



**9459 - TESTES DE BANCADA E PILOTO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS
USANDO MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO RECICLADAS A PARTIR DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS NÃO POROSAS**

**EDUARDO COUTINHO DE PAULA¹; POLIANA VICENTE MARTINS²; JÚLIA CELIA LIMA
GOMES¹; MÍRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL¹.**

1. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, BELO HORIZONTE - MG - BRASIL;
2. CENTRO DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS, BELO HORIZONTE - MG – BRASIL.

RESUMO

O uso de membranas poliméricas não porosas tem aumentado significativamente em todo o mundo, inclusive no Brasil. Tanto a tecnologia de osmose inversa (OI) quanto a de nanofiltração (NF) são ótimas opções para a produção de água limpa, seja para fins domésticos ou industriais, num contexto de estresse hídrico e escassos recursos de água doce. No entanto, o aumento das aplicações desse tipo de membrana também significa aumento de impactos adversos. Os módulos espirais de membranas têm uma vida útil de aproximadamente 5 a 7 anos e requerem uma gestão adequada de descarte e disposição em aterros. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de membranas recicladas a partir de membranas descartadas. A técnica de reciclagem baseou-se na conversão química de membranas compósitas de filme fino e foi realizada por imersão em hipoclorito de sódio comercial (NaClO). As membranas recicladas apresentaram desempenho e características semelhantes a membranas porosas de ultrafiltração (UF), mostrando baixa tendência de incrustação. Amostras de águas superficiais tratadas com as membranas recicladas apresentaram conformidade ao padrão brasileiro de potabilidade para os parâmetros analisados: cor aparente, turbidez, coliformes totais, *Escherichia coli* e bactérias heterotróficas.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de água, membranas recicladas, conversão química.

INTRODUÇÃO

As membranas poliméricas compósitas de película fina de nanofiltração (NF) e de osmose inversa (OI), devido ao grande desenvolvimento técnico das últimas décadas e conseqüente aprimoramento de desempenho, chegaram a um estado de maturidade e confiabilidade, assim recebendo crescentes aplicações, inclusive para a produção de água de reuso. Ambos os processos são acionados pela pressão como força motriz, para separações em fase líquida. O processo de OI desempenha um papel crescente no atendimento às necessidades de tratamento e abastecimento de água em todo o mundo (SHENVI et al., 2015), enquanto a membrana de NF é uma das tecnologias mais indicadas para o tratamento de matéria orgânica natural e poluentes inorgânicos em águas superficiais (SHON et al., 2013).

No entanto, o aumento das aplicações desse tipo de membrana também significa aumento de impactos adversos causados pelo descarte e disposição dos módulos de membranas em grandes quantidades. Segundo os fabricantes, a membrana de NF tem um tempo de vida útil limitado a 5 anos, enquanto para a membrana de OI está entre 5 e 7 anos. Esse tipo de resíduo é normalmente classificado como resíduo sólido inerte e deve ser destinado a aterros sanitários, com poucas alternativas de reutilização. Desse modo, publicações recentes têm destacado a importância de buscar uma solução para esse impacto econômico e ambiental, ou seja, a necessidade de limitar o descarte direto dos módulos de membranas (RATTANAKUL, 2012; LAWLER et al., 2015; SAHUQUILLO et al., 2015; LANDABURU-AGUIRRE et al., 2016; COUTINHO DE PAULA, AMARAL, 2017).

A avaliação técnica da reciclagem de membranas de OI em final de ciclo foi relatada em vários estudos anteriores em diversas partes do mundo (LAWLER et al., 2012; 2013; RAVAL et al., 2012; PONTIÉ, 2014;



2017; GARCÍA-PACHECO et al., 2015; 2018; COUTINHO DE PAULA et al., 2016; 2017). Coutinho de Paula et al. (2018) também reportaram a reciclagem de membranas de NF.

De acordo com Lawler et al. (2012), Pontié (2014) e Coutinho de Paula et al. (2017), 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 et al. (2015; 2018), as membranas obtidas por conversão química podem ter características semelhantes a membranas de UF ou de NF, dependendo das condições de ataque químico.

