

## AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS VISANDO O REUSO NÃO POTÁVEL

### **Alexia Pereira do Santos<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Rio grande do Sul (UFRGS). Mestre em Engenharia na área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M - UFRGS).

### **Salatiel Wohlmuth da Silva<sup>(2)</sup>**

Professor no Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH), Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da UFRGS.

### **Andréa Moura Bernardes<sup>(3)</sup>**

Professora da Escola de Engenharia (EE) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

### **Diego Tolotti de Almeida<sup>(4)</sup>**

Engenheiro Mecânico pela Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (Unijuí). Mestre e doutor em Engenharia no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M - UFRGS).

### **Letícia da Silva Albrecht<sup>(5)</sup>**

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade de Cruz Alta (Unicruz).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Otto Kepler, Número 905/701 - Bairro Fátima – Panambi- RS -CEP: 98280-000 – Brasil – Tel: +55 (51) 98406-9406 – e-mail: pds.alexia@gmail.com.

## RESUMO

Dada a crise hídrica vivida pelo Brasil, é urgente a busca por sistemas de tratamento de água e efluentes mais eficientes, visando o emprego de reuso.

Os tratamentos convencionais não são capazes de atingir a qualidade de água para o reuso e, portanto, técnicas de tratamento avançadas se fazem necessárias. Os Processos de Separação por Membranas (PSM) são alternativa possível para esse fim. Buscando adequar-se ao novo cenário, uma empresa do ramo metalmeccânico se propôs a desenvolver um projeto para o reuso não potável a partir de seus efluentes.

Para tal, foi realizada a caracterização do sistema de tratamento e a partir disso, foram avaliadas 4 membranas, sendo 2 de nanofiltração (NF90 e NF270) e 2 de ultrafiltração (ST e XT). Após a etapa de caracterização das membranas, foram realizados ensaios com efluente real, nos quais se variou a pressão aplicada (4, 6, 8, 10 e 12 bar) e a vazão de alimentação em 480 e 850 L.h<sup>-1</sup>. Foram realizadas análises de pH, condutividade e Carbono Orgânico Dissolvido. A partir dos ensaios foram indicadas as membranas que apresentaram os resultados mais satisfatórios de cada tipo (NF270 e ST), aliando a escolha de vazão e pressão (480 L.h<sup>-1</sup> e 6 bar).

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente industrial, reuso de água, membranas poliméricas.

## INTRODUÇÃO

Embora a sustentabilidade seja discutida no desenvolvimento das empresas desde meados dos anos 1960, foi nos anos 80 que ganhou maior complexidade, quando os gastos com meio ambiente começaram a ser vistos como investimentos em proteção ambiental para o futuro. O emprego de políticas que visassem a sustentabilidade passou a se tornar uma vantagem competitiva especialmente com a incorporação do termo ESG (sigla em inglês para Ambiental, Social e Governança - *Environmental, Social and Governance*) pelo mercado financeiro. O termo, cunhado em 2004 em publicação do Pacto Global em parceria com o Banco Mundial, ganhou maior repercussão ao ser utilizada pelo mercado financeiro como critério de seleção de empresas às suas carteiras. A partir de 2015, com a criação dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU), a discussão ganha novo fôlego no sentido da incorporação de metas nas esferas público e privada. A gestão dos recursos hídricos, bem como a busca por alternativas de abastecimento é um dos temas centrais considerando o acirramento da crise hídrica nos contextos nacional e internacional (FREITAS, A. E., et al, 2023, PACTO GLOBAL REDE BRASIL, 2023)

No cenário de crise hídrica apresentado pelo Brasil, no qual 51,1% (2.848) dos municípios brasileiros decretaram Situação de Emergência ou Estado de Calamidade Pública devido à seca ou estiagem pelo menos uma vez no período de 2003 a 2019 (ANA, 2020), torna-se urgente a busca para alternativas de abastecimento. No período entre 2017 e 2020, a quantidade de eventos de seca associados a danos humanos superou em 15 vezes o número de eventos causados por cheias, totalizando aproximadamente 89 milhões de pessoas atingidas. Só em 2020, esse número foi de mais de 10 milhões de pessoas (ANA, 2022).

De acordo com estudo realizado pelo MapBiomass (2021), a diminuição da cobertura superficial de água no território brasileiro foi 15,7% no período de 1991 a 2020, o que equivale a perda 3,1 milhões de hectares de superfície de água. O estudo aponta que a perda ocorreu em todos os biomas brasileiros e que a tendência é que continue ocorrendo a redução por todas as regiões hidrográficas. A mudança do uso da terra, com a supressão de matas nativas para produção agrícola e pecuária, além da construção de represas, são alguns dos aspectos apontados como causas para a diminuição do fluxo hídrico (MAPBIOMASS, 2021).

Levando tal cenário em consideração, a busca por sistemas de tratamento de efluentes mais eficientes, que visem a redução de perdas na distribuição e minimizem a quantidade de insumos e energia empregado, são alguns dos objetivos aos quais os setores público e privado devem percorrer em conjunto para alcançar soluções descentralizadas que possam atingir a autossuficiência, como por exemplo, por meio da implementação de sistemas de reuso de água para fins não potáveis.

Dada a crescente demanda por recursos hídricos no Brasil e em todo o mundo, as águas residuais vêm ganhando importância como fonte de água alternativa e confiável, alterando o paradigma de sua gestão: de “tratamento e eliminação” para “reuso, reciclagem e recuperação de recursos”. Devido às técnicas de tratamento disponíveis o reuso de efluentes na indústria pode se tornar ainda mais atrativo, considerando que é possível obter qualidades em certos casos superiores às aquelas da água bruta utilizada (MIERZWA; 2002).

A Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005 do Conselho Nacional dos Recursos Hídricos (CNRH) estabelece os critérios para a prática de reuso direto não potável da água e classifica a água de reuso como sendo a água residuária (esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não), que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas (CNRH, 2005). Diretrizes para o aproveitamento direto não potável de água foram publicadas em 2010 para a modalidade agrícola e florestal na Resolução nº 121 do CNRH e um grupo de trabalho foi criado em 2022 para elaborar uma proposta de Resolução a fim de estabelecer as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, em atendimento às metas do Plano Nacional de Recursos Hídricos 2022-2040 (BRASIL, 2022).

À medida que a qualidade das águas disponíveis para abastecimento vem se tornando mais comprometida, o desafio de alcançar os parâmetros de qualidade necessários aumenta, e os sistemas convencionais de tratamento de efluentes, de um modo geral, não tem se adaptado às novas necessidades. De acordo com HESPANHOL (2015), esse cenário tende a progredir de modo que a utilização do reuso potável direto ou indireto tornar-se-á a melhor fonte de água para consumo, uma vez que todas as fontes de abastecimento irão exigir tratamentos mais sofisticados.

Nesse contexto, para atingir a qualidade necessária para o reuso, técnicas de tratamento avançadas, como os Processos de Separação por Membranas (PSM), são avaliados para esse fim, sendo considerados como melhores técnicas disponíveis (MTD) para o tratamento de água e efluentes visando o reuso (RODRIGUES; BERNARDES, 2018). Nos PSM, as membranas podem diferir conforme diversas características, tais como sua estrutura, morfologia e material. Com relação ao material, é possível a divisão em dois grupos: membranas orgânicas e inorgânicas.

As membranas orgânicas, poliméricas, por possuírem grande versatilidade e técnicas de fabricação de baixo custo, são mais comumente utilizadas, ainda que as membranas inorgânicas (feitas de materiais como: metal, carbono, vidro e cerâmicas) possam apresentar maior resistência e durabilidade. Para a correta seleção do material da membrana polimérica, as características dos polímeros utilizados na fabricação das membranas têm que ser levadas em consideração, pois tem influência na dinâmica dos processos de separação (FIGOLI et al., 2017).

Assim como as demais empresas que buscam adequar-se às novas tendências, que investem em tecnologia e inovação e estão comprometidas com a questão ambiental, uma empresa de grande porte do ramo metalmeccânico, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul busca utilizar metodologias modernas em seus processos produtivos, alinhado ao cumprimento dos requisitos ambientais exigidos por lei. Motivada por tais princípios, a empresa se propôs a desenvolver um projeto que permita o reuso não potável de água a partir do tratamento dos efluentes líquidos gerados, por meio de técnicas avançadas de tratamento.

## **OBJETIVOS**

Investigar a utilização de membranas poliméricas no tratamento terciário de efluentes, e identificar a que melhor se adapte ao sistema atual de uma empresa do ramo metalmeccânico, sendo capaz de suprir, por meio de reuso, a demanda hídrica nas etapas do processo produtivo.

## **METODOLOGIA**

Inicialmente, foi realizada uma análise do sistema de tratamento da empresa e das demandas de água a partir de dados fornecidos pelo setor de meio ambiente.

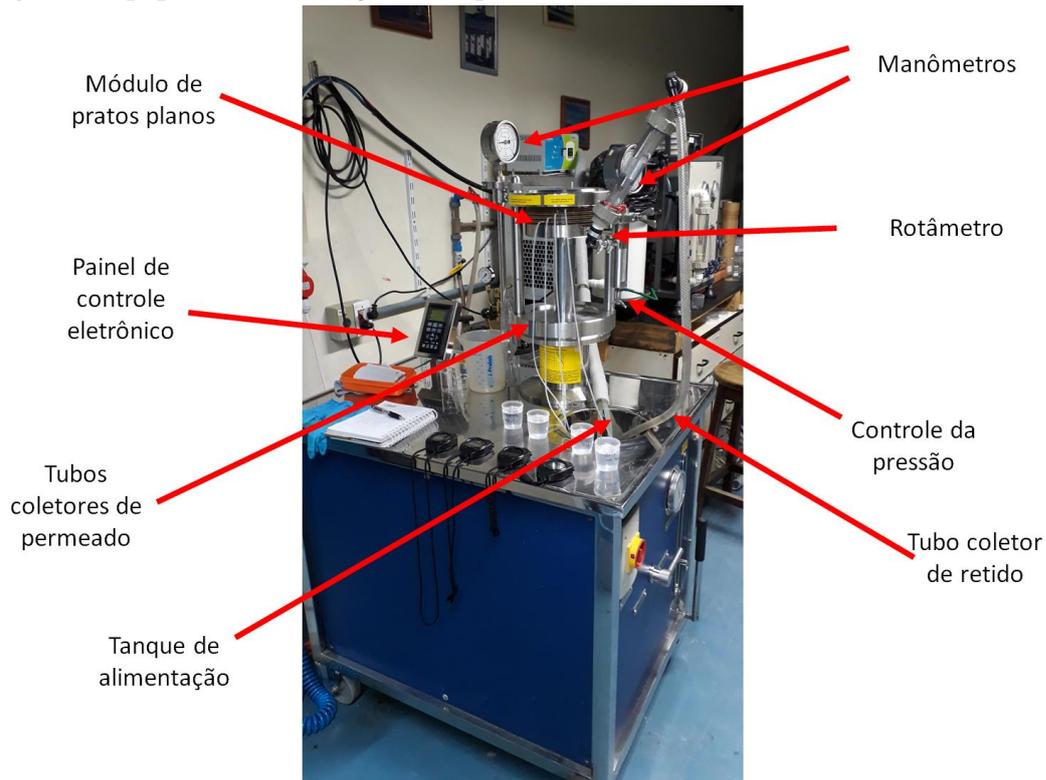
Além disso, com a finalidade de caracterizar os efluentes gerados foram selecionados pontos de amostragem capazes de descrever a composição do efluente e as variações apresentadas em decorrência das mudanças no processo produtivo e das etapas de tratamento aplicadas. Os pontos foram escolhidos a fim de caracterizar cada corrente de efluente existente, sendo definida uma rotina de coleta semanal, ocorrendo em diferentes dias da semana, e em diferentes turnos durante um período de três meses. As amostras coletadas em cada ponto foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos, a saber: pH (aparelho modelo PHS-3B, marca PHTECK), condutividade elétrica (equipamento LAB 1000 da marca) e carbono orgânico dissolvido (COD) (analisador TOC-L CPH Shimadzu). A realização das análises envolve a prévia calibração dos equipamentos e o preparo das amostras.

