; WIESNER, M.R. A comparison of vertical scanning interferometry (VSI) and atomic force microscopy (AFM) for characterizing membrane surface topography. *Journal of Membrane Science*, v. 278 (1-2), p. 410-417, 2006.

KRAEMER, C.F. *Construção e Pré-operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

KREMSER, U.; DRESCHER, G.; OTTO, S.; RECKNAGEL, V. First operating experience with the treatment of 3,100 m³/h of Elbe River water by means of reverse osmosis to produce process water and demineralized water for use in the pulp industry. *Desalination*, v. 189 (1), p. 53-58, 2006.

KUEHNE, M.A.; SONG, R.Q.; LI, N.N.; PETERSEN, R.J. Flux enhancement in TFC RO membranes. *Environmental Progress*, v. 20, p. 23-26, 2001.

KURT, E.; ILMER, D.Y.K.-.; DIZGE, N.; CHELLAM, S.; KOYUNCU, I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dye wash wastewater. *Desalination*, v. 302, p. 24-32, 2012.

KWON, Y.-N.; HONG, S.; CHOI, H.; TAK, T. Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement. *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, p. 192-198, 2012.

KWON, Y.-N.; LECKIE, J.O. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes. I. Changes in chemical/morphological properties. *Journal of Membrane Science*, v. 283, p. 21–26, 2006.

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.

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.

LAWLER, W.; ANTONY, A.; CRAN, M.; DUKE, M.; LESLIE, G.; LE-CLECH, P. Production and characterization of UF membranes by chemical conversion of used RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 447, p. 203–211, 2013.

LAWLER, W.; HARTKE, B.; CRAM, 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. 1 – 9. Disponível em: <<http://desalination.edu.au/wp-content/uploads/2011/09/Reuse-of-Reverse-Osmosis-Desalination-Membranes.pdf>>. Acesso em: 10 agosto 2013.

LEE, K.P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, v. 370, p. 1–22, 2011.

LEE, S.; ELIMELECH, M. Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Water Research*, v. 41, p. 1134–1142, 2007.

LEE, Y.; CLARK, M.M. Modeling of flux decline during cross-flow ultrafiltration of colloidal suspensions. *Journal of Membrane Science*, v. 149, p. 181–202, 1998.

LERMONTOV, A.; BORGES, C.P.; REUTHER, P.W.T.; YOKOYAMA, L.; LUVISOTTO, D.L. *Análise econômica da dessalinização de água do mar por osmose inversa visando abastecimento público no estado do Rio de Janeiro*. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre – RS, Anais CBESA, setembro 2011.

LEVITSKY, I.; DUEK, A.; ARKHANGELSKY, E.; PINCHEV, D.; KADOSHIAN, T.; SHETRIT, H.; NAIM, R.; GITIS, V. Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 377, p. 206-213, 2011.

- LIBRALATO, G.; GHIRARDINI, A.V.; AVEZZÙ, F. To centralise or to decentralise: An overview of the most recent trends in wastewater treatment management. *Journal of Environmental Management*, v. 94, p. 61-68, 2012.
- LIIKANEN, R.; KUIVILA, J.Y.-; LAUKKANEN, R. Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science*, v. 195, p. 265–276, 2002.
- LI, J.; SANDERSON, R.D.; JACOBS, E.P. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent. *Journal of Membrane Science*, v. 205(1), p. 247-257, 2002.
- LI, Q.; PAN, X.; QU, Z.; ZHAO, X.; JIN, Y.; DAI, H.; YANG, B.; WANG, X. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. *Desalination*, v. 309, p. 38-45, 2013.
- LIU, M.H.; WU, D.H.; YU, S.C.; GAO, C.J. Influence of the polyacyl chloride structure on the reverse osmosis performance, surface properties and chlorine stability of the thin-film composite polyamide membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 326, p.205–214, 2009.
- LIYANAARACHCHI, S.; SHU, L.; MUTHUKUMARAN, S.; JEGATHEESAN, V.; BASKARAN, K. Problems in seawater industrial desalination processes and potential sustainable solutions: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 13, p. 203–214, 2014.
- LI, X.; LI, J.; FU, X.; WICKRAMASINGHE, R. Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid. *Separation and Purification Technology*, v. 42 (2), p. 181-187, 2005.
- LODERER, C.; PAWELKA, D.; VATIER, W; HASAL, P.; FUCHS, W. Dynamic filtration – Ultrasonic cleaning in a continuous operated filtration process under submerged conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 119, p. 72-81, 2013.
- 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*, v. 367, p. 249-255, 2011.
- LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biology Chemistry*, v. 193, p. 265-275, 1951.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-paper, 2001.
- MADAENI, S.S.; SAMIEIRAD, S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by wastewater. *Desalination*, v. 257, p. 80-86, 2010.
- MALAEB, L.; AYOUB, G.M. Reverse osmosis technology for water treatment: state of the art review. *Desalination*, v, 267, p. 1-8, 2011.

MALINGA, S.P.; AROTIBA, O.M.; KRAUSE, R.W.M.; MAPOLIE, S.F.; DIALLO, M.S.; MAMBA, B.B. Cyclodextrin-Dendrimer Functionalized Polysulfone Membrane for the Removal of Humic Acid in Water. *Journal of Applied Polymers Science*, p. 4428 – 4439, 2013.

MANJUNATH, D.; MADHUMALA, M.; PRASAD, R.; KALYANI, S.; SRIDHAR, S. Processing of surface and ground water by hydrostatic pressure-driven membrane techniques: design and economic aspects. *Desalination and Water Treatment*, v. 51, p. 5873–5885, 2013.

MANSOURI, J.; HARRISSON, S.; CHEN, V. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 4567–4586, 2010.

MANSUR, H. *Caracterização de Superfícies e Interfaces*. Capítulo 7, Técnicas de Caracterização de Materiais. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. (EMT-901), 2014.

MARCH, J.G.; SIMONET, B.M. A green method for the determination of hypochlorite in bleaching products based on its native absorbance. *Science Direct, Talanta*, v. 73, p. 323-236, 2007.

MARTÍN, A.; ARSUAGA, J.M.; ROLDÁN, N.; ABAJO, J.; MARTÍNEZ, A.; SOTTO, A. Enhanced ultrafiltration PES membranes doped with mesostructured functionalized silica particles. *Desalination*, v. 357, p. 16-25, 2015.

MARTÍNEZ, S.M.; GARCÍA-PACHECO, R.; RODRÍGUEZ-SÁEZ, L.; GARCÍA-CALVO, E.; CAMPOS, E.; ZARZO, D. *Transformation of end-of-life RO membranes into recycled NF and UF membranes, surface characterization*. In: The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse, San Diego, USA, 30 August – 4 September, 2015.

MARTINS, J.G. *Efeitos tóxicos de biocidas (hipoclorito de sódio e bronopol) no crustáceo cladóceros Daphnia magna*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Biologia e Gestão da Qualidade da Água. Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto. Porto, 2013.

MASSOUD, M.A.; TARHINI, A.; NASR, J.A. Decentralized approaches to wastewater treatment and management: Applicability in developing countries. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 652-659, 2009.

MATIN, A.; KHAN, Z.; ZAIDI, S.M.J.; BOYCE, M.C. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention. *Desalination*, v. 281, p. 1–16, 2011.

MATTOS, I.L.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. *Química Nova*, v. 26 (3), p. 373-380, 2003.

MCCUTCHEON, J.R.; ELIMELECH, M. Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes. *Journal of Membrane Science*, v. 318, p. 458–466, 2008.

MEZHER, T.; FATH, H.; ABBAS, Z.; KHALED, A. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. *Desalination*, v. 266, p. 263–273, 2011.

MI, B.; CORONELL, O.; MARINAS, B.J.; WATANABE, F.; CAHILL, D.G.; PETROV, I. Physico-chemical characterization of NF/RO membrane active layers by Rutherford backscattering spectrometry. *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 71–81, 2006.

MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; RODRIGUES, L.D.B.; HESPANHOL, H. Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes. *Desalination*, v. 230, p. 41–50, 2008.

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.

MILLER, S.; SHEMER, H.; SEMIAT, R. Energy and environmental issues in desalination. *Desalination*, v. 366, p. 2–8, 2015.

MINAS GERAIS. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008*. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Governo do Estado de Minas Gerais, 2008.

MIT. *Megascale Desalination*. MIT Technology Review. Massachusetts Institute of Technology, 2015. Disponível em: <<http://www.technologyreview.com/featuredstory/534996/megascale-desalination/>>. Acesso em: 08 setembro 2015.

MITROULI, S.T.; KARABELAS, A.J.; ISAIAS, N.P. Polyamide active layers of low pressure RO membranes: Data on spatial performance non-uniformity and degradation by hypochlorite solutions. *Desalination*, v. 260, p. 91–100, 2010.