Lawler et al. (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. Este trabalho desenvolvido na Austrália reportou um método otimizado de conversão com 300.000 ppm·h de NaClO, 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. Especificamente para a membrana BW30, este estudo reportou permeabilidade de $58,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. 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.

Usando a técnica de oxidação química de membranas poliméricas com NaClO comercial, Coutinho de Paula et al. (2017) avaliaram no Brasil o desempenho e a caracterização físico-química de membranas recicladas. Após testes de bancada de longa duração de permeação de uma mistura de compostos orgânicos, os resultados revelaram que um fluxo de permeado $\sim 40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ foi estabilizado após ~ 24 horas de operação. A análise do declínio do fluxo demonstrou que o melhor desempenho de permeação para a membrana reciclada foi fornecido sob uma pressão de 0,5 bar. Segundo os autores, uma limpeza alcalina à temperatura ambiente (25 °C) foi eficiente para a recuperação da permeabilidade durante sucessivos ciclos de incrustação e limpeza por 150 horas. Assim, a combinação de hidrofiliidade e baixa rugosidade superficial resultou em uma membrana reciclada com alto fluxo e bom comportamento de incrustação. A conclusão deste estudo foi que as membranas de OI recicladas oferecem potencial de uso como MF ou UF, apresentando bom desempenho e resistência à incrustação.

García-Pacheco et al. (2018) testaram a reciclagem direta de cinco modelos diferentes de membranas de OI em final de vida, usando NaClO. O desempenho da membrana (coeficientes de permeabilidade e rejeição) foi identificado pelo tratamento de água salobra natural. Este estudo deu ênfase à aplicação de uma intensidade de contato entre a membrana e o agente oxidante menor que os trabalhos anteriores, resultando na conversão de membranas de OI descartadas em membranas similares à NF. Além disso, foram realizados testes de validação para analisar a estabilidade da membrana reciclada na permeação de longo período em uma instalação de dessalinização na Espanha. Para este fim, dois vasos de pressão reais com a capacidade para seis módulos de membranas foram adaptados. Segundo os autores, as membranas recicladas não apresentaram diminuição de desempenho após quatro meses de operação.

Conforme acima exposto, as técnicas de conversão química das membranas poliméricas em membranas porosas, bem como as possíveis aplicações das membranas recicladas continuam recebendo crescente interesse nos contextos acadêmico e industrial.

OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de membranas de ultrafiltração (UF) obtidas a partir da reciclagem de membranas descartadas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) para o tratamento de águas superficiais em testes de bancada e piloto.



METODOLOGIA UTILIZADA

Membranas usadas no estudo

As amostras de membranas utilizadas nos testes de bancada foram retiradas de um módulo espiral, *FilmTec* modelo BW30, de 8 polegadas de diâmetro e 40 polegadas de comprimento, que foi aberto e desmontado. Para a membrana BW30 nova, o fluxo de permeado especificado pelo fabricante é $43 \pm 15 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ e a rejeição salina usando o modelo padrão de água salobra com cloreto de sódio (NaCl , $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) é 99,5% (DOW, 2012).

Nos testes piloto, foram utilizados um módulo descartado de membrana de NF espiral, modelo *FilmTec* NF90 de 2,5 polegadas de diâmetro por 40 polegadas de comprimento), mantendo-se a integridade física do módulo. Para a membrana nova de NF90, a vazão do permeado especificada é de $2,6 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$, rejeição ao sulfato de magnésio (MgSO_4 , $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) > 97%. Ambas as membranas apresentam tolerância a cloro livre < 0,1 ppm (DOW, 2012).

Tanto a membrana BW30 quanto a NF90 descartadas, foram cedidas por uma empresa parceira, na qual foram usadas para testes de tratamento de efluentes após tratamento biológico para produção de água de reuso em uma refinaria de petróleo, com tempo aproximado de operação de dois anos. Os módulos haviam sido descartados cerca de seis anos antes da realização deste estudo e não haviam sido armazenados de modo adequado.

Aparato experimental

Os ensaios foram realizados em um sistema 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 e medidor de temperatura. A Figura 1 mostra a representação esquemática do sistema.