Após a etapa de caracterização dos efluentes, o ponto com menor variação nas características do efluente foi selecionado, coletado e utilizado nos ensaios com membranas poliméricas, em equipamento em escala piloto modelo Lab Unit M20 (Figura 1) fornecido pela Alfa Laval. Este modelo permite a utilização de membranas de UF, NF e OR. O tanque de alimentação tem capacidade de 10 L, sendo possível operar com volumes maiores acoplado um tanque externo ao equipamento.

A configuração dos módulos de membranas é do tipo pratos planos circulares, no qual cada célula de permeação é constituída de um par de membranas intercaladas com um prato coletor de permeado. Os pratos são separados por espaçadores, que direcionam o fluxo de alimentação proporcionando um escoamento uniforme. Em cada prato existe um tubo coletor para o permeado, o que permite testar diferentes membranas simultaneamente. A membrana é constituída por uma camada porosa e uma ativa. Quando dispostas nos módulos, a parte porosa toca o prato coletor e a ativa, o espaçador.

O sistema opera com fluxo da alimentação cross flow (tangencial ou cruzado), sendo possível realizar ajustes na vazão de alimentação em um painel digital e monitorar a vazão por meio de um rotâmetro de capacidade 0 - 1000 L.h<sup>-1</sup>.

**Figura 1: Equipamento de filtração escala piloto.**



As membranas utilizadas foram quatro membranas planas poliméricas, sendo duas de nanofiltração e duas de ultrafiltração, com características diferentes entre si. As membranas diferem em material e massa molecular de corte (MMCO) – limite de retenção molecular (Da). Os nomes das membranas, assim como suas características encontram-se resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1: Membranas utilizadas.**

Membrana	Tipo (planas)	Material	Marca	MMCO (Da)
NF90	Nanofiltração	Poliamida	Filmtec® – DOW Química (EUA)	200
NF270	Nanofiltração	Poliamida	Filmtec® – DOW Química (EUA)	400
XT	Ultrafiltração	Polietersulfona	Synder Filtration (EUA)	1000
ST	Ultrafiltração	Polietersulfona	Synder Filtration (EUA)	10000

As membranas de NF foram fornecidas pela Filmtec® – DOW Química, Estados Unidos e são membranas planas de filme fino de poliamida. Já as membranas de UF foram fornecidas pela Synder Filtration, também dos Estados Unidos, e são membranas planas de polietersulfona.

As membranas de poliamida recebem destaque por suas características mecânicas, térmicas, químicas e estabilidade hidrolítica, sendo um material indicado especialmente para membranas que operam com gradientes de pressão mais altos. Já a polietersulfona é largamente utilizada para membranas de UF dado sua estabilidade térmica e resistência química (MULDER, 1996).

As membranas foram cortadas de modo que cada uma tivesse 180 cm<sup>2</sup>, e foram instaladas aos pares, totalizando 360 cm<sup>2</sup> de área em cada módulo. Após a instalação dos módulos uma pressão externa de aproximadamente 400 bar foi aplicada para fechar os módulos.

Para iniciar os ensaios, o primeiro procedimento foi a limpeza das membranas. Para tal, após enxágues com água Deionizada (água DI), se utilizou uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 M) a um pH de aproximadamente 9, a uma temperatura de 30°C durante 30 minutos. Após esse tempo, desprezando a solução alcalina, foram realizados enxágues com água DI até que o pH da água do sistema estivesse próximo ao neutro.

Assim que realizada a limpeza, foi possível iniciar a etapa de caracterização das membranas, começando com a compactação, procedimento essencial para evitar que ocorram deformações mecânicas nas membranas ao longo do uso.

O ensaio de compactação foi realizado a uma pressão transmembrana (PTM) de 15 bar, durante um período de 3 horas, utilizando água DI a uma temperatura de 25°C. Durante o ensaio foram retiradas alíquotas de tempos em tempos nos quais foram cronometrados os tempos de coleta e pesadas as massas coletadas. Assim, por meio da Equação (1), foram obtidas as medidas de fluxo mássico ( $J_p$ ) representada por (kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>), onde  $m_p$  é a massa de permeado coletada (kg), (t) o tempo da coleta (h) e  $A_m$  a área da membrana (m<sup>2</sup>).

$$J_p = m_p / t \cdot A_m \quad \text{Equação (1)}$$

Ao final das 3 horas de compactação a uma pressão fixa, foram aplicadas pressões menores, de 12, 10, 8, 6, 4 e 0 bar. A cada alteração de pressão, respeitando-se o tempo de 30 minutos para garantir a estabilização dos parâmetros (temperatura e pressão), foram retiradas amostras para o cálculo de fluxo mássico em cada pressão. Dessa forma, a permeabilidade hidráulica das membranas pôde ser determinada. A permeabilidade hidráulica ( $L_{pw}$ ) é dada experimentalmente pela inclinação da reta de fluxo de permeado *versus* pressão.