MOHAMEDOU, E.O.; SUAREZ, D.B.; VINCE, F.; JAOUEN, P.; PONTIÉ, M. New lives for old reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, v. 253, p. 62-70, 2010.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S.R. Producing water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 322, p. 162–170, 2008.

MOSES, K.J.; COHEN, Y. Wettability of terminally anchored polymer brush layers on a polyamide surface. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 436, p. 286–295, 2014.

MUHAMMAD, N.; SINHA, R., KRISHNAN, E.R.; PATTERSON, C.L. Ceramic filter for small system drinking water treatment: Evaluation of membrane pore Size and importance of integrity monitoring. *Journal of Environmental Engineering*, v. 135, p. 1181–1191, 2009.

MUÑOZ, E., NAVIA, R. Life cycle assessment of solid waste management strategies in a chlor-alkali production facility. *Waste Management & Research*, v. 29(6), p. 634–643, 2011.

MURTHY, Z.; CHAUDHARI, L. Treatment of distillery spent wash by combined UF and RO processes. *Global NEST Journal*, v. 11, p. 235–240, 2009.

MUTHUKUMARAN, S.; KENTISH, S.; LALCHANDANI, S.; MUTHUPANDIAN, A.; MAWSON, R.; STEVENS, G.W.; GRIESER, F. The optimization of ultrasonic cleaning procedures for dairy fouled ultrafiltration membranes. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 29–35, 2005.

NAS. *Desalination: A National Perspective*. Committee on Advancing Desalination Technology. National Research Council. National Academy of Sciences. The National Academies Press, Washington, 2008. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/12184/desalination-a-national-perspective>>. Acesso em: 15 agosto de 2015.

NIKKOLA, J. *Polymer hybrid thin-film composites with tailored permeability and anti-fouling performance*. Thesis (Doctor). Tampere University of Technology. Tampere, Finland, October, 2014.

NIKLES, D.E.; FARAHAT, M.S. New motivation for the depolymerization products derived from PET waste: A review. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, p. 13-30, 2005.

NORBERG, D.; HONG, S.; TAYLOR, J.; ZHAO, Y. Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes. *Desalination*, v. 202 (1–3) p. 45-52, 2007.

OGAKI, Y.; TOMIKOA, K.; WATANABE, A.; ARITA, K.; KURIYAMA, I.; SUGAYOSHI, T. *Recycling of Waste Plastic Packaging in a Blast Furnace System*. Tokyo, Japan, 2003.

OHNO, M.; MANAL, C.; ROSSETO, L.; OKUSA, T.; NAKAI, S.; NISHIJIMA, W. Effect of coexisting metal ions on the degradation of polyamide reverse osmosis membrane by hypochlorite treatment. *Desalination*, v. 381, 126-134, 2016.

OLIVEIRA, D.R. *Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas*. COPPE. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

OLIVEIRA NETO, G. C.; SOUZA, S. M.; BAPTISTA, A. E. Cleaner Production Associated with Financial and Environment Benefits: A Case Study on Automotive Industry. *Advanced Materials Research*, v. 845, p. 873-877, 2014.

OLIVEIRA NETO, G.C.; VENDRAMETTO, O.; NAAS, I.A.; PALMERI, N.L.; LUCATO, W.C. Environmental impact reduction as a result of cleaner production implementation: a case study in the truck industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 129, p. 681-692, 2016.

O'NEIL, M.J. (Ed.). *The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. 14th ed. Whitehouse Station. New Jersey: Merck, 2006.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. *Toxicology in Vitro*, p. 1806-1813, 2008.

PATIL, A.S.; MEDHI, M.; SADAVARTE, N.V.; WADGAONKAR, P.P.; MALDAR, N.N. Synthesis and characterization of novel aromatic–aliphatic polyamides from bis-[(4aminobenzyl)-4-benzamide] ether. *Materials Science Engineering B*, v. 168 (1), p 111-116, 2010.

PAUL, D.; GOODMAN, I.; KROSCSWITZ, J. I. *Polyesters to Polypeptide Synthesis – Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., v. 12, J.I. Kroschwitz Ed., New York, 1985.

PEARCE, G. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. *Desalination*, v. 203, p. 286–295, 2007 (2007 a).

PEARCE, G. Water and wastewater filtration: membrane module format. *Filtration & Separation*, v. 44, p. 31–33, 2007 (2007 b).

PENNAFORT, L.C.G. Jr; SILVA, F.R., DEUS, E.C. Avaliação e caracterização de tubos fabricados com PVC reciclado. *Polímeros*, v. 23, p. 547-551, 2013.

PÉREZ-GONZÁLEZ, A.; URTIAGA, A.M.; IBÁÑEZ, R.; ORTIZ, I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research*, v. 46, p.267-283, 2012.

PETER-VARBANETS, M.; GUJER, W; PRONK, W. Intermittent operation of ultra-low pressure ultrafiltration for decentralized drinking water treatment. *Water Research*, v. 46, p. 3272-3282, 2012.

PETER-VARBANETS, M.; ZURBRUGG, C.; SWARTZ, C.; PRONK, W. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. *Water Research*, v. 43, p. 245–265, 2009.

PIHKO, P.; RISSA, T.; AKSELA, R. Enantiospecific synthesis of isomers of AES, a new environmentally friendly chelating agent. *Tetrahedron*, v. 60, p. 10949–10954, 2004.

PIVATO, A.; GASPARI, L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. *Waste Management*, v. 26, p. 1148-1155, 2006.

PLAPPALLY, A.K., LIENHARD V.J.H. Energy requirements for water production, treatment, end use, reclamation, and disposal. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4818–4848, 2012.

PLATT, S.; M. NYSTRÖM, M. Amid black staining of ultrafiltration membranes fouled with BSA. *Desalination*, v. 214 (1–3), p. 177-192, 2007.

PONTIÉ, M.; DACH, H.; LEPARC, J.; HAFSI, M.; LHASSANI, A. Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modeling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification. *Desalination*, v. 221 (1–3), p. 174–191, 2008.

PONTIÉ, M.; DACH, H.; LEPARC, J.; HAFSI, M.; LHASSANI, A. Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: The first world unit, Thiadiaye (Senegal). *Desalination Water Treatment*, v. 221, p. 174–191, 2013.

PONTIÉ, M. Old RO membranes: solutions for reuse. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, 1–7, 2014.

PONTIÉ, M.; RAPENNE, S.; THEKKEDATH, A.; DUCHESNE, J.; JACQUEMET, V.; LEPARC, J. Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review. *Desalination*, v. 181, p. 75–90, 2005.

POSEIDON. *Desalination Worldwide*. Seawater Desalination. Poseidon Water, 2005. Disponível em: <<http://hbfreshwater.com/desalination-101/desalination-worldwide>>. Acesso em: 08 setembro 2015.

PRAKASH RAO, A.; JOSHI, S.V.; TRIVEDI, J.J.; DEVMURARI, C.V.; SHAH, V.J. Structure performance correlation of polyamide thin film composite membranes: effect of coating conditions on film formation. *Journal of Membrane Science*, v. 211, p. 13–24, 2003.

PRINCE, C.; CRAN, M.; LE-CLECH, P., UWE-HOEHN, K.; DUKE, M. *Reuse and recycling of used desalination membranes*. In: Proceedings of OzWater. Paper 190, Adelaide, 9–12 May 2011. ResearchGate, p. 1 - 8. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science/refhub/S0376-7388\(13\)00581-4/othref0025](http://www.sciencedirect.com/science/refhub/S0376-7388(13)00581-4/othref0025)>. Acesso em: 10 agosto 2013.

PUCCA, P.T.P. *Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima*. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo. São Paulo, 2010.

QIN, J.J.; OO, M.H.; CONIGLIO, B. Relationship between feed pH and permeate pH in reverse osmosis with town water as feed. *Desalination*, v. 177, p. 267–272, 2005.

RAJENDRAN, S., HODZIC, A., SCELISI, L., HAYES, S., SOUTIS, C., ALMAADEED, M., KAHRAMAN, R. Plastics recycling: insights into life cycle impact assessment methods. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 42(1), p. 1–10, 2013.

RAMOS, R. *Osmose Inversa e Dessalinização*. In: Conferência Reúso de Água e Dessalinização para o Desenvolvimento da América Latina. Rio de Janeiro, 23 - 24 março, 2015. Disponível em: <<http://www.dow.com/brasil/noticias/release.aspx?id=236>>. Acesso em: 10 abril 2015.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical Reviews*, v. 110, p. 2448–2471, 2010.

RATTANAKUL, S. *Concentrate and solid waste management in reverse osmosis plants*. Thesis (Master), Engineering in Environmental Engineering and Management. Asian Institute of Technology School of Environment, Resources and Development. Thailand, May 2012.