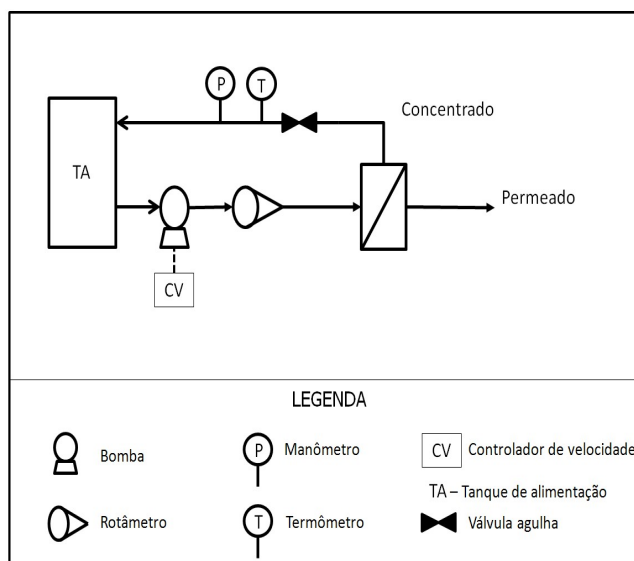


Figura 1: Representação esquemática do sistema de permeação com membrana.

Os testes de bancada usaram uma célula de aço inoxidável com 4,5 cm de raio e altura interna de 1 mm (área de permeação aproximada de 64 cm^2), simulando uma operação com membrana plana. As membranas testadas foram devidamente cortadas antes de serem inseridas na célula de permeação e um espaçador de alimentação foi colocado sobre a membrana para promover a distribuição do fluxo. Os testes piloto usaram um vaso de pressão para um elemento enrolado em espiral de 2,5 por 40 polegadas.

Limpeza química das membranas descartadas

Os procedimentos de limpeza visam a remover as incrustações inorgânicas, orgânicas e/ou biológicas das membranas, bem como recuperar o fluxo de permeado. Uma limpeza química convencional foi adotada, à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). O estágio 1 (limpeza alcalina, $\text{pH} \sim 11$), usou solução de hidróxido de sódio (NaOH)



a 0,1% (m/m) e o estágio 2 (limpeza ácida, pH ~1,5) usou solução de ácido clorídrico (HCl) com 0,2% (m/m), sendo ambos os estágios em imersão, por 15-16 horas cada.

As membranas BW30 e NF90 estavam ressecadas devido ao armazenamento inadequado após o descarte e demandaram um pré-tratamento para fins de reumedecimento da camada seletiva polimérica. Assim, uma mistura de 50% (v/v) de etanol-água, durante 10 minutos em imersão, mostrou-se eficiente para promover o reumedecimento das membranas seguindo Coutinho de Paula et al. (2017). Nos testes piloto, foram usados aproximadamente 3 L de cada solução de limpeza e no pré-tratamento de reumedecimento foram usados 1,5 L de etanol comercial, misturado em 1,5 L de água, sendo os contatos da membrana conduzidos por meio do vaso de pressão.

Ensaio de permeabilidade hidráulica e de rejeição salina

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 de reciclagem. A determinação da permeabilidade foi precedida de um período de compactação mecânica da membrana, utilizando água destilada. Foram avaliadas quatro condições de pressão (entre 15 e 4 bar), usando volume de alimentação de 2 L, vazão de 2,4 L·min⁻¹ em regime laminar (com número de Reynolds de 848). A temperatura foi mantida em torno de 25 °C mediante a inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. A permeabilidade da membrana (expressa em L·h⁻¹·m⁻²·bar⁻¹) corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado (L·h⁻¹·m⁻²) em função da pressão aplicada (bar). Os valores de fluxo de permeado foram normalizados a 25 °C. Os testes de permeabilidade com água na unidade piloto foram conduzidos como descrito para os testes de bancada, usando um volume de alimentação de 4 L (quantidade suficiente para recirculação no sistema piloto), fluxo de 3,2 L·min⁻¹ e temperatura ambiente.