Além da permeabilidade hidráulica, a caracterização das membranas ainda contou com a determinação do coeficiente de rejeição de sais. Foram preparadas soluções a uma concentração de 2 g.L<sup>-1</sup>, utilizando três sais de diferentes massas moleculares: cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>). Os ensaios foram realizados a 25 C°, e as coletas realizadas após 30 min, sendo a condutividade elétrica aferida logo após a coleta. Em todos os ensaios da etapa de caracterização a vazão de alimentação utilizada foi de 480 L.h<sup>-1</sup>.

De acordo com MULDER (1996), à medida que ocorre aumento de pressão, a seletividade também aumenta porque a concentração de soluto no permeado diminui. A seletividade de uma membrana a um determinado soluto é dada pelo coeficiente de rejeição (R). O coeficiente pode ser obtido pela Equação (2) na qual ( $C_a$ ) é a concentração do soluto na alimentação e ( $C_p$ ) é a concentração do soluto no permeado.

$$R = ((C_a - C_p) / C_a) \cdot 100$$

Equação (2)

Com a etapa de caracterização das membranas concluída, os ensaios com efluente foram realizados. O efluente real foi coletado após tratamento convencional por lodos ativados na ETE biológica da empresa, no local caracterizado como ponto 7 do sistema atual. O efluente foi pré-filtrado em papel filtro. Por se tratar de efluente real, no qual a atividade microbiana pode alterar as características das amostras iniciais, os volumes já previamente filtrados foram armazenados sob refrigeração, com o que buscou-se garantir uma maior homogeneidade ao longo dos ensaios.

Durante a caracterização, bem como em todos os ensaios, o controle da temperatura se faz importante. Para tanto utilizou-se um banho ultra termostático (Nova Ética) no tanque de alimentação, monitorando-se a temperatura com termômetro.

Os ensaios ocorreram em modo de recirculação total, o que quer dizer que as correntes de permeado misturam-se ao retido e retornam à alimentação continuamente. Parâmetros como a vazão de alimentação e a pressão foram variadas, utilizando vazões de 480 e 850 L.h<sup>-1</sup> e foram tomadas medidas de fluxo nas pressões de 0, 4, 6, 8, 10 e 12 bar. Com esses ensaios foi possível verificar os valores de permeabilidade hidráulica, bem como a qualidade do permeado em cada configuração.

## RESULTADOS OBTIDOS

A empresa está dividida em duas unidades fabris, localizadas no mesmo terreno. Cada unidade, chamadas fábrica 1 e 2 possui uma estação de tratamento físico-química, FQ1 e FQ2, respectivamente. Essas estações são responsáveis por tratar os efluentes industriais, originados especialmente no processo de pré-tratamento e pintura de peças metálicas. Após o tratamento físico-químico os efluentes são encaminhados a um tanque de homogeneização, no qual também é adicionado o efluente sanitário. A partir daí o tratamento segue para a estação de tratamento biológica (ETE Bio) por lodos ativados.

A água utilizada na empresa possui duas origens distintas, água subterrânea de poços da própria empresa e água da rede de distribuição. São quatro poços perfurados dos quais é retirada a água utilizada nos processos, não estando necessariamente os quatro poços em operação concomitantemente. Parte do volume captado passa pelo processo de deionização e parte é utilizado in natura. A água para consumo nos bebedouros, restaurante e banheiros é fornecida pela concessionária de abastecimento público.

Com base no sistema de tratamento de efluentes, foram selecionados 7 pontos de amostragem, conforme pode ser visto na Tabela 2.

**Tabela 2: Identificação dos pontos de coleta de amostras.**

Ponto	Identificação
1	Entrada do efluente bruto sistema 1 (Fáb. 1)
2	Entrada do efluente bruto sistema 2 (Fáb. 1)
3	Saída do efluente tratado na FQ1
4	Entrada do efluente bruto (Fáb. 2)
5	Saída do efluente tratado FQ2
6	Saída do tanque de equalização
7	Saída do efluente tratado da ETE Biológica

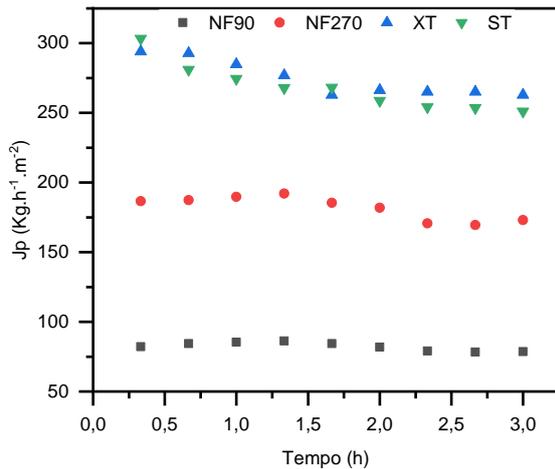
A caracterização do efluente real resultou na análise de 251 amostras. De modo a identificar a flutuação nas características do efluente em cada etapa do sistema, cada ponto amostrado foi analisado separadamente. A quantidade de amostras de cada ponto, assim como um panorama das modificações sofridas no efluente, encontra-se na Tabela 3, onde podem ser observados os valores máximos e mínimos encontrados em cada parâmetro, assim como os valores médios, desvios e o coeficiente de variação (CV).