RAVAL, H.D.; CHAUHAN, V.R.; RAVALL, A.H.; MISHRA, S. Rejuvenation of discarded RO membranes for new application. *Desalination and Water Treatment*, v. 48, p. 349-359, 2012.

REN, J.; WANG, R. *Preparation of Polymeric Membranes*. In:____ WANG, L.; CHEN, J.P.; HUNG, Y-T.; SHAMMAS, N.K. Membrane and desalination technologies. Humana Press Springer, 2011

REZENDE, W.; LOPES, F.S.; RODRIGUES, A.S.; GUTZ, I.G. R. A Efervescente Reação Entre Dois Oxidantes de Uso Doméstico e a Sua Análise Química por Medição de Espuma. *Química Nova na Escola*, v. 30, p. 66-69, 2008.

RITTHOFF, M.; ROHN, H.; LIEDTKE, C. *Calculating MIPS: Resource productivity of products and services*. Wuppertal Special 27e, Wuppertal Institute for Climate, Environment and Energy at the Science Centre North Rhine-Westphalia. Wuppertal, Germany, 2002. Disponível em: <<http://epub.wupperinst.org/frontdoor/index/index/docId/1577>>. Acesso em: 11 março 2016.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 2. ed. Campinas, SP: Editora Casa do Pão, 325p, 2007.

RODRIGUEZ, J.J.; JIMINEZ, V.; TRUJILLO, O.; VEZA, J. Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment. *Desalination*, v. 150, p. 219–225, 2002.

ROJAS, J.C.; PEREZ, J.; GARRALON, G.; PLAZA, F.; MORENO, B.; GOMEZ, M.A. Humic acids removal by aerated spiral-wound ultrafiltration membrane combined with coagulation–hydraulic flocculation. *Desalination*, v. 266, p.128-133, 2011.

ROSA, D.F. *Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reúso da purga da torre de resfriamento*. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

ROVANI, M.Z. *Estudo da Osmose Inversa na Produção de Água Desmineralizada para Caldeiras*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

SAHAJWALLA, V.; ZAHARIA, M.; RAHMAN, M.; KHANNA, R.; SAHA-CHAUDHURY, N.; O'KANE, P. Recycling rubber tires and waste plastics in EAF steelmaking. *Steel Research International*, v. 82, p. 566–572, 2011.

SAHUQUILLO, S.; MUÑOZ, S.; PÉREZ, C. Proyecto Remembrance: recuperación de las membranas de ósmosis inversa al final de su vida útil. *Tecnoaqua*, nº 16, p. 6 – 14. Noviembre-Diciembre, 2015.

SBQ. *Lauril sulfato de sódio*. Sociedade Brasileira de Química, 2015. Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=AktUyeQH8D-RPhB4_cKW5>

wNLQ-MRpgJA7pq4oqPrMygUJxUdo4dzOuhjUmMtxvTTJr8UPBCDr9YL-4S-BbSPQ==>. Acesso em: 10 dezembro 2015.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. *Nanofiltration: principles and applications*. Elsevier, Oxford, 560 p., 2005.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso*. ABES, 1a. ed., São Paulo, 2001.

SEMIAT, R. Energy issues in desalination processes. *Environmental Science & Technology*, v. 42, p. 8193–8201, 2008.

SHAHABI, M.P.; MCHUGH, A.; MARTIN, A; HO, G. Comparative economic and environmental assessments of centralised and decentralised seawater desalination options. *Desalination*, v. 376, p. 25-34, 2015.

SHANNON, M.A.; BOHN, P.W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARIÑAS, B.J.; MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, v. 452, p. 301-310, 2008.

SHENVI, S.S.; ISLOOR, A.M.; ISMAIL, A.F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. *Desalination*, v. 368, p. 10–26, 2015.

SILVA, A.B. *Avaliação do emprego da ultrafiltração em membrana na remoção de células de cianobactérias e microcistina para águas de abastecimento*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

SILVA, B.H.L; MELO, M.A.B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de Bäcklund. *Química Nova* v. 38(3), p. 309-315, 2015.

SILVEIRA, I.C.T. *Cloro e ozônio aplicados à desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeito tóxico em Daphnia similis*. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

SIMÃO, R.A.; ACHETE, A.C.; ANDRADE, C.T.; SILVA, K.M. Atomic force microscopy phase contrast images in the investigation of the structure of native chitin. *Acta Microscopica-Interamerican Committee of Societies for electron microscopy*, v. 10, p. 119-122, 2001.

SIMÕES, C.L., XARÁ, S.M., BERNARDO, C.A. Life cycle assessment of a road safety product made with virgin and recycled HDPE. *Waste Management & Research*, v. 29(4), p. 414-22, 2011.

SIMON, A.; NGHIEM, L. D. Effects of hypochlorite exposure on morphology and trace organic contaminant rejection by NF/RO membranes. *Membrane Water Treatment*, v. 5 (4), p. 235-250, 2014.

SIMON, A.; NGHIEM, L.D.; LE-CLECH, P.; KHAN, J.S.; DREWES, J.E. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. *Journal of Membrane Science*, v 340, p. 16–25, 2009.

SINGH, P.S.; JOSHI, S.V.; TRIVEDI, J.J.; DEVMURARI, C.V.; RAO, A.P.; GHOSH, P.K. Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions. *Journal of Membrane Science*, v. 278, p. 19–25, 2006.

SIXEL, R.R. *Osmose Inversa Aplicada no Reúso da Água do Rio Sarapuí em Processos Industriais*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

SOARES, B.M.C.; SARON, E.S. *Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX*. Informativo CETEA. Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens. Rio de Janeiro - RJ: CETEA – ITAL. Jan./Fev./Mar. 2010.

SOICE, N.P.; GREENBERG, A.R.; KRANTZ, W.B.; NORMAN, A.D. Studies of oxidative degradation in polyamide RO membrane barrier layers using pendant drop mechanical analysis. *Journal of Membrane Science*, v. 243, p. 345–355, 2004.

SOICE, N.P.; MALADONO, A.C.; TAKIGAWA, D.Y.; NORMAN, A.D.; KRANTZ, W.B.; GREENBERG, A.R. Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes: studies of molecular model compounds and selected membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 1173–1184, 2003.

SOUZA, A.L.; RIBEIRO, G.T., XAVIER, L.D., YOKOYAMA, L.; SANTOS, N.O.; OLIVEIRA, V.R. *Avaliação da Etapa de Tratamento Físico-Químico da Água do Mar com Vistas à Dessalinização Para Uso em Usinas Termoelétricas*. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2016, Fortaleza/CE, 25 a 29 de setembro, 2016.

STOLTE, S.; STEUDT, S.; AREITIOAURTENA, O.; PAGANO, F.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P.; IGARTUA, A. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. *Chemosphere*, v. 89, p. 1135-1141, 2012.

STROPA, J.M. *Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2013.

STRUGHOLTZ, S.; SUNDARAMOOTHY, K.; PANGLISCH, S.; LERCH, A.; BRUGGER, A.; GIMBEL R. Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes. *Desalination*, v. 179, p. 191–202, 2005.

SUBRAMANI, A.; HOEK, E.M.V. Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes. *Desalination*, v. 257, p. 73-79, 2010.

SURAWANVIJIT, S.; RAHARDIANTO, A.; COHEN, Y. An Integrated approach for characterization of polyamide reverse osmosis membrane degradation due to exposure to free chlorine. *Journal of Membrane Science*, v. 510. p.164-510, 2016.

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, p. 126–143, 2011.

TANG, C.Y.; KWON, Y.-N.; LECKIE, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I: FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination*, v. 242, p. 149–167, 2009 (2009 a).

TANG, C.Y.; KWON Y.-N.; LECKIE, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II: Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers. *Desalination*, v. 242, p. 168–82, 2009 (2009 b).

TANG, C.Y.; KWON, Y.-N.; LECKIE, J.O. Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes — a comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR and streaming potential measurements. *Journal of Membrane Science*, v. 287, p. 146–156, 2007.

TESSARO, I.C.; DA SILVA, J.B.A.; WADA, K. Investigation of some aspects related to the degradation of polyamide membranes: aqueous chlorine oxidation catalyzed by aluminum and sodium laurel sulfate oxidation during cleaning. *Desalination*, v. 181, p. 275–282, 2005.

TU, K. L.; NGHIEM, L. D.; CHIVAS, A. R. Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes. *Chemical Engineering Journal*, v. 168 (2), p. 700-706, 2011.

TURCONI, R., BUTERA, S., BOLDRIN, A., GROSSO, M., RIGAMONTI, L. ASTRUP, T. Life cycle assessment of waste incineration in Denmark and Italy using two LCA models. *Waste Management & Research*, v. 29(10), p. 78-90, 2011.