Para os testes de rejeição salina, foram usadas soluções-padrão de NaCl a 2,0 g·L⁻¹, pH 7, temperatura de 25 °C, recuperação de 15%, pressão de 15 bar para as membranas de OI (segundo protocolo do fabricante) e de 1 bar para as membranas recicladas. Para as membranas de NF, foram usadas soluções-padrão de MgSO₄ a 2,0 g·L⁻¹, pH 7, temperatura de 25 °C, recuperação de 15%, pressão de 12 bar para as membranas de NF (conforme protocolo do fabricante) e de 1 bar para as membranas recicladas. Medidas de condutividade elétrica (μS·cm⁻¹) foram tomadas da solução salobra de alimentação e do permeado, convertidas em concentração de sal (mg·L⁻¹) por meio de uma curva de calibração para cada sal, previamente construídas. A percentagem de rejeição salina da membrana testada é calculada pela redução da concentração de sal do permeado em relação à alimentação.

Reciclagem via conversão oxidativa das membranas

A técnica de reciclagem utilizada consistiu da imersão das membranas em solução comercial de hipoclorito de sódio (NaClO, pH 11) por 2,7 horas (correspondendo a uma intensidade de contato de ~ 300.000 ppm·h), conforme detalhado em Coutinho de Paula et al. (2017). Testes de permeabilidade com água destilada e de rejeição de sal foram realizados antes e após a conversão oxidativa para verificar sua eficiência e, principalmente, para verificar alterações nas propriedades seletivas das membranas. Todos os resultados de testes de bancada relatados são valores médios determinados a partir de testes em triplicata. Para os testes piloto, foi calculado 3 L de NaClO (10-12%) para o contato da área de membrana do módulo espiral e a imersão foi realizada no vaso de pressão. Como índice de eficiência, foi adotado o Incremento de Permeabilidade (IP), dado em percentagem, calculado e definido como a razão entre a permeabilidade da membrana após a limpeza química (ou tratamento) e a permeabilidade inicial.

Avaliação do desempenho de membranas recicladas para tratamentos de água de rios

Nos testes de bancada, o tratamento de água por membranas recicladas foi repetido para três origens diferentes de águas de rios de Minas Gerais, a saber: Rio Doce, Paraopeba e das Velhas. No teste piloto, a membrana teve seu desempenho avaliado para o tratamento de água do Rio Doce. Em todos os casos, as águas foram coletadas no ponto de captação para abastecimento nas respectivas Estações de Tratamento de Água. É importante destacar que neste estudo nenhum pré-tratamento das águas brutas foram empregados antes das operações com membranas.

Nos testes de bancada foi usada vazão de 2,4 L·min⁻¹ e pressão de 0,5 bar, com duração de 8 horas cada teste, enquanto no teste piloto a vazão de 3,2 L·min⁻¹ e pressão de 1 bar, operando durante 190 horas consecutivas, ambos à temperatura ambiente. Os testes de bancada usaram 3 L de água de cada rio e o teste piloto usou 60 L de água do rio Doce. O sistema operou com recirculação total. Medidas de vazão de permeado foram feitas periodicamente, assim como o monitoramento de temperatura, pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez.



Após o tratamento da água do rio, as limpezas das membranas recicladas foram realizadas à temperatura ambiente em imersão envolvendo 0,1% (m/m) de NaOH, seguida de 0,2% (m/m) de HCl por 2 horas em cada estágio. Ao final dos testes de bancada, ensaios de permeabilidade com água foram repetidos após a limpeza química. Por fim, os parâmetros físico-químicos e microbiológicos das águas brutas dos rios e das águas tratadas com as membranas recicladas foram analisados segundo APHA (2017).

RESULTADOS OBTIDOS

As Tabelas 1 e 2 resumem os resultados de desempenho das membranas nas várias etapas até a conversão oxidativa, respectivamente, das membranas de OI (BW30) e de NF (NF90). O Incremento de Permeabilidade (IP) foi definido como a razão entre a permeabilidade da membrana após a limpeza química (ou tratamento) e a permeabilidade inicial.