**Tabela 3: Variações de condutividade elétrica, pH e COD do efluente real.**

<b>Ponto 1. Total de amostras analisadas: 41</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	3920,00	379,00	828,30	656,94	79,31
pH		11,72	6,74	7,96	1,15	14,41
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	130,40	0,46	35,91	38,79	108,03
<b>Ponto 2. Total de amostras analisadas: 31</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	13470,00	199,00	1492,64	3212,31	215,21
pH		9,36	1,38	6,22	1,56	25,09
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	1019,00	4,61	204,21	304,10	148,91
<b>Ponto 3. Total de amostras analisadas: 41</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4860,00	614,00	1311,08	884,54	67,47
pH		11,96	6,53	9,19	1,55	16,88
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	279,80	0,00	51,19	60,40	118,00
<b>Ponto 4. Total de amostras analisadas: 29</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4520,00	1435,00	3721,76	715,07	19,21
pH		10,75	7,52	8,99	1,04	11,58
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	959,70	7,98	142,00	180,37	127,02
<b>Ponto 5. Total de amostras analisadas: 28</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	7420,00	3580,00	5076,21	915,66	18,04
pH		10,82	7,72	9,40	0,68	7,24
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	307,60	17,23	96,33	65,92	68,44
<b>Ponto 6. Total de amostras analisadas: 41</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	4170,00	896,00	1358,93	599,00	44,08
pH		9,46	6,23	7,95	0,80	10,04
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	174,60	0,00	45,25	47,74	105,51
<b>Ponto 7. Total de amostras analisadas: 41</b>						
Parâmetro	Unidade	Máximo	Mínimo	Média	Desvio	CV (%)
Condutividade elétrica	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1757,00	775,00	1185,78	230,53	19,44
pH		8,24	5,82	7,34	0,41	5,63
COD	$\text{mg.L}^{-1}$	11,71	2,79	6,38	2,83	44,39

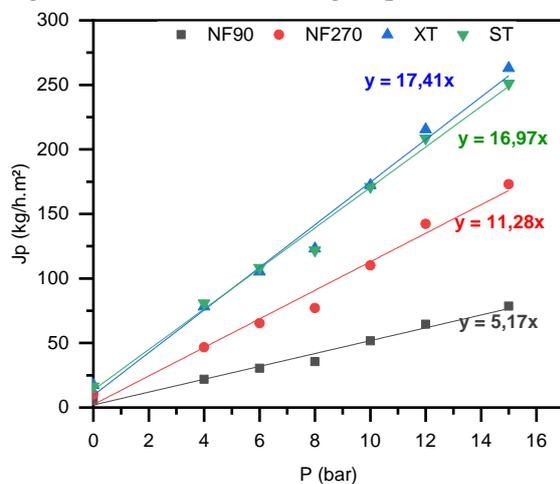
Para a etapa de ensaios com membranas, após o processo de limpeza, foi realizado o ensaio de compactação para todas as membranas (NF90, NF270, XT, ST). A estabilização nos valores ocorreu a partir de aproximadamente 2 horas de ensaio para todas as membranas, conforme demonstrado na Figura 2.

**Figura 2: Ensaio de compactação das membranas NF90, NF270, XT e ST**



Na sequência foram determinados os valores de permeabilidade hidráulica ( $L_{pw}$ ). A determinação se dá pelo coeficiente angular do gráfico do fluxo mássico pela pressão. Para isso, partindo da pressão utilizada na compactação, os valores de PTM foram reduzidos a cada 30 minutos. Os valores de fluxo mássico alcançados pelas membranas para cada PTM estão apresentados na Figura 3.

**Figura 3: Fluxo mássico atingido pelas membranas NF90, NF270, XT e ST em função da PTM.**



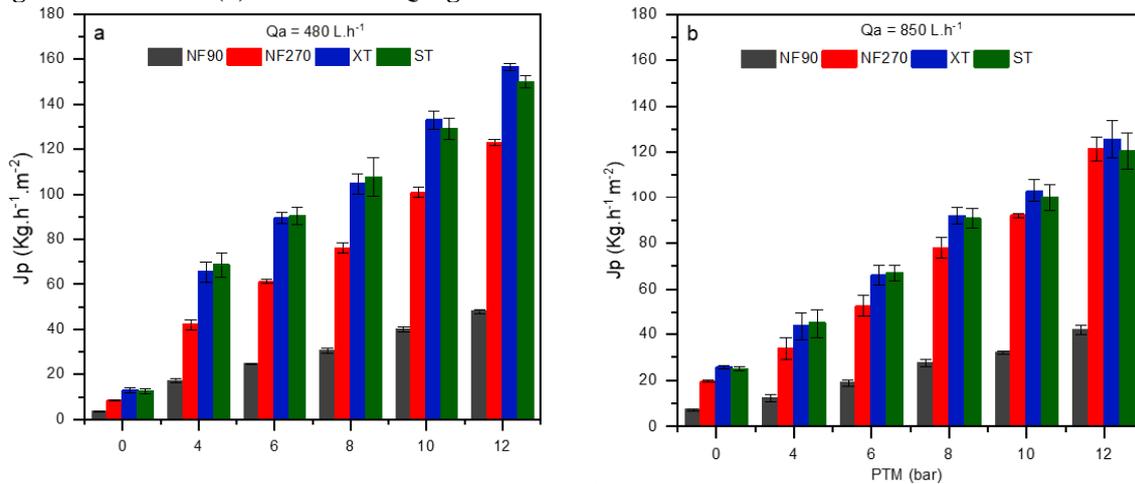
Já na Tabela 4 é possível verificar tanto os valores de rejeição aos sais escolhidos quanto as  $L_{pw}$ 's apresentados pelas membranas.