UFMG. *Descarte Interno de Resíduos Químicos não Perigosos ou de Baixa Periculosidade*. Procedimento Operacional Padrão. POP UFMG/PRA/DGA-PGRQ/DI 01/2014. Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos. Departamento de Gestão Ambiental. Pró-Reitoria de Administração. Universidade Federal de Minas Gerais, novembro de 2014.

UFPR. *Normas para Coleta, Tratamento e Armazenagem de Resíduos Químicos*. Divisão de Gestão Ambiental. Universidade Federal do Paraná, 2014. Disponível em: <<http://people.ufpr.br/~dga.pcu/>>. Acesso em: 25 março 2016.

UNESCO. *Membrane Autopsy Services*. Centre for Membrane Science and Technology. United Nations Organization, 2015 (2015 a). Disponível em: <<http://www.membrane.unsw.edu.au/membrane-autopsy-services/>>. Acesso em: 10 abril 2015.

UNESCO. *Plan Estratégico 2014-2021 - Seguridad Hídrica: Respuestas a los desafíos locales, regionales, y mundiales*. Programa Hidrológico Internacional (PHI). Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, 2014. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002180/218061s.pdf>>. Acesso em: 20 fevereiro 2015.

UNESCO. *Water for Sustainable World*. The United Nations World Water Development Report, 2015 (2015 b). Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>>. Acesso em: 10 junho 2015.

UNSW. *Environmental Benefits of Recycling*, Appendix 6 – Plastics. Department of Environment Climate Change and Water. The University of New South Wales. Sydney, Australia, 2010. Disponível em: <www.environment.nsw.gov.au>. Acesso em: 07 agosto 2014.

VÄISÄNEN, P.; BIRD, M.R.; NYSTRÖM, M. Treatment of UF membranes with simple and formulated cleaning agents. *Food of Bioproducts Processing*, v. 80 (2), p. 98-108, 2002.

VAN WAGNER, E.M.; FREEMAN, B.D.; SHARMA, M.M.; HICKNER, M.A.; ALTMAN, S.J. *Background and Theory: Osmosis and Reverse Osmosis*. In: Polyamide Desalination Membrane Characterization and Surface Modification to Enhance Fouling Resistance. Sandia National Laboratories Report, Aug. 2010.

VELA, M.C.V.; BLANCO, P.S.A.; GARCÍA, J.L.; BERGANTI, E.; RODRÍGUEZ, E.B. Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 232-241, 2009.

VEZA, J.M.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, J.J. Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment. *Desalination*, v. 157, p. 65-72, 2003.

VICTER, W.G. *A Dessalinização no Brasil e no mundo*. FAETC/RJ, 2015. Disponível em: <<http://www.debatesculturais.com.br/a-dessalinizacao-no-brasil-e-no-mundo/>>. Acesso em: 25 junho 2015.

WALHROOS, C.; FERREIRA, W. *Experiência na remoção de manganês através da coagulação com sulfato férrico*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, II – 002. ABES, Rio de Janeiro, 1999.

WANG, L.; WANG, Q.; LI, Y.; LIN, H. Ultrasound-assisted chemical cleaning of polyvinylidene fluoride membrane fouled by lactic acid fermentation broth. *Desalination*, v. 326, p. 103-108, 2013.

WBCSD. *Corporate Social Responsibility*. World Business Council for Sustainable Development, 2000. Disponível em: <<http://www.wbcd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=13593&NoSearchContextKey=true>>. Acesso em: 30 abril 2013.

WILLIAMS, M.E. *A Review of Wastewater Treatment by Reverse Osmosis*. EET Corporation and Williams Engineering Services Company, Inc., 2003.

WHO. *Desalination for Safe Water Supply: Guidance for the Health and Environmental Aspects Applicable to Desalination*. World Health Organization, Geneva, 2007. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/desalination.pdf>. Acesso em: 10 setembro 2015.

WHO. *Safe Drinking-water from Desalination*. World Health Organization, Geneva, 2011. Disponível em:<http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/desalination_guidance_en.pdf. Acesso em: 10 setembro 2015.

XU, J.; WANG, Z.; WEI, X.; YANG, S.; WANG, J.; WANG, S. The chlorination process of crosslinked aromatic polyamide reverse osmosis membrane: New insights from the study of self-made membrane. *Desalination*, v. 313, p. 145-155, 2013.

YAMAMOTO, K. *Guidelines for Introducing Membrane Technology in Sewage Works*, 2nd Edition. Sewage Technical Meeting on Membrane Technology, Tokyo, Japan, March, 2011.

YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B.; VAN HEERDEN, D.J; KUIPER, P.; WIT, H. Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. v. 51, p. 53–68, 2012.

YASSIN, L.; LETTIERI, P.; GERMANA, A. Energy recovery from thermal processing of waste: a review. *ICE Engineering of Sustainability*, v. 158, p. 97–103, 2005.

YI, X.; SHI, W. Membrane science and technology: leader in water treatment industry. *Review Environmental Science and Biotechnology*, v. 11, p. 227-229, 2012.

ZANELLA, G. *Segregação, armazenagem, acondicionamento, manuseio e tratamento de resíduos perigosos*. Sistema de Gestão Ambiental. Abril de 2005. Disponível em: <<http://www.furb.br/web/upl/arquivos/201211091725200.PO%20180101.pdf?20131107145820>>. Acesso em: 25 março 2016.

ZHAI, X.; MENG, J.; LI, R.; NI, L.; ZHANG, Y. Hypochlorite treatment on thin film composite RO membrane to improve boron removal performance. *Desalination*, 274, 136-143, 2011.

ZHAO, Y.Y.; YUAN, Q.P. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 195-201, 2006.

ZHENG, X.; YU, M.; LIANG, H.; QI, L.; ZHENG, H. Membrane technology for municipal drinking water plants in China: progress and prospect. *Desalination and Water Treatment*, v. 49, p. 281–295, 2012.

ZHOU, C.; YE, D.; JIA, H.; YU, S.; LIU, M.; GAO, C. Surface mineralization of commercial thin-film composite polyamide membrane by depositing barium sulfate for improved reverse osmosis performance and antifouling property. *Desalination*, v. 351, p. 228-235, 2014.

ZHOU, J., CHANG, V.W.C., FANE, A.G. Environmental life cycle assessment of reverse osmosis desalination: the influence of different life cycle impact assessment methods on the characterization results. *Desalination*, v. 283, p. 227–236, 2011.

ZIOLKOWSKA, J.R. Is Desalination Affordable? - Regional Cost and Price Analysis. *Water Resources Management*, v. 29, p.1385–1397, 2015.

ZONDERVAN, E.; ROFFEL, B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultrafiltration membranes fouled by surface water. *Journal of Membrane Science*, v. 304, p. 40-49, 2007.

Apêndices

APÊNDICES

Apêndice I - Principais características dos agentes oxidantes selecionados

Agente	Características gerais	Aplicações e ação
Hidróxido de sódio (NaOH)	Sólido branco, comercializado na forma de escamas, pó, lentilhas, pérolas ou micropérolas e é conhecido por ser higroscópico (O'NEIL, 2006). Cuidados com a higroscopia devem ser tomados durante a preparação das soluções.	Possui grande variedade de aplicações baseadas, principalmente, em sua ação como um álcali forte, reagindo, portanto, com muitas substâncias. Aí reside sua grande eficiência na limpeza de membranas incrustadas com sulfatos, incrustações orgânicas e bioincrustações (DOW, 2012).
Hipoclorito de sódio (NaClO)	O NaClO é um conhecido desinfetante e oxidante de cor amarelada. O pH tem um efeito pronunciado sobre a estabilidade do NaClO. Um valor de pH entre 9,5 e 10,5 proporciona às soluções uma estabilidade maior e por isso elas, normalmente, são produzidas com um residual de soda cáustica em torno de 0,6%, que atua como agente estabilizante. A estabilidade das soluções de hipoclorito de sódio depende de uma série de fatores. A decomposição do NaClO pode ser catalisada pela presença de quase todos os sais metálicos e óxidos. Compostos solúveis como cloratos, cloretos, nitratos e carbonatos também podem afetar sua estabilidade. Recomenda-se que as soluções concentradas de NaClO (10-13% de cloro ativo) sejam utilizadas dentro de 15 a 30 dias da fabricação, obedecidas as condições mínimas para a embalagem, transporte e armazenamento. A consequência imediata de decomposição é a redução do teor ativo. A média de retrogradação é de 0,2 a 0,3% de cloro ativo por dia e depende da concentração inicial. Os produtos de decomposição são inofensivos, constituindo-se de clorato de sódio, cloreto de sódio e oxigênio (ABICLOR, 2013).	A rigor, o cloro ativo pode ser calculado convertendo a percentagem em massa de NaClO no seu equivalente em Cl ₂ , usando as respectivas massas molares. O fator é 0,953, ou seja, cloro ativo = %NaClO x 0,953 (ABICLOR, 2013). Em água, é dissociado em ácido hipocloroso (HClO) e esse é o responsável pelo poder bactericida e oxidante. O HClO, dependendo do pH da água, dissocia-se formando íon hipoclorito (ClO ⁻). A extensão dessa dissociação está ligada ao valor do pH. Em pH ácido há maior formação de HClO e em pH alcalino acima de 7,5 há maior formação de ClO ⁻ . Assim, compostos clorados são mais efetivos em valores de pH baixos, quando a presença de HClO é dominante (BAIRD; CANN, 2011).

Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	<p>O H₂O₂ é comercializado em concentrações de 35% a 70% (m/v) para uso industrial e para uso doméstico a 10 a 20 volumes (de O₂ liberável por volume de solução). Em temperatura ambiente, o H₂O₂ é estável, se devidamente armazenado. Pequenas perdas, de até 1% (m/v) ao ano, podem ocorrer no armazenamento em grandes tanques. A sua decomposição libera oxigênio molecular e calor; em soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água presente e, em soluções mais concentradas, o calor aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do reagente. Estabilizadores especiais são adicionados durante sua produção e inibem a decomposição catalítica causada pelo efeito de metais, luz ultravioleta (UV) e outras impurezas que podem, acidentalmente, contaminar o reagente durante estocagem ou manuseio. A decomposição aumenta, aproximadamente, 2,5 vezes para cada 10 °C de incremento na temperatura (MATTOS <i>et al.</i>, 2003).</p>	<p>É um dos oxidantes mais versáteis que existem, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Por meio de catálise, H₂O₂, pode ser convertido em radical hidroxila (•OH) com reatividade inferior apenas ao flúor. São os potenciais-padrões: radical hidroxila (+2,8V), ozônio (+2,1V), peróxido de hidrogênio (+1,77V) e permanganato de potássio (+1,7V) (MATTOS <i>et al.</i>; 2003). Isoladamente ou em uma mistura com ácido peracético pode ser usado com sucesso para o tratamento de sistemas de membranas de NF e de OI biologicamente contaminados.</p>
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	<p>O KMnO₄ é um exemplo de um poderoso oxidante e, por isso, não promove uma oxidação seletiva. Quando dissolvido em água, apresenta coloração violeta. Envolve a redução do Mn (VII), que é conhecido pela sua versatilidade. Além disso, a oxidação com permanganato é considerada um processo amigável ao meio ambiente e ganhou importância na Química Verde. O KMnO₄ tem sido um oxidante adequado para neutralizar vários poluentes orgânicos e muitos estudos estão progredindo nessa direção (DASH; PATEL; MISHRA, 2009). Soluções de permanganato (MnO₄⁻) são intrinsecamente instáveis, decompondo-se lentamente, mas visivelmente, em meio ácido. Em meio neutro e levemente alcalino, a decomposição é imensamente lenta. É, no entanto, catalisada pela luz (DASH; PATEL; MISHRA, 2009).</p>	<p>O íon MnO₄⁻ é estável em meio neutro ou ligeiramente alcalino, mas em um meio fortemente alcalino, ele reage com o íon OH⁻ para formar Mn (V) (hipomanganato) ou Mn (VI) (manganato). Em solução ácida, o MnO₄⁻ funciona como um poderoso agente oxidante, reduzido para Mn²⁺ por um excesso de agente redutor (E_o = +1,51 V). Em solução alcalina, o MnO₄⁻ também é um importante oxidante (E_o = +1,23 V). Em base muito forte e com um excesso de MnO₄⁻, contudo, o íon manganato é produzido (E_o = +0,56 V) (DASH; PATEL; MISHRA, 2009).</p>

Apêndice II - Modelo de formulário de registro dos dados das amostras de membranas descartadas

FORMULÁRIO INFORMAÇÕES MEMBRANAS		
1	Tipo de Separação:	Osmose Inversa
2	Fabricante:	
3	Tipo/modelo:	
4	Dimensões:	
5	Empresa doadora:	
6	Lote:	
7	Processo de aplicação:	
8	Tipo de efluente:	
9	Tempo de operação (anos):	
10	Data aproximada de descarte:	
11	Descarte após término de vida útil?	() sim () não
	Em caso de resposta negativa, justificar:	Término dos estudos em escala piloto
12	Motivos que levaram ao final da vida útil	() perda de integridade
		() perda de permeabilidade
		() danos (furos, cortes)

Apêndice III - Síntese das técnicas de caracterização de propriedades físicas e químicas das membranas

Técnica	Fundamentos	Aplicação da análise	Referências
FTIR	A radiação na faixa do infravermelho (entre 4.000 e 666 cm^{-1}) faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Surgem bandas que correspondem a uma série de mudanças de energia vibracional e rotacional. Em um espectro, as posições das bandas de absorção são apresentadas em comprimento de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso (4.000 - 400 cm^{-1}) ou em micrômetros (2,5 - 16 μm).	Identificação de grupos funcionais orgânicos. Alterações na estrutura química de amostras.	Bruice (2006); Mansur (2014)
MEV	A área (ou microvolume) da amostra é bombardeada por um fino feixe de elétrons de alta voltagem, em alto vácuo. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, ocorre a emissão de uma série de radiações. As radiações são captadas sob a forma de micrografias e podem ser utilizadas para caracterizar as propriedades do material.	Estrutura morfológica da superfície e da seção transversal, Topografia e Rugosidade.	Kahn (2004); Mansur (2014)
EDX	Incidência de um feixe de elétrons primários sobre a amostra e processo em quatro etapas: i) interação inelástica entre o feixe primário e a amostra; ii) remoção de um elétron de uma camada interna (K, L, M, N), deixando o átomo em um estado excitado de energia; iii) decaimento de um elétron de uma camada mais energética para preencher o vazio; e iv) emissão de energia na forma de um fóton de Raios-X. Esses Raios-X são característicos e permitem a identificação elementar da amostra por meio de um espectro.	Análise química elementar qualitativa e quantitativa.	Kahn (2004); Dedavid, Gomes, Machado (2007); Mansur (2014).
AFM	Medição das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada uma sonda/ponteira pontiaguda. Essas deflexões são causadas pelas forças em escala atômica, de atração ou repulsão, que agem entre a superfície da amostra e a sonda, que se desloca nas três dimensões (x, y e z) com precisão de décimo de Ângstrom, o que se dá por meio da variação da tensão aplicada. São geradas imagens bidimensionais e tridimensionais.	Morfologia, Porosidade e Rugosidade.	Simão <i>et al.</i> (2001); Hodakovska e Kleperis (2011); Mansur (2014)

MAC	Característica física de sólidos que representa o balanceamento entre as energias de interface, isto é, o quanto o líquido consegue molhar a superfície em contato. É uma função da tensão superficial (ou energia livre da superfície). A medida do ângulo de contato (expresso pelo símbolo θ) entre a superfície da amostra e uma gota de líquido é descrita pela equação de Young em equilíbrio termodinâmico entre esse sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade da amostra.	Molhabilidade Hidrofobicidade e hidrofiliabilidade.	Schäfer, Fane e Waite (2005)
TGA	A mudança de massa de uma amostra, comparada a um corpo padrão, é medida em função da temperatura (ou tempo), enquanto é submetida a um ciclo térmico a uma razão programada de temperatura. Ao sofrer degradação, o material perde massa, na forma de produtos voláteis, e o sensor registra essa perda de massa.	Identificação e análise de fenômenos: evaporação/desidratação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gases.	Caponero e Tenório (2004); Mansur (2014).