Tabela 1: Desempenho da membrana de OI antes e após os tratamentos

Condição	Permeabilidade média em água* (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Desvio-padrão	Incremento de permeabilidade (%)	Rejeição de sal (% NaCl)*
Descartada (como recebida)	0,14	0,14	-	Não avaliado
Após limpeza alcalina	0,30	0,05	114	Não avaliado
Após limpeza alcalina + ácida	0,30	0,05	114	Não avaliado
Após reumedecimento com mistura etanol-água	1,07	0,21	664	97,2 ± 0,8
Após imersão em NaClO comercial	90	26	64.185	17 ± 2,5

* Nota: N = 3 (número de amostras)

Tabela 2: Desempenho da membrana de NF antes e após os tratamentos

Condição	Permeabilidade média em água* (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ·bar ⁻¹)	Desvio-padrão	Incremento de permeabilidade (%)	Rejeição de sal (% MgSO ₄)*
Descartada (como recebida)	4,2	-	-	Não avaliado
Após limpeza alcalina	7,0	-	66,7	Não avaliado
Após limpeza alcalina + ácida	7,9	-	88,1	Não avaliado
Após reumedecimento com mistura etanol-água	8,2	-	95,2	95,4
Após imersão inicial em NaClO comercial	22,6	-	438	Não avaliado
Após imersão em NaClO comercial final	68,9	-	1.540,5	15

* Nota: N = 1 (módulo espiral único)

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 2.

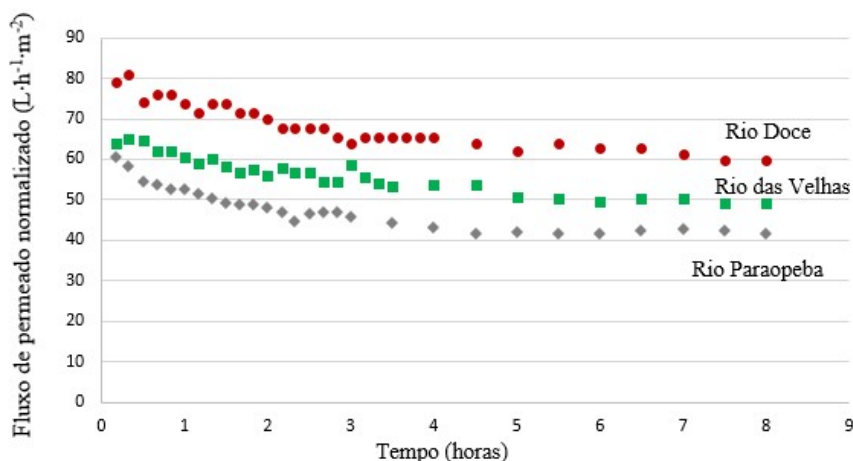


Figura 2: Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função do tempo (8 h de permeação contínua) de amostras de águas superficiais pH ~7 (Membrana reciclada com NaClO, vazão $2,4 L \cdot min^{-1}$, pressão 0,5 bar).

As caracterizações físico-química e microbiológicas da água bruta dos rios Doce, Paraopeba e das Velhas são apresentadas, respectivamente, nas Tabela 3, 4 e 5, com respectivos resultados de caracterização da água tratada obtida ao final de 8 horas de permeação contínua dos testes de bancada.

Tabela 3: Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e água tratada

Parâmetro	Unidade	Água bruta	Permeado	Remoção (%)
pH	-	6,76	7,09	-
Condutividade elétrica	$\mu S \cdot cm^{-1}$	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	$mg \cdot L^{-1}$	2,53	1,86	26,5
DQO	$mg \cdot L^{-1}$	42	N.D.*	-
Nitrogênio total	$mg \cdot L^{-1}$	1,758	< 1	-
Alcalinidade	$mg CaCO_3 \cdot L^{-1}$	19,1	18,5	-
Coliformes totais	$NMP \cdot 100 mL^{-1}$	10,9	< 1	100
<i>Escherichia coli</i>	$NMP \cdot 100 mL^{-1}$	< 1	< 1	- 0 -
Bactérias heterotróficas	$UFC \cdot mL^{-1}$	> 5.700	< 1	100

Notas:

NMP = Número Mais Provável em 100 mL.

UFC = Unidade Formadora de Colônia por mililitro.

* Não determinado (abaixo do limite de detecção).