**Tabela 4: Coeficientes de rejeição e permeabilidades hidráulicas de cada membrana.**

	$L_{pw}$ (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	%R		
		NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
NF90	5,17	83,78	98,98	92,80
NF270	11,28	49,06	98,22	92,54
XT	17,41	22,50	57,88	69,49
ST	16,97	21,21	57,83	71,39

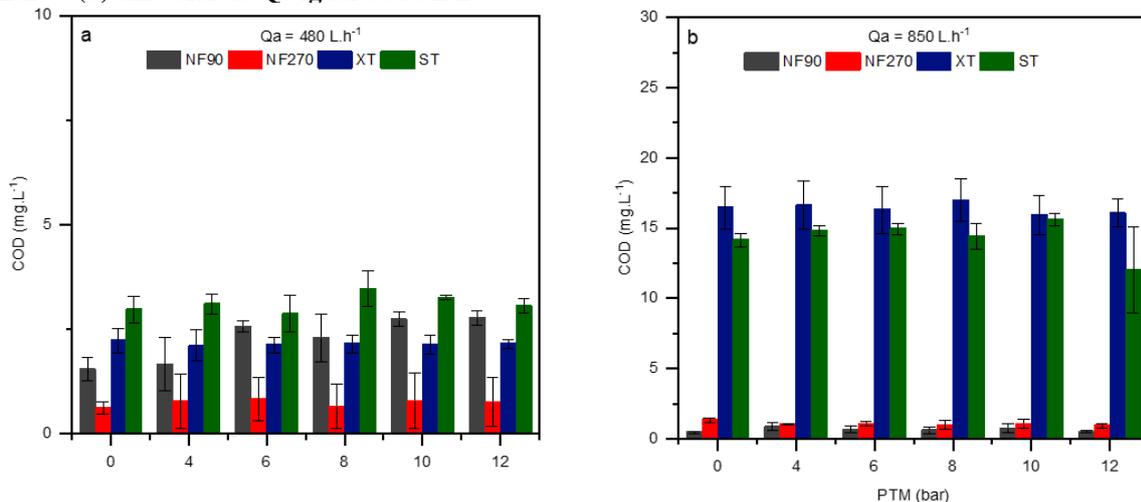
Nos ensaios em modo de recirculação total foi possível observar o comportamento das quatro membranas simultaneamente frente a diferentes PTM e vazões de alimentação. A variação do fluxo mássico em função da PTM é apresentada na Figura 4, sendo a Figura 4(a) referente aos ensaios utilizando a vazão de alimentação de 480 L.h<sup>-1</sup> e na Figura 4(b) os valores são resultado da aplicação da vazão de 850 L.h<sup>-1</sup>.

**Figura 4: Variação do fluxo mássico para diferentes vazões de alimentação. Onde, (a) possui um Qa igual a 480 L.h<sup>-1</sup> e (b) um valor de Qa igual a 850 L.h<sup>-1</sup>.**



Comparando a qualidade do permeado em cada configuração, utilizando como parâmetro o COD, foi possível verificar que a utilização de vazões diferentes interferiu de maneira oposta na rejeição das membranas, conforme Figura 5.

**Figura 5: Variação de COD para diferentes vazões de alimentação. Onde, (a) possui um Qa igual a 480 L.h<sup>-1</sup> e (b) um valor de Qa igual a 850 L.h<sup>-1</sup>.**



## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O CV é considerado uma medida importante da precisão de resultados e é amplamente utilizado em diversas áreas por ser uma medida adimensional. Indica o desvio-padrão em porcentagem da média (MARCOS; MARIANO; DANIELE, 2018; SCHMILDT et al., 2017). Desse modo, o CV foi utilizado na análise das características do efluente real, como uma medida da dispersão dos valores no conjunto de dados em torno da média, por meio da aplicação Equação (3) onde (s) representa o desvio-padrão e (x), a média. Assim, indicando os pontos que possuíam menor ou maior estabilidade de suas características.

$$CV = (s / x) \cdot 100$$

Equação (3)

A condutividade elétrica foi um parâmetro que apresentou grande variação nos pontos analisados, como pode ser visto na Tabela 3, a partir dos valores de desvio padrão e CV. A condutividade é um indício da presença de sais em solução, sendo diretamente proporcional à concentração iônica, já que as espécies iônicas se dissociam em ânions e cátions, os quais podem refletir na eficiência dos PSM.

Nesse sentido, pode-se esperar por exemplo, que os pontos 4 e 5 que apresentam condutividade elétrica mais elevada (Tabela 3) apresentem também concentrações de íons mais elevadas.

Dentre os parâmetros apresentados, o pH é o que apresenta oscilações menos expressivas, tanto nas correntes de efluente bruto quanto nas correntes de efluente tratado, com exceção do ponto 2

Com relação ao parâmetro COD, que possibilita a quantificação do conteúdo de matéria orgânica, as variações foram mais significativas na FQ1 (pontos 1, 2 e 3) que na FQ2 (pontos 4 e 5). Uma das razões é a corrente do ponto 2, visto que nesse ponto é recebida a corrente de efluente contendo cargas variáveis de tinta. A carga de tinta no efluente é variável pois é ocasionada pelas perdas durante o processo, cuja ocorrência e volume depende das peças pintadas. Além disso, volumes maiores de tinta ocorrem no período de limpeza dos tanques de tinta, processo que ocorre mensalmente. Dessa forma, as características do efluente do ponto 2, causam impactos também no efluente tratado na FQ1 (ponto 3). É possível observar que o ponto 2 além de apresentar considerável flutuação, apresentou também o maior valor de COD,  $1019 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Desse modo, a caracterização das correntes de efluentes, apontou a corrente 7 como sendo a mais indicada para o estudo de viabilidade de implementação de um sistema para tratamento visando o reúso para fins não potáveis, devido a maior homogeneidade de todas suas características físico-químicas. Esse aspecto é importante para proporcionar a correta comparação dos resultados.

Para a etapa de ensaios com membranas, após o processo de limpeza, foi realizado o ensaio de compactação para todas as membranas (NF90, NF270, XT, ST). O que se busca com esse ensaio é submeter as membranas a uma pressão superior à de trabalho para possibilitar a acomodação das camadas, isto é, a deformação física que ocorre naturalmente devido a ação da pressão sobre elas. De acordo com o observado na Figura 2(a), a estabilização nos valores ocorreu decorridas 2 horas de ensaio para todas as membranas. A partir desse ensaio, se considerou que as membranas estavam aptas aos ensaios de filtração com pressões inferiores.