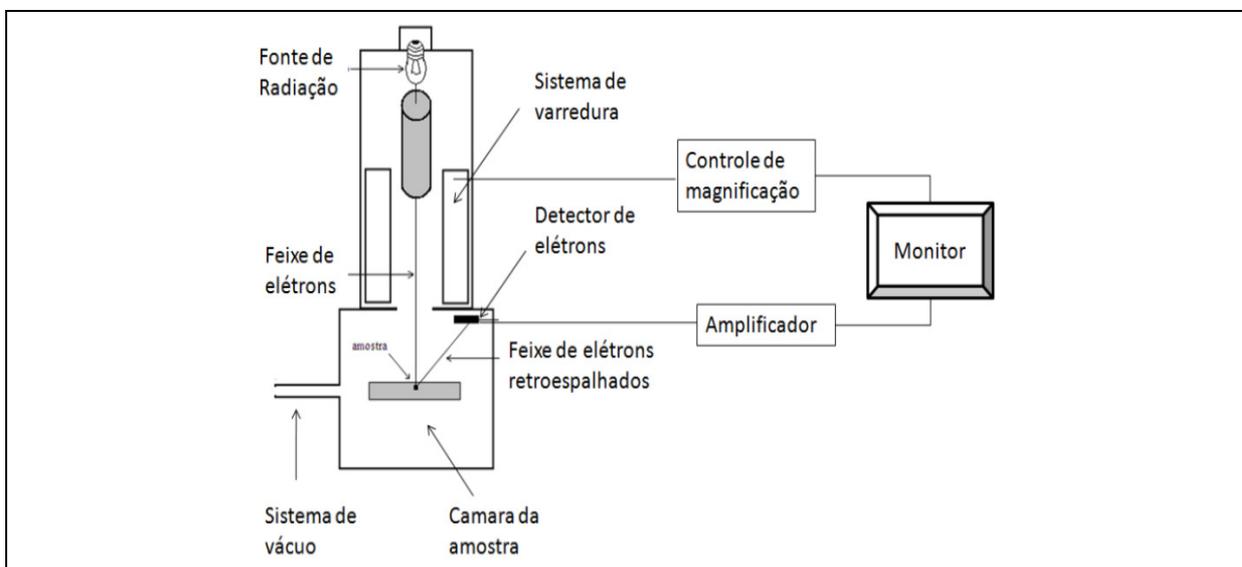


Figura A - Esquema simplificado de um Microscópio Eletrônico de Varredura.
 Fonte: Adaptado de Dedavid, Gomes e Machado (2007).

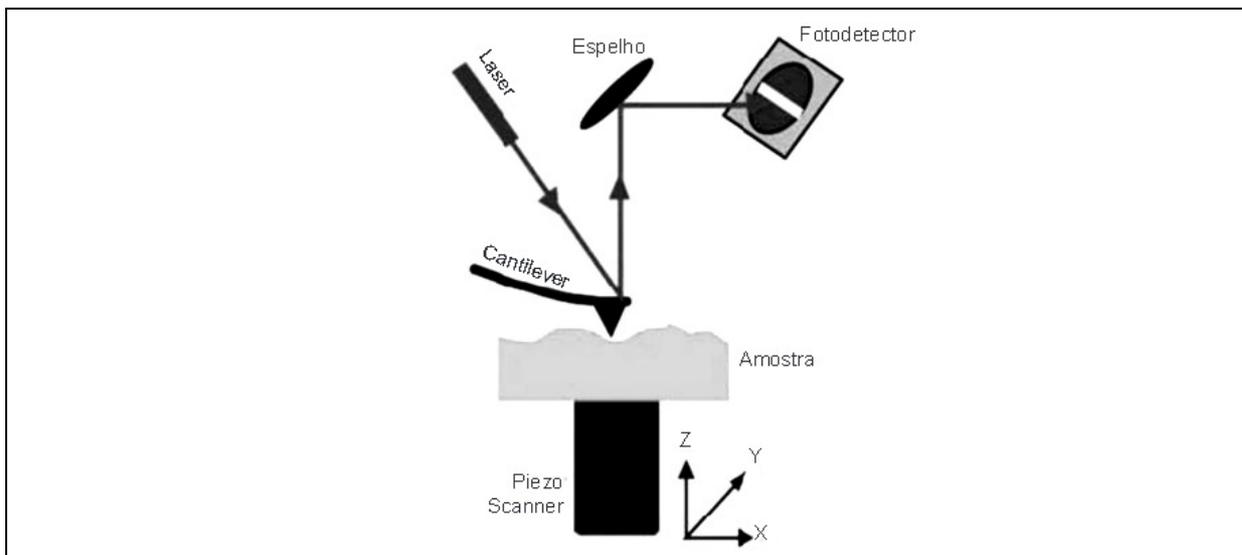


Figura B - Diagrama geral de funcionamento do Microscópio de Força Atômica
 Fonte: Adaptado de Fernandes, Paulin Filho, Morelli (2011).

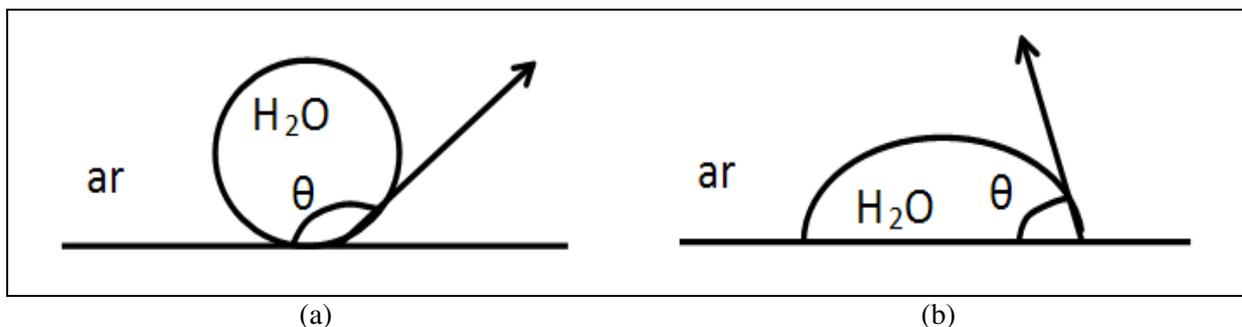


Figura C - Medida de ângulo de contato (θ) usando o método da gota sésil com uma gota de água no ar: superfície hidrofóbica (a); superfície hidrofílica (b).
 Fonte: Adaptado de Van Wagner *et al.* (2010)

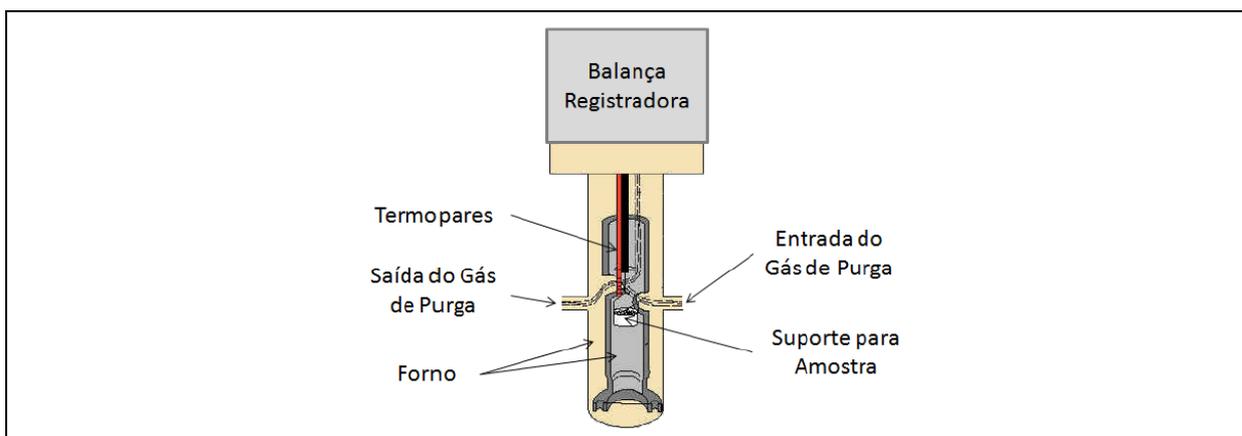


Figura D - Esquema representando os principais componentes de uma termobalança.
 Fonte: Adaptado de Stropa (2013).

Apêndice IV – Procedimento técnico para reciclagem de membranas poliméricas

Apresentação e escopo

O presente procedimento intitulado “Procedimento técnico para reciclagem de membranas poliméricas” apresenta, de modo sistematizado, os passos necessários para reciclar membranas compósitas de filme fino (CFF), via tratamento oxidativo, utilizando hipoclorito de sódio comercial (10-12%), com vistas à utilização das membranas recicladas em processos de separação menos restritivos, de baixa pressão, tais como microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF).

Por membranas poliméricas, estão compreendidas as membranas CFF, em poliamida-polissulfona, de alta pressão, aplicadas nos processos de osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF).

A reciclagem de membranas descartadas é uma importante alternativa à disposição convencional em aterros, considerando os benefícios ambientais e ganhos econômicos já comprovados. Por membranas descartadas, entende-se módulos que foram removidos da sua aplicação principal, devido a uma diminuição no desempenho da membrana, abaixo das especificações necessárias.

O presente procedimento pretende difundir a prática da reciclagem de módulos de membranas espirais de osmose inversa (OI) e de nanofiltração (NF) a todos os usuários interessados, para aplicações das membranas recicladas em processos de tratamentos, pré-tratamentos e/ou pós-tratamentos de águas e águas residuárias, seja para fins de potabilidade ou de produção de água de reúso industrial.

A Figura 1 apresenta um fluxograma com o procedimento recomendado para a reciclagem de membranas descartadas, desde sua caracterização inicial até o encerramento do ciclo de vida da membrana reciclada (após segunda aplicação como membrana de baixa pressão) e consequente disposição final.