Tabela 4: Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Paraopeba e água tratada

Parâmetro	Unidade	Água bruta	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,26	7,29	-
Condutividade elétrica	$\mu S \cdot cm^{-1}$	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	$mg \cdot L^{-1}$	< 1	< 1	-
DQO	$mg \cdot L^{-1}$	N.D.*	N.D.*	-
Nitrogênio total	$mg \cdot L^{-1}$	< 1	< 1	-
Alcalinidade	$mg CaCO_3 \cdot L^{-1}$	19,5	18	-
Coliformes totais	$NMP \cdot 100 mL^{-1}$	$201,4 \cdot 10^2$	< 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

Notas:

NMP = Número Mais Provável em 100 mL.

UFC = Unidade Formadora de Colônia por mililitro.

* Não determinado (abaixo do limite de detecção).

Tabela 5: Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio das Velhas e água tratada

Parâmetro	Unidade	Água bruta	Permeado	Remoção (%)
pH	-	7,10	6,89	-
Condutividade elétrica	μS·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	mg·L ⁻¹	< 1	< 1	-
DQO	mg·L ⁻¹	N.D.*	N.D.*	-
Nitrogênio total	mg·L ⁻¹	< 1	< 1	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ ·L ⁻¹	20	19	-
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.

* Não determinado (abaixo do limite de detecção).

É importante relatar que os parâmetros monitorados da água tratada, como pH, condutividade elétrica, cor aparente e turbidez foram mantidos com valores aproximadamente constantes durante o tempo de operação, indicando a estabilidade do processo com a membrana reciclada.

Na fase piloto dos estudos, o módulo espiral reciclado também foi avaliado em termos de desempenho no tratamento de uma amostra de 80 L de água coletada do Rio Doce em abril de 2017. O desempenho da membrana reciclada em relação ao declínio de fluxo de permeado normalizado a 25 °C, vazão de 3,2 L·min⁻¹, pressão de 1 bar, ao longo de 290 horas contínuas de permeação é apresentado na Figura 3.

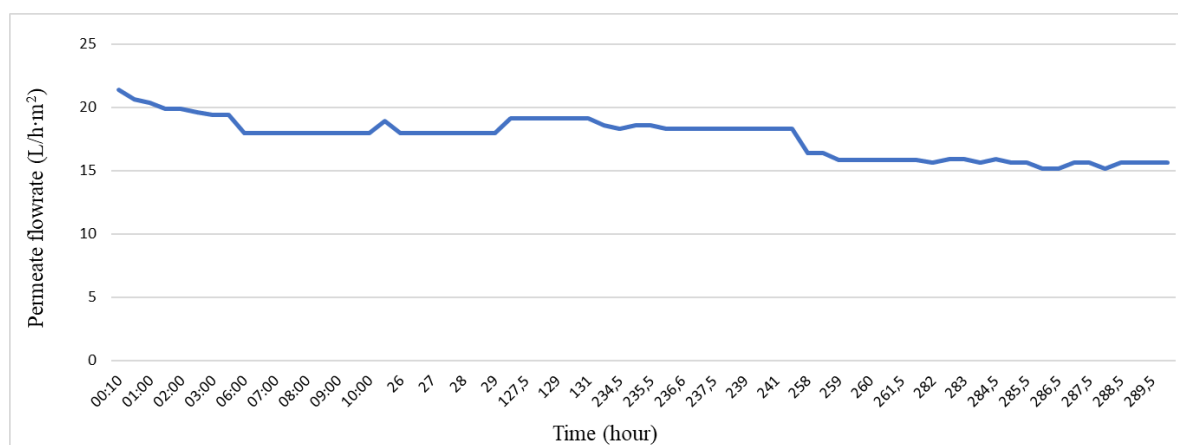


Figura 3: Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado a 25 °C (L·h⁻¹·m⁻²) em função do tempo (290 h de permeação contínua) de água do Rio Doce pH ~7 em teste piloto (Membrana reciclada com NaClO, vazão 3,2 L·min⁻¹, pressão 1 bar).

Nesse teste de longo período, alguns parâmetros foram monitorados 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 apresenta os resultados dos parâmetros analisados da água bruta do Rio Doce e água tratada obtida com a membrana reciclada no teste piloto.