Com relação à permeabilidade à água ( $L_{pw}$ ) para as membranas de NF, espera-se uma maior permeabilidade da NF270 em relação a NF90, devido à diferença de MMCO. Conforme os resultados apresentados na Tabela 4, os resultados obtidos para NF270 e NF90 foram  $11,28$  e  $5,17 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto as membranas de UF apresentaram uma diferença menor entre elas, sendo  $17,41$  e  $16,97 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  para XT e ST, respectivamente.

Em termos de coeficiente de rejeição aos sais de referência escolhidos, também apresentados na Tabela 4, as membranas de NF apresentaram maiores rejeições aos íons bivalentes, obtendo coeficientes de rejeição muito próximos. No entanto, a NF90 apresentou maior rejeição ao NaCl que a NF270, o que também foi verificado em outros estudos. Assim como para as membranas de NF, as membranas de UF também apresentaram coeficientes de rejeição maiores aos íons bivalentes, apresentando valores muito próximos. Essa característica pode estar relacionada ao material, visto que membranas de UF com MMCO semelhante e material diferente apresentaram coeficientes de rejeição maiores a íons monovalentes do que aos bivalentes. (FERREIRA; BERNARDES, 2009, GHIGGI, 2014, SHEN et al., 2015, DE SOUZA et al., 2018).

Nos ensaios em modo de recirculação total, a partir da análise dos valores de fluxo, na Figura 4 foi possível perceber que a aplicação uma maior vazão de alimentação resultou em valores de fluxo menores.

A utilização de vazões de alimentação mais elevadas, implica em valores de velocidade tangencial maiores, no que se espera uma melhora na transferência de massa devido a uma menor ocorrência de polarização de concentração (GIACOBBO, 2015). O resultado obtido contraria o que era esperado, entretanto é possível associar o resultado à interferência de alguns parâmetros, como diferentes concentrações de matéria orgânica dissolvida e a presença de concentrações diferentes de íons no efluente.

Os resultados apresentados por Souza (2020), apontaram que a permeabilidade de uma membrana de NF (polimérica, MMCO de 200 Da) para antibióticos foi indiferente à mudança na vazão de alimentação, mas interferida diretamente pela diferença de concentração destes na alimentação. Sendo assim, essa seria uma hipótese para os resultados verificados na Figura 4.

Comparando a qualidade do permeado em cada configuração, utilizando como parâmetro o COD, foi possível verificar que a utilização de vazões diferentes interferiu de maneira oposta na rejeição das membranas (Figura 5). Diferente do que era esperado, para a vazão de alimentação de  $480 \text{ L.h}^{-1}$ , (Figura 5(a)), a NF90 foi mais

permissiva que a NF270, apresentando valores de COD próximos aos alcançados com a membrana de UF, mesmo sendo a membrana com menores fluxos de permeado e menor MMCO. Ou seja, o comportamento esperado seria menores valores de COD para a NF90.

Já as membranas de UF apresentaram o comportamento esperado (quanto maior MMCO, menor seletividade). Portanto, a membrana com maior MMCO (ST - 10000 Da) apresentou os maiores valores de COD.

Com a vazão de 850 L.h<sup>-1</sup>, conforme Figura 5 (b), as membranas de NF apresentaram uma resposta oposta à apresentada com a vazão menor, embora dentro do esperado dado suas características, isto é, a membrana com menor MMCO produziu um permeado com menores valores de COD (NF90 - 200 Da). No entanto, o inverso foi apresentado pelas membranas de UF, onde os maiores valores foram atribuídos a membrana XT, que possui MMCO menor (1000 Da).

Cabe ressaltar que a diferença de escala que ocorre entre os ensaios se deve a condição inicial, na qual para os primeiros ensaios (Figura 5 (a)) a média de COD do efluente inicial foi de 4,3 mg.L<sup>-1</sup> enquanto que para os demais (Figura 5 (b)) a média ficou em 33,55 mg.L<sup>-1</sup>.

A verificação da discrepância dos valores iniciais de COD corrobora a hipótese de que esse parâmetro influenciou nos valores de fluxo de permeado. Uma vez que nos ensaios com a vazão maior o COD do efluente inicial foi quase 10 vezes superior aos ensaios operados com a menor vazão de alimentação, indicando que uma maior concentração de matéria orgânica influencia negativamente nos fluxos de permeado.

Com os resultados obtidos nessa análise, foi determinada qual a melhor configuração de parâmetros operacionais e quais membranas alcançaram os resultados mais satisfatórios. Para tal, foram consideradas as seguintes questões:

- O fluxo de permeado de cada membrana;
- Influência da vazão de alimentação nos fluxos de permeado e qualidade do efluente tratado;
- Influência da PTM nos fluxos de permeado e qualidade do efluente tratado;
- Necessidade de mais ciclos de limpeza e/ou limpezas mais agressivas para retornar à pelo menos 90% da condição inicial (de fluxo de permeado). Visto a dificuldade de recuperação de algumas membranas com o processo de limpeza após os ensaios de recirculação total.

Segundo esses aspectos, entre as membranas de NF, a NF270 foi escolhida por alcançar fluxos mais altos de permeado e um percentual de rejeição muito próximo ao atingido pela NF90, além de ter exigido menos ciclos de limpeza entre cada ensaio. Na comparação entre as membranas de UF, XT e ST, elas apresentaram fluxos de permeado muito próximos, mas para a XT foi necessário aplicar um processo de limpeza mais rigoroso, o que tornaria o processo mais demorado e mais oneroso.

Com respeito à vazão de alimentação e pressão foi possível perceber que o emprego da vazão mais elevada, bem como maiores PTM não representariam ganhos significativos em termos de fluxo de permeado nem de remoção, considerando que para tais configurações há uma demanda energética maior. Dadas tais considerações, a vazão de 480 L.h<sup>-1</sup> e PTM de 6 bar, foram escolhidas como mais adequadas e, escolhendo uma membrana de cada tipo, uma de nano e uma de ultrafiltração, seriam as membranas NF270 e ST respectivamente.

## CONCLUSÕES

A caracterização do efluente real, apontou que os pontos 3, 5 e 7 seriam considerados os pontos com maiores possibilidades de emprego do tratamento avançado, pois foi possível perceber que seria inviável o tratamento direto das correntes de efluente bruto, devido à grande variabilidade das características físico-químicas do efluente.

Ainda assim, as correntes de efluente industrial tratado (3 e 5) apresentaram grande variabilidade, especialmente com relação a concentração de espécies iônicas, o que poderia acarretar problemas na utilização de PSM, ocasionando o surgimento de *fouling*, principalmente na forma de *scaling*, em períodos mais curtos, gerando uma maior necessidade de limpeza da (s) membrana (s). Portanto, o ponto 7 demonstrou maior

aplicabilidade para testar a viabilidade do tratamento por PSM, por apresentar concentrações de matéria orgânica mais baixas, variação de pH e condutividade elétrica menos acentuadas.

Com relação às membranas escolhidas e os ensaios em modo de recirculação total, foi possível determinar quais eram os parâmetros operacionais e as membranas mais indicadas para o uso com o efluente real em questão, o qual exige não somente a remoção de matéria orgânica, como a diminuição da concentração iônica. Assim, para que se obtenha uma corrente de permeado cujas características possam mais facilmente adequar-se às características exigidas para água de reúso, foram indicadas uma membrana de cada tipo, de nano e de ultrafiltração, sendo as membranas NF270 e ST respectivamente. Cabe ressaltar que para uma análise mais próxima ao caso de aplicação real, ensaios em modo de concentração precisam ser realizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2020; Informe anual / Agência Nacional de Águas. – Brasília-DF: ANA, 2020. 118 p.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021: relatório pleno / Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico.- Brasília-DF: ANA, 2022. 132p.
3. BRASIL. Departamento de Recursos Hídricos e Revitalização de Bacias Hidrográficas. Ministério do Desenvolvimento Regional. Minuta de Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/participamaisbrasil/resolucao-do-cnrh-reuso-nao-potavel>. Acesso em: 04 mar. 2022.
4. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS-CNRH (BRASIL). Resolução nº 54, de 28 de nov. de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial [da] União, 2006.
5. DE SOUZA, D. I. et al. Nanofiltration for the removal of norfloxacin from pharmaceutical effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6147–6153, 2018.
6. FERREIRA, J. Z.; BERNARDES, A. M. Ultrafiltration / Nanofiltration for the Tertiary Treatment of Leather Industry Effluents. v. 43, n. 24, p. 9130–9135, 2009.
7. FIGOLI, A. et al. Sustainable Route in Preparation of Polymeric Membranes. In: FIGOLI, Alberto; CRISCUOLI, Alessandra (ed.). *Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment*. Singapore: Springer, 2017. p. 97-120.
8. FREITAS, Adriano Evangelista et al. ESG: OS DESAFIOS DE UMA GESTÃO SUSTENTÁVEL. **REVISTA FOCO**, v. 16, n. 02, p. e1119-e1119, 2023.
9. GHIGGI, Fernanda Formoso; TESSARO, Isabel Cristina; CARDOZO, Nilo Sérgio Medeiros. Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil-quitosana com Propriedade Antifouling. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/114981/000953841.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 18 jul. 2022.
10. GIACOBBO, Alexandre et al. Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents. *Separation and Purification Technology*, v. 143, p. 12-18, 2015.
11. HESPANHOL, Ivanildo. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. *Revista USP*, São Paulo, n. 106, p. 79-94, jul. 2015. Trimestral.

12. MARCOS, B.; MARIANO, V.; DANIELE, N. CLASSIFICAÇÃO DO COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA VARIÁVEIS. n. 12, p. 1–8, 2018.
13. MIERZWA, José Carlos. O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria—Estudo de caso da KODAK Brasileira. 2002.367 f. 2002. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado)—Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
14. MULDER, Marcel. Basic Principles of Membrane Technology. 2. ed. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 575 p.
15. PACTO GLOBAL REDE BRASIL (Nova York). Entenda o significado da sigla ESG (Ambiental, Social e Governança) e saiba como inserir esses princípios no dia a dia de sua empresa. 2023. Disponível em: <https://www.pactoglobal.org.br/pg/esg>. Acesso em: 24 maio 2023.
16. Projeto MapBiomias – Mapeamento da superfície de água no Brasil (Coleção 1). Disponível em: [https://mapbiomas-br-site.s3.amazonaws.com/MapBiomias\\_A%CC%81gua\\_Agosto\\_2021\\_22082021\\_OK\\_v2.pdf](https://mapbiomas-br-site.s3.amazonaws.com/MapBiomias_A%CC%81gua_Agosto_2021_22082021_OK_v2.pdf). Acesso em: 28 de abril de 2022.
17. RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira; BERNARDES, Andréa Moura. Água e efluentes: uso e reúso. In: BERNARDES, Andréa Moura; AMADO, Franco Dani Rico; RODRIGUES, Marco Antônio Siqueira (org.). Saneamento ambiental e reúso de água: técnicas avançadas de tratamento. Técnicas avançadas de tratamento. São Leopoldo: Benchimol Soluções Gráficas, 2018. Cap. 5. p. 61-72.
18. SHEN, J. et al. Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. Separation and Purification Technology, v. 149, p. 349–361, 17 jun. 2015.