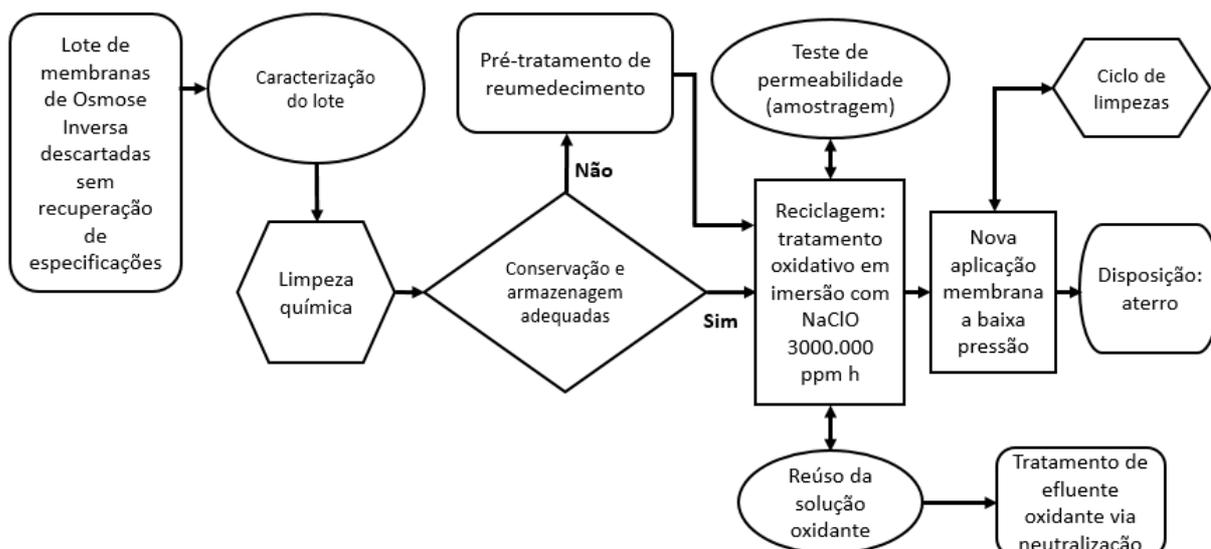


Figura 1 – Fluxograma do procedimento de reciclagem de membranas poliméricas.

O procedimento de reciclagem é descrito passo a passo, conforme as seguintes seções:

Conteúdo

1. Introdução
2. Identificação de encerramento de vida útil de membranas
3. Coleta de dados de operação
4. Caracterização inicial da membrana
5. Cuidados de armazenamento de membranas descartadas
6. Limpeza química das membranas
7. Reumedecimento das membranas
8. Tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio comercial
9. Caracterização da membrana reciclada
10. Reúso do banho de hipoclorito de sódio
11. Tratamento do efluente oxidante exaurido
12. Destinação final
13. Segurança, Saúde e Meio Ambiente

1. Introdução

O presente procedimento de reciclagem de membranas por conversão química não é uma receita, tratando-se de um conjunto de práticas que foram desenvolvidas experimentalmente e que mostraram resultados satisfatórios.

Recomenda-se que o usuário conte com conhecimentos básicos prévios sobre processos de separação por membranas e os principais conceitos e práticas envolvidos.

2. Identificação de encerramento de vida útil de membranas

A qualidade do permeado depende da qualidade da água de alimentação, do método de pré-tratamento e dos procedimentos utilizados para a limpeza da membrana (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2012).

Devido à sensibilidade de sistemas de OI a incrustações, pré-tratamentos eficazes têm de ser conjugados a um acompanhamento permanente para evitar a incrustação irreversível. Uma vez que as condições de qualidade de água de alimentação e de operação pode mudar ao longo do tempo, os métodos de limpeza aperfeiçoados necessitam ser aplicados.

Durante a operação do sistema de OI, vários fatores influenciam para o declínio do desempenho das membranas, o que na prática é revelado por uma redução no fluxo de permeado e/ou uma diminuição da rejeição de sal. Outro indicador comum desse declínio é um aumento na queda de pressão ao longo do vaso de pressão.

Embora a incrustação de membranas seja medida, tradicionalmente, pela redução do fluxo de permeado em função do tempo, esse método é inadequado para caracterizar o desenvolvimento da incrustação em um processo de OI. Foi comprovado que quando o fluxo de permeado é notoriamente modificado, a membrana já foi severamente afetada e que sua recuperação para a permeabilidade original pode ser impossível (HOANG, STEVENS, KENTISH, 2010; CHESTERS *et al.*, 2013).

Chester e colaboradores (2013) e UNESCO (2015) destacam o conceito de limpeza preventiva e a importância da autópsia da membrana (técnica destrutiva que fornece uma

visão ampla da condição dos elementos de membrana) para identificar as incrustações e melhorar o método de limpeza.

As membranas são descartadas, geralmente, quando o fluxo e a qualidade do permeado são irre recuperáveis (< 15% do inicial), após adequados procedimentos de limpeza química.

3. Coleta de dados de operação

Para fins de reciclagem da membrana, recomenda-se coletar informações sobre o processo de aplicação, bem como dados de operação, tais como: características da água ou efluente tratado, fluxo inicial, procedimentos de limpeza adotados, tempo de operação e motivos que levaram ao encerramento da vida útil.

Sugere-se adotar um formulário para registro dos dados.

4. Caracterização inicial da membrana

A partir de especificações fornecidas pelos fabricantes, as membranas de OI são referenciadas com uma permeabilidade média de $\sim 3,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e uma rejeição salina de 99,7%, enquanto as membranas de NF são referenciadas com uma permeabilidade média de $\sim 6,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ e uma rejeição salina > 97%.

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 testes de rejeição salina das membranas de OI são padronizados pelos fabricantes adotando o modelo para água salobra. Para a membrana de OI, uma solução padrão de cloreto de sódio (NaCl) a $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água destilada é usada, pressão de 15,5 bar (equivalente a $15,5\cdot 10^5 \text{ Pa}$). No caso da membrana de NF, usa-se uma solução padrão de sulfato de magnésio (MgSO_4) a $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em água destilada, pressão de 10 bar ($10\cdot 10^5 \text{ Pa}$). Esses testes são realizados à temperatura ambiente (25 °C) e uma recuperação de 15%.

Permeabilidade hidráulica e teste de rejeição são procedimentos básicos e fundamentais para a caracterização da membrana. Uma caracterização mais avançada pode ser empregada para orientar os procedimentos de limpeza e reciclagem. A literatura especializada indica as principais técnicas de caracterização físico-química que podem ser usadas para membranas poliméricas, tais como: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia de Força Atômica (MFA), Medida de Ângulo de Contato (MAC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Essas técnicas possibilitam obterem-se informações qualitativas e quantitativas, tais como alterações morfológicas, porosidade, rugosidade, hidrofobicidade, constituintes da superfície das membranas, modificações na estrutura química da membrana, entre outros.

5. Cuidados de armazenamento de membranas descartadas

Evitar que os módulos de membranas fiquem secos é uma advertência expressa no manual técnico dos fabricantes. A falha na conservação e armazenamento adequado dos módulos pode conduzir à secagem da membrana e conseqüente perda de permeabilidade.

No que diz respeito a cuidados com os módulos de membranas após descarte, alguns estudos voltados à reutilização de membranas de OI descartadas (ROSA, 2012; LAWLER *et al.*, 2013; FRICK *et al.*, 2014) apontaram a importância da conservação e armazenamento adequados dos módulos, previamente à segunda aplicação. Os estudos de Lawler e colaboradores (2013) também destacaram o aspecto de armazenamento adequado e a importância da necessidade de os módulos serem mantidos umedecidos, com o propósito de favorecer sua conversão química.

Assim, para as membranas recicladas, recomenda-se seguir as mesmas orientações fornecidas pelos fabricantes para a conservação dos componentes dos módulos durante longos períodos de armazenamento, isentos de contaminação biológica e mantidos molhados.

Imediatamente após o descarte, o módulo deve ser mantido imerso em solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3) ou metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), solução a 1%, (grau alimentício,

tamponada com pH superior a 3) e armazenamento em um saco selado para manter a hidratação da membrana e para preservar seu desempenho.

6. Limpeza química das membranas descartadas

Para fins de reciclagem de membranas poliméricas, recomenda-se dispor de informações sobre o desempenho da membrana descartada a partir da aplicação de origem e alguns métodos adicionais de monitoramento e de caracterização podem permitir um procedimento de limpeza adequado.

Orienta-se seguir os mesmos procedimentos de limpeza das membranas que são indicados nos manuais dos fabricantes. Ou seja, após a circulação do agente de limpeza pelo sistema, normalmente, as membranas são deixadas em limpeza de imersão pelo período de 1 a 15 horas, dependendo da severidade das incrustações e, comumente, é realizada com aquecimento até 35 °C, principalmente no caso de incrustações orgânicas. A prática na indústria demonstra que, no geral, são obtidos melhor tempo do ciclo operacional e recuperações de fluxo mediante combinações sequenciais de limpeza alcalina e ácida.