Tabela 6: Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da amostra de água bruta do Rio Doce e água tratada pelo 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.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As Tabelas 1 e 2 mostram a ação dos agentes químicos de limpeza na recuperação parcial da permeabilidade das membranas descartadas e a importância do pré-tratamento para reumedecer as membranas por imersão com a mistura 50% (v/v) de etanol-água. Principalmente, os resultados destacam a eficiência da oxidação química das membranas pelo NaClO, com a notável mudança das propriedades seletivas das membranas não porosas, demonstradas pelo expressivo aumento da permeabilidade, típico de membranas porosas, paralelamente à redução da capacidade de rejeição salina. Isso é decorrente da degradação/remoção da camada seletiva de poliamida aromática, e consequente conversão para membranas de baixa pressão, conforme discutido em trabalhos prévios (LAWLER et al.; 2013; PONTIÉ, 2014; GARCÍA-PACHECO et al., 2015; COUTINHO DE PAULA et al, 2017). A principal diferença observada entre a oxidação do módulo íntegro de membrana em escala piloto em relação aos testes de bancada com as amostras de membranas de pequena área de permeação, foi o maior consumo de NaClO e a necessidade de maior tempo de contato. Considerando que o NaClO foi consumido inicialmente para completar a limpeza química do módulo de membrana, foi necessário trocar o NaClO para fins de garantir a oxidação química. Assim, utilizou-se aproximadamente o triplo do volume inicialmente previsto de NaClO. Estimou-se que um tempo de contato de 32 horas foi necessário, correspondendo a uma intensidade de contato de 3.520.000 ppm·h.

A Figura 2 mostra um declínio de fluxo de permeado durante os testes de bancada, não acentuado, ocorrido nas primeiras horas de operação, conforme esperado, causado pela polarização de concentração e/ou formação de torta, fenômenos típicos do processo em estudo, conforme Habert, Borges e Nobrega (2006). Observou-se que após quatro horas de permeação, o fluxo se tornou estável nos casos das águas tratadas dos três rios. Considerando que as amostras de membranas recicladas empregadas nos ensaios foram previamente caracterizadas em termos de permeabilidade hidráulica e apresentaram um fluxo médio de água a 0,5 bar de 97,5 L·h⁻¹·m⁻², conclui-se um bom desempenho no tratamento de águas dos três rios avaliados, assim 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 na remoção das incrustações e consequente recuperação da permeabilidade em ~80% após os tratamentos das amostras de água coletadas dos três rios.

Nas Tabelas 3, 4, 5, são observadas expressivas remoções de cor aparente e turbidez, conforme expectativa do presente estudo. As amostras analisadas de água bruta dos três rios apresentaram baixa carga orgânica. Constatou-se



não ocorrer remoção de condutividade elétrica após o tratamento.

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 agrotóxicos 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, bem como 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, tais 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 comerciais, 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). As análises microbiológicas revelaram que a membrana reciclada removeu 100% de coliformes totais, *Escherichia coli* e de bactérias heterotróficas, assim agregando valor à membrana reciclada.

A Figura 3, referente ao teste piloto com o módulo íntegro de membrana reciclada, 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 (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). Observou-se que após cerca de três horas de permeação, a tendência de estabilização do fluxo já se manifestou, atingindo um valor aproximado de $16 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ a partir de ~250 horas. Considerando que o módulo espiral de membrana reciclada empregado no ensaio foi previamente caracterizado em termos de permeabilidade hidráulica, tendo apresentando um fluxo médio de água a 1 bar de $19,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, conclui-se um ótimo desempenho no tratamento da amostra de água do Rio Doce no teste piloto, assim atendendo aos objetivos do presente estudo.

Os parâmetros não monitorados periodicamente foram analisados após o estabelecimento do fluxo estável, conforme apresentado na Tabela 6. Os resultados experimentais permitem observar que o módulo espiral reciclado mostrou um desempenho operacional e produziu água tratada com qualidade similar à membrana de UF comercial, conforme resultados de trabalhos prévios (ARNAL, et al., 2009; SILVA, 2008; MIERZWA, 2008; 2012).

A principal diferença observada no desempenho das membranas recicladas entre os testes de bancada e o teste piloto neste estudo refere-se ao fluxo de permeado, que foi bastante superior na condição de bancada. Essa diferença ressalta a importância de avaliar os parâmetros de projeto usando unidades de escala piloto. Evidentemente, para aumentar a produção de água tratada no teste piloto, caso necessário, pode-se aumentar a pressurização do sistema para até 4 bar, comum em processos de UF.

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.

Por fim, constatou-se que a qualidade da água tratada, tanto nos testes de bancada, quanto no teste piloto, atendeu ao padrão de potabilidade da legislação brasileira, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011) para os parâmetros analisados.

CONCLUSÕES

A membrana reciclada a partir da conversão química de membranas poliméricas de NF e de OI descartadas apresentou desempenho e características semelhantes aos processos de membranas de baixa pressão, mostrando baixa tendência à incrustação. O resultado provou que a membrana reciclada pode ser aplicada para o tratamento de águas superficiais sob uma pressão de 0,5 a 1 bar. A condição de baixa pressão é considerada favorável dentro do propósito de minimizar os custos de energia. A limpeza química convencional adotada demonstrou-se eficiente para remover a incrustação e consequente recuperação da permeabilidade da membrana reciclada. A diferença entre alguns resultados em escala de bancada e piloto ressalta a importância de avaliar os parâmetros de projeto usando



unidades de escala piloto.

A adoção da prática de reciclagem de membranas poliméricas não porosas, ao término do tempo de vida útil, pode reduzir a geração de resíduos de membranas descartadas, que seriam destinados para aterros sanitários, assim contribuindo para reduzir os impactos negativos associados.

A água produzida a partir do tratamento de diferentes águas brutas de rios empregando a membrana reciclada atendeu aos padrões brasileiros de potabilidade, para os seguintes parâmetros analisados: cor aparente, turbidez, coliformes totais, *Escherichia coli* e bactérias heterotróficas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington: American Public Health Association, 2017.
2. 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.
3. 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.
4. COUTINHO DE PAULA, E., AMARAL, M.C.S. *Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: a review. Waste Management & Research*, v.35, n.5, p. 456–470, 2017.
5. 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 & Technology*, v.76, n.3-4, p. 605–622, 2017.
6. COUTINHO DE PAULA, E., MARTINS, P.V., AMARAL, M.C.S. Tratamento de águas superficiais de Minas Gerais empregando membranas recicladas. In: CORREIA, C.M.C.; MELO, M.C.; SANTOS, N.A.P. (Org). *Compartilhando Experiência das Águas de Minas Gerais – Brasil*, v.1, p. 108-112. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2018.
7. 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.
8. GARCÍA-PACHECO, R., LANDABURU-AGUIRRE, J., TERRERO-RODRÍGUEZ, P., CAMPOS, E., MOLINA-SERRANO, F., RABADÁN, J., ZARZO, D., GARCÍA-CALVO, E. *Validation of recycled membranes for treating brackish water at pilot scale. Desalination*, v.433, p. 199-208, 2018.
9. 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.
10. 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, 2016.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.



17. PONTIÉ, M. *Old RO membranes: solutions for reuse. Desalination and Water Treatment*, v. 53, p. 1-7, 2014.
18. PONTIÉ, M., AWAD, S., TAZEROUT, M., CHAOUACHI, O., CHAOUACHI, B. *Recycling and energy recovery solutions of end-of-life reverse osmosis (RO) membrane materials: A sustainable approach. Desalination*, v. 423, p. 30-40, 2017.
19. 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.
20. RAVAL, H.D., CHAUHAN, V.R., RAVAL, A.H., MISHRA, S. *Rejuvenation of discarded RO membranes for new application. Desalination Water Treatment*, v. 48, p. 349-359, 2012.
21. SAHUQUILLO, S., MUÑOZ, S., PÉREZ, C. *Proyecto Remembrane: recuperación de las membranas de ósmosis inversa al final de su vida útil. Tecnoaqua*, v.16, p. 6-14, 2015.
22. 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.
23. SHON, H. K., PHUNTSO, S., CHAUDHARY, D.S., VIGNESWARAN, S., CHO, J. *Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review. Drinking Water Engineering Science*, v.6, p. 47–53, 2013.
24. 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.