Ang e colaboradores (2011 b) reportaram as vantagens de usar a limpeza alcalina com NaOH como primeiro passo, para tornar as incrustações mais porosas e vulneráveis à ação de outros agentes de limpeza.

A limpeza química convencional por imersão em dois estágios, sendo solução 0,1% (m/m) de NaOH (pH 11-12) e solução 0,2% (m/m) de HCl (pH 1-2) tem demonstrado ótima eficiência na grande maioria dos casos. Observa-se que na prática industrial, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) pH 2,5-4 é comumente empregado na limpeza de membranas em substituição ao HCl, devido à sua disponibilidade e facilidade de armazenamento e manuseio na forma de pó.

No caso de incrustações mais severas, ácido oxálico, EDTA (etilenodiamino tetraacetato sódico) e surfactantes também podem ser avaliados e empregados.

7. Reumedecimento das membranas descartadas

A literatura relata amplamente que as membranas comerciais de poliamida são relativamente hidrofóbicas, ou seja, pouca afinidade com a água ou pouca tendência de molhabilidade da superfície da membrana pela água (AKIN, TEMELLI, 2011). Assim, a secagem das membranas após o início de uso tem um impacto negativo sobre as interações da membrana-água, causando grande diminuição no fluxo de permeado.

Um método típico recomendado pelos fabricantes de membranas para reumedecimento eficaz requer pressurização a 10 bar ($10 \cdot 10^5$ Pa), enquanto a válvula de permeado é fechada. Outros métodos recomendados para reumedecer módulos secos incluem a imersão em solução de etanol-água ou de propanol-água na proporção de 50% em volume durante 15 min ou, ainda, em solução HCl a 1% ou HNO₃ a 4% durante 1 a 100 h.

O aumento de fluxo proporcionado pelos álcoois foi atribuído a um inchamento da cadeia polimérica das membranas, à remoção de monômeros residuais e de aditivos, ou a mudanças morfológicas que aumentaram a hidrofiliabilidade da membrana (JEZOWSKA, SCHIPOLOWSKI, WOZNY, 2006; ZHAO; YUAN, 2006; LOUIE, PINNAU E REINHARD, 2011). Ainda segundo alguns autores, os álcoois têm uma capacidade superior, em relação à água, de promover o inchamento da camada de polímero.

Esses estudos sugerem que as membranas de poliamida comerciais têm fortes interações com álcoois alifáticos. Isso converge para a indicação de que a simples imersão de membranas em álcoois pode ser usada como um pré-tratamento eficiente com o objetivo de aumentar o fluxo de permeado, sem perdas de rejeição salina, para aplicações típicas.

Em conclusão, para os casos de membranas descartadas que não receberam as condições adequadas de conservação/armazenamento e que ficaram ressecadas, recomenda-se adotar o protocolo de limpeza química das membranas, seguido de tratamento de reumedecimento por imersão em mistura 50% (v/v) de etanol-água, durante 10 a 15 min, previamente ao tratamento oxidativo.

A limpeza química prévia dos módulos descartados evita a contaminação da mistura etanol-água, assim possibilitando seu reúso no sucessivo pré-tratamento de membranas para fins de reumedecimento.

8. Tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio comercial

Após adequada limpeza química da membrana descartada, o tratamento oxidativo para reciclagem do módulo deve seguir os seguintes passos:

- Manter a membrana em imersão em hipoclorito de sódio comercial (NaClO), pH 11, à temperatura ambiente, garantindo uma intensidade de contato de 300.000 ppm·h. O NaClO de uso industrial tem uma concentração de 10-12%, assim, recomenda-se um período de imersão suficiente de 2,7 horas.
- No caso de NaClO com dosagens inferiores, basta aumentar proporcionalmente o período de contato. Enquanto o poder oxidante do cloro estiver ativo, o conceito de intensidade de exposição é válido para os fins de reciclagem.
- O NaClO comercial apresenta ótima estabilidade físico-química, desde que seguidas as recomendações dos fabricantes. Ou seja, deve-se evitar a luz, o calor e a presença de sais metálicos e óxidos, bem como de cloratos, cloretos, nitratos e carbonatos que também podem afetar sua estabilidade (ABICLOR, 2013). Portanto, a limpeza química prévia das membranas descartadas também tem a função de evitar a contaminação e a decomposição precoce do banho de NaClO.
- Recomenda-se monitoramento dos seguintes parâmetros do banho oxidante: temperatura, pH e dosagem de cloro ativo, conforme *Standard Methods* 4500-Cl B, método Iodométrico (APHA,2005).

Após o adequado período de imersão da membrana no banho oxidativo, a camada seletiva de poliamida da membrana torna-se degradada, assim conferindo à membrana outras propriedades seletivas e aplicações, que são típicas de membranas de baixa pressão, tais como MF e UF.

É importante levar em consideração que, membranas descartadas que não receberam os cuidados básicos, mantidas molhadas, ficam com sua capacidade de permeabilidade comprometida. Ou seja, nesses casos, o tratamento oxidativo direto nas membranas ressecadas por longos períodos não resulta em membranas recicladas com elevadas permeabilidades, requerendo reumedecimento prévio com mistura 50% etanol-água.

9. Caracterização da membrana reciclada

As mesmas técnicas de caracterização de desempenho de permeabilidade e de fluxo, bem como de propriedades físico-químicas podem ser aplicadas às membranas recicladas.

Os parâmetros conjugados que melhor propiciam uma membrana reciclada com características de alta permeabilidade hidráulica, baixa rejeição salina e baixa tendência à incrustação, ou seja, a eficiência global do processo, estão associados a características de baixa hidrofobicidade e baixa rugosidade superficial.

A Tabela 1 apresenta as características da membrana reciclada.

Tabela 1 – Características gerais da membrana polimérica reciclada

Membrana polimérica reciclada	
Material	Compósito polimérico
Configuração	Módulo espiral, envolto em fibra de vidro
Área (m ²)	41
Permeabilidade média (L/h·m ² ·bar)	90 ± 26
Máxima temperatura de operação (°C)	45
Máxima temperatura de operação contínua acima de pH 10 (°C)	35
Faixa de pressão de operação (bar)	0,5 – 4
Faixa de pH da alimentação – operação contínua	2 – 11
Faixa de pH – lavagem de curto prazo (30 min)	1 – 13
Média de rejeição (% NaCl)	17 ± 2,5
Rejeição de coliformes totais	100
Rejeição de <i>Escherichia coli</i>	100
Rejeição de bactérias heterotróficas	100

10. Reúso do banho de hipoclorito de sódio

O banho de imersão pode ser reusado sucessivamente para a reciclagem de mais vários lotes de módulos de membranas, previamente preparados com limpeza química. Por lote de membranas, está sendo considerado um conjunto de três módulos, sendo recomendado que os módulos sejam de mesma procedência.

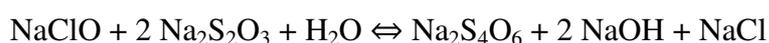
No tratamento oxidativo por imersão, o principal controle a ser realizado é a dosagem ou concentração de cloro ativo, pois é ele que vai determinar a quantidade correta de NaClO a ser usado durante um determinado tempo, de modo a proporcionar a intensidade de contato desejada com as membranas para reciclagem. Assim, a troca periódica do banho pode ser realizada apenas quando necessário.

Quando o banho de hipoclorito estiver com teor de cloro ativo abaixo do desejado para o tratamento oxidativo, o mesmo deve ser substituído. Testes realizados com banho de NaClO com teor de cloro ativo de 2,5% ou abaixo não apresentaram tratamento oxidativo satisfatório para membranas de OI.

11. Tratamento do efluente oxidante exaurido

O tratamento mais usual direcionado a soluções residuárias fortemente oxidantes consta na neutralização com agentes redutores, tais como sulfito de sódio (Na_2SO_3), bissulfito de sódio (NaHSO_3), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ou, ainda, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% para tratar soluções de NaClO e KMnO_4 (BENDASSOLLI, 2005; ZANELLA, 2005; INPE, 2011; UFPR, 2014).

Recomenda-se usar solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usando a relação estequiométrica com o NaClO, tal como indicado na reação química abaixo, para um ambiente de pH alcalino:



12. Destinação final

Ao final do ciclo de uso secundário, a membrana reciclada deve ser destinada a aterro sanitário, seguindo a legislação vigente.

13. Segurança, Saúde e Meio Ambiente

Recomenda-se conhecimento sobre as principais características dos reagentes empregados no processo de reciclagem, bem como a consulta prévia às Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ).