UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Julia Menegotto Frick

AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE PURGA PARA UM SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA DESCARTADAS

- Dissertação de mestrado -

Porto Alegre
2013

Julia Menegotto Frick

AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE PURGA PARA UM SISTEMA DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA DESCARTADAS

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do titulo de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tratamento de efluentes e processos de separação por membranas.

Orientadores:
Profª. Isabel Cristina Tessaro
Profª. Liliana Amaral Féris

Porto Alegre
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Avaliação do pré-tratamento de uma corrente de purga para um sistema de filtração com membranas de osmose inversa descartadas*, elaborada por Julia Menegotto Frick, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. André Loureiro Chaves, ULBRA – Canoas/RS

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio, UFRGS/RS

Dra. Liliane Damaris Pollo, UFRGS/RS

AGRADECIMENTOS

À minha família e ao meu namorado pelo amor e incentivo.

Às minhas orientadoras Isabel C. Tessaro e Liliana A. Féris pela amizade, orientação, ensinamentos e compreensão.

Ao Maurício Kipper da Silva por toda a ajuda durante o trabalho, correções e esclarecimentos.

À todos os amigos e colegas do departamento pela amizade, convivência e ajudas.

À empresa Braskem por disponibilizar o envio do efluente estudado.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A Osmose Inversa (OI) é amplamente utilizada nos processos de desmineralização, onde são utilizados módulos espirais que após 3 a 5 anos de uso são descartados devido à queda de seu desempenho. Estes módulos ainda podem ser reaproveitados em tratamentos que não exijam um efluente final com qualidade tão elevada, como por exemplo, em correntes de reuso. Um efluente com potencial para ser reutilizado é a purga, a qual é drenada da bacia da torre de resfriamento com a finalidade de reduzir a concentração de sais e outras impurezas da água de recirculação. Estes processos industriais utilizam grandes quantidades de água, sendo de grande importância estudos que visem o seu reaproveitamento. Uma alternativa seria o tratamento desta corrente utilizando as membranas de OI descartadas, porém um fator limitante é a qualidade do efluente que irá alimentar os módulos de OI descartados, devido à pequena espessura dos canais de alimentação. A proposta deste trabalho foi ajustar o pré-tratamento para um sistema de filtração com membranas de OI descartadas com o objetivo de tratar e reutilizar a corrente de purga de uma torre de resfriamento, como água de reposição. Foram avaliados como pré-tratamentos processos de coagulação/floculação, filtração com filtro de areia,sorção com carvão ativado comercial e combinações destes. A avaliação da eficiência dos tratamentos foi realizada através de análises de pH, condutividade elétrica, turbidez, dureza total, DQO, sílica e SDI. Após cada pré-tratamento, o efluente tratado foi alimentado no sistema de OI, avaliando-se o fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica, retenção salina e a propensão ao *fouling*, para, então, determinar a eficiência do tratamento proposto. O permeado foi analisado e os parâmetros foram comparados com a água de reposição utilizada na torre de resfriamento. Verificou-se que o melhor tratamento obtido foi utilizando a coagulação/floculação seguida do filtro de areia, apresentando SDI_5 5,5 e turbidez de 0,3 NTU; o processo de sorção com carvão ativado não demonstrou bons resultados para as condições testadas. Através das análises das membranas utilizadas para as medidas de SDI e dos valores dos contaminantes presentes após os pré-tratamentos, pôde-se perceber uma diminuição de incrustações referentes aos teores de sílica e dureza, principais causadores de *fouling*, indicando uma melhora na qualidade da corrente de purga pré-tratada, que apresentou características adequadas para alimentação do sistema de OI. Ainda, as membranas de OI apresentaram uma retenção salina em torno de 97% e as

análises dos permeados obtidos indicaram valores de contaminantes inferiores aos da água de reposição da torre, demonstrando a possibilidade de reutilização.

Palavras chave: Membranas de OI descartadas; purga; pré-tratamento; reuso de efluentes.

ABSTRACT

Reverse Osmosis (RO) is widely used in demineralization processes, where spiral wound modules are used, which after 3-5 years are discarded to lose their performance. However, these modules can be reused for treatments that do not require final effluent with so high quality. The blowdown is drained from the basin of the cooling tower in order to reduce the concentration of salts and other impurities from recirculating water. These industrial processes use large quantities of water, so it's important to study reuse possibilities. An alternative would be treating this stream using RO discarded membranes, but some limiting factors are the quality of the feed water and the thin feed channels. Thus, the aim of the study is to set a pretreatment to a RO system that uses discarded membranes from the demineralization process to treat the blowdown stream of a cooling tower, with will reuse as make-up water. Steps of coagulation and flocculation, sand filter filtration, sorption with activated carbon and combinations of these were proposed as pre-treatments. Analysis of pH, conductivity, turbidity, total hardness, COD, silica and SDI were used to evaluate the efficiency of the pretreatments. After each proposed pre-treatment, the treated effluent was tested in RO system and the permeate flow, salt retention and hydraulic permeability were evaluated to identify the presence of fouling and the membranes performance. Also the permeate analysis were compared with the makeup water used in the cooling tower. The sand filter as only step treatment is not effective for good treatment of the stream, obtaining the best result when coupled with coagulation/flocculation process. The GAC had not shown good results for the tested conditions. RO discarded membranes presented high salt retention, about 97% and analysis of the permeates indicate the reuse possibility. Through MEV and EDS analysis of SDI membranes, we could notice a decrease of scale related to silica and hardness, which are the main cause of fouling, indicating an improvement of the quality of the treated stream, which presents suitable characteristics for feed RO systems with discarded modules.

Keywords: Discarded RO membranes; blowdown; pretreatment; wastewater reuse.

SUMÁRIO

1. Introdução 1
2. Revisão Bibliográfica 3
2.1 Gestão de Resíduos Sólidos Industriais 3
2.1.1 Reaproveitamento de módulos de membranas de OI descartados 4
2.2 Águas e Efluentes Industriais 5
2.2.1 Torres de resfriamento 6
2.3 Processos de Separação por Membranas 9
2.4 Osmose Inversa 10
2.4.1 A polarização por concentração e o *fouling* 13
2.4.2 Algumas definições e termos técnicos 15
2.4.3 OI no tratamento de efluentes e correntes para reuso 16
2.5 Pré-Tratamentos em Sistemas de OI 18
2.5.1 Avaliação da qualidade da água de alimentação e o SDI 19
2.5.2 Principais tipos de pré-tratamentos em sistemas de OI 21
2.6 Considerações Finais Sobre a Revisão Bibliográfica 26
3. Materiais e Métodos 29
3.1 Materiais 29
3.1.1 Efluente 29
3.1.2 Reagentes 30
3.1.3 Sólido Sorvente 30
3.1.4 Membranas 31
3.1.5 Equipamentos 33
3.2 Métodos 36
3.2.1 Métodos de análise do efluente bruto e tratado 36

3.2.2 Ensaios de coagulação/floculação 39
3.2.3 Ensaios com filtro de areia 39
3.2.4 Ensaios de sorção com carvão ativado 40
3.2.5 Experimentos com as membranas descartadas 41
4. Resultados e Discussão 45
4.1 Caracterização Inicial do Efluente 45
4.2 Ensaios de Coagulação/Floculação 48
4.3 Ensaios com o Filtro de Areia 52
4.4 Ensaios de Sorção com o Carvão Ativado Granular 54
4.4.1 Ensaios com o efluente bruto 54
4.4.2 Ensaios com o efluente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia 60
4.5 Experimentos com o Sistema de Osmose Inversa 62
4.5.1 Fluxos permeados e retenções salinas para a membrana de osmose inversa após cada sistema de pré-tratamento 63
4.5.2 Determinação das características iniciais das membranas e da tendência ao *fouling* 65
4.5.3 Análises físico-químicas das correntes de concentrado, permeado e alimentação 69
4.6 Análises de SDI 71
4.6.1 Análise das membranas utilizadas no SDI 73
5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros 79
Referências Bibliográficas 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Princípio de funcionamento de uma torre de resfriamento de contato direto. 8
Figura 2. Representação de um processo de separação por membranas. 9
Figura 3. Ilustração do princípio de funcionamento da Osmose Inversa. 11
Figura 4. Demonstração de um módulo espiral. 12
Figura 5. Fotografia da seção de entrada da corrente de alimentação de um módulo espiral. Canais de alimentação de um módulo espiral. 13
Figura 6. Fotografia da disposição das membranas de OI descartadas no pátio da empresa. 31
Figura 7. Fotografia do aspecto de uma membrana de OI nova (a) e de uma previamente utilizada na indústria (b). 32
Figura 8. Imagem do filtro de areia montado (a) e ampliação da zona dedivisão das camadas (b). 34
Figura 9. Fotografia do agitador de Wagner utilizado nos ensaios de sorção. 34
Figura 10. Fotografia do sistema de Osmose Inversa. 35
Figura 11. Equipamento adaptado para medição do SDI. 36
Figura 12. Fluxograma das etapas de pré-tratamento para cada experimento de filtração com as membranas de OI descartadas. 42
Figura 13. Experimentos realizados com cada amostra de efluente recebida. 47
Figura 14. Fotografia do efluente bruto (a) e após a coagulação/floculação com G-Floc 1001 e Mafloc, nas concentrações de 420 ppm e 0,5 ppm, pH de 8,5 e temperatura ambiente (b). 50
Figura 15. Aspecto visual das amostras do 2º ensaio, variando a quantidade de carvão no pH original do efluente igual a 8,5; para um tempo de contato de 40 minutos. 56
Figura 16. Aspecto visual das amostras do experimento variando a quantidade de carvão no pH igual a 2, foram utilizados 200 mL de amostra e tempo de conto de 40 minutos (remove a cor amarelada em relação à amostra inicial). 59
Figura 17. Fluxos de permeado normalizados para os experimentos feitos com a 3ª amostra de efluente com pressão de 8 bar, temperatura de 25±1°C, vazão de alimentação de 4,0 $L.h^{-1}$. 64

Figura 18. Fluxos de permeado normalizados para os experimentos feitos com a 4ª amostra de efluente com pressão de 8 bar, temperatura de 25±1°C, vazão de alimentação de 4,0 $L.h^{-1}$..... 64
Figura 19. Fluxos de permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras do efluente bruto. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min. 66
Figura 20. Fluxos de permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min. 66
Figura 21. Fluxo permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação e filtro de areia. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min. 68
Figura 22. Fluxo permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação, filtro de areia e carvão ativado. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min. 68
Figura 23. Imagens das membranas de SDI nova (a), após efluente bruto (b), após tratamento com coagulação/floculação (c) e após coagulação/floculação e filtro de areia (d). 74
Figura 24. Imagens de MEV das membranas de SDI: nova (a), após a passagem do efluente bruto (b), após experimento com o efluente tratado com coagulação/floculação (c) e do experimento com o efluente tratado com coagulação/floculação e filtro de areia (d). 75
Figura 25. Espectrograma de EDS de uma membrana nova de SDI. 76
Figura 26. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente bruto. 76
Figura 27. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente tratado com coagulação/floculação. 76
Figura 28. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente tratado com coagulação/floculação e filtro de areia. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de SDI para cada tempo. 20
Tabela 2. Valores limites de SDI para a alimentação de sistemas de OI de SDI_5 e SDI_{15}. 21
Tabela 3. Amostras de efluente e datas das coletas. 30
Tabela 4. Dados fornecidos pelo fabricante referentes às membranas de OI novas. 33
Tabela 5. Caracterização inicial de cada amostra de efluente recebida. 46
Tabela 6. Testes iniciais de coagulação para a primeiraamostra de efluente e determinação da faixa de dosagem para cada coagulante por análise visual. 48
Tabela 7. Resultados do teste de coagulação com a 2ª amostra de efluente para determinação da melhor dosagem. 49
Tabela 8. Melhores resultados para os testes de coagulação/floculação. 50
Tabela 9. Resultados das análises físico-químicas iniciais e após a etapa de coagulação/floculação. 51
Tabela 10. Resultados obtidos após a passagem do efluente bruto e do efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação pelo filtro de areia. 53
Tabela 11. Resultados de DQO e variação do pH para os ensaios de variação da quantidade de carvão no pH original do efluente. 55
Tabela 12. Resultados de DQO e turbidez para o ensaio de variação do pH, para 200 mL de amostra, massa de carvão ativado de 3 g e tempo de contato de 40 min. 56
Tabela 13. Resultados de DQO para o ensaio de variação da quantidade de carvão no pH 4, para 200 mL de amostra e tempos de contato de 10, 20, 30 e 40 minutos. 57
Tabela 14. Resultados de DQO para o ensaio de variação da quantidade de carvão no pH 2, para 200 mL de amostra e tempo de contato de 40 minutos. 58
Tabela 15. Resultados de DQO e turbidez para o ensaio de variação do tempo de contato para 200 mL de amostra, 3 g de CAG e no pH igual a 4. 59
Tabela 16. Resultados de DQO e turbidez do 1º ensaio com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min. 61
Tabela 17. Resultados de DQO e turbidez do 2º ensaio com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min. 61

Tabela 18. Resultados de sílica e dureza total para os ensaios com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min. 62
Tabela 19. Resultados de permeabilidades hidráulicas, % de *fouling* e coeficiente de determinação para o efluente bruto e para o efluente tratado por coagulação/floculação... 67
Tabela 20. Resultados de permeabilidade hidráulica, % de *fouling* e coeficiente de determinação para o efluente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia e para o efluente tratado por coagulação/floculação, filtro de areia e sorção com carvão ativado... 69
Tabela 21. Análises físico-químicas das correntes de alimentação, permeado e concentrado para cada experimento de filtração com membranas..... 70
Tabela 22. Características da água clarificada e a faixa de valores obtidos neste trabalho para a corrente de permeado do processo de membranas..... 71
Tabela 23. Resultados de SDI_5 para os diferentes pré-tratamentos utilizados. 72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

ΔP	Diferença de pressão transmembrana (bar)
Δe	Espessura da membrana (m^{-1})
Cc	Condutividade elétrica no concentrado ($\mu S.cm^{-1}$)
Cp	Condutividade elétrica no permeado ($\mu S.cm^{-1}$)
J	Fluxo através da membrana ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
Lp	Permeabilidade Hidráulica ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
R	Retenção Salina (%)
Fc	Fator de Concentração
C/F	Coagulação/Floculação
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FA	Filtro de Areia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PSM	Processos de Separação por Membranas
SDI	Índice de Densidade de Lodo (*SiltDensity Index*)
UF	Ultrafiltração

1. Introdução

Atualmente, é crescente a preocupação com a questão ambiental, sendo de grande importância estudos visando alternativas de reutilização de resíduos sólidos industriais e também de minimização e reuso de efluentes industriais.

A Osmose Inversa (OI) é uma técnica bastante utilizada nos processos de desmineralização de águas, principalmente quando é necessária uma qualidade muito alta da corrente tratada. O tempo de vida útil destas membranas é de aproximadamente 5 anos de uso, após o qual perdem a sua alta eficiência, sendo então substituídas. Com isso, são geradas grandes quantidades de módulos de membranas que são descartados e acabam dispostos em aterros.

Nos últimos anos vêm sendo realizados estudos sobre a reciclagem e reuso destes módulos, de modo a minimizar o impacto ambiental gerado pelo seu descarte. Estas membranas,mesmo não fornecendo mais um permeado com alta qualidade para os sistemas de desmineralização, ainda poderiam ser reutilizadas para outros tratamentos, como por exemplo, em correntes de reuso.

Os processos industriais utilizam grandes quantidades de água, não só no processo em si, como também para lavagens e resfriamento, gerando quantidades consideráveis de efluentes. A crescente demanda por água faz com que as empresas cada vez mais busquem por práticas de minimização e reuso das correntes industriais.

O uso de torres de resfriamento representa um alto volume de água em aplicações industriais, gerando um efluente contendo partículas, coloides, microrganismos, sais, entre

outros, o qual é destinado às estações de tratamento. Porém, se corretamente tratado, poderia ser reutilizado no processo.

Estudos anteriores já foram realizados pelo grupo de pesquisa avaliando não só a utilização destas membranas descartadas, mas também visando o reuso do efluente das torres de resfriamento (Rosa, 2012; Kraemer, 2009; Pollo, 2004). Entretanto, um dos problemas encontrados foi o pré-tratamento desta corrente, por não ser suficiente ou adequado para fornecer a qualidade necessária para alimentação do sistema de OI.

Os processos de osmose inversa que utilizam módulos espirais estão sujeitos a diversos problemas que afetam a eficiência do processo, sendo o principal deles as incrustações e as limitações devido à espessura dos canais de alimentação. Com isso, é necessária uma elevada qualidade da corrente de alimentação, sendo necessário um eficiente sistema de pré-tratamento, onde normalmente utilizam-se: técnicas convencionais, como coagulação/floculação, sedimentação, filtração; tratamentos específicos, os quais utilizam processos de membranas como microfiltração e ultrafiltração; e, ainda, processos avançados como sorção e troca iônica.

Tendo em vista este contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar diferentes pré-tratamentos: coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, filtro de areia, e combinações destes, para um sistema de filtração com membranas de osmose inversa descartadas, no tratamento de uma corrente de purga de uma torre de resfriamento.

Como objetivos específicos podem-se citar:

- avaliar os pré-tratamentos na remoção de contaminantes como sílica, dureza total e DQO do efluente a ser tratado;
- remover a turbidez da corrente de purga a fim de atingir o valor ideal para alimentação em sistemas de OI;
- avaliar o desempenho das membranas descartadas e do sistema de OI para cada pré-tratamento proposto;
- identificar possível formação de incrustações nas membranas.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados os assuntos pertinentesao entendimento dos estudos realizados neste trabalho. Inicia-se com uma breve descrição sobre gestão de resíduos sólidos industriais, mais especificamente sobre as membranas de OI descartadas. O tópico seguinte fala sobre águas e efluentes industriais, em particular o efluente gerado nas torres de resfriamento. Após, abordam-se os fundamentos sobre processos de separação com membranas, com ênfase para a osmose inversa. Na sequência, apresenta-se a revisão sobre alguns estudos que contemplam o assunto analisado. O capítulo é finalizado com as considerações sobre o tema de pesquisa salientando a sua importância e onde ela está inserida a partir dos trabalhos apresentados na revisão bibliográfica.

2.1 Gestão de Resíduos Sólidos Industriais

A gestão de resíduos objetiva intervir nos processo de geração, transporte, tratamento e disposição final desses materiais, buscando garantir a curto, médio e longo prazo, a preservação da qualidade do meio ambiente, bem como a recuperação da qualidade das áreas por eles degradadas. No caso de resíduos industriais, para que este gerenciamento seja de fato eficiente, é fundamental o planejamento e conhecimento de todo o processo.

Estratégias de reuso, de recuperação e de redução, possibilitam a prevenção do impacto ambiental do processo, reduzindo a geração de resíduos e racionalizando o

consumo de recursos naturais. À medida que a prevençãovai sendo priorizada no processo, a reciclagem externa vai diminuindo ou sendo eliminada.

Tendo em vista este cenário e a crescente preocupação com a geração e destino dos resíduos sólidos, percebe-se a importância de estudos visando sobre diferentes alternativas de reutilização, reciclagem e disposição.

2.1.1 Reaproveitamento de módulos de membranas de OI descartados

Nos sistemas de desmineralização e dessalinização de águas que utilizam a osmose inversa, são utilizados os módulos espirais, sendo que após 3 a 5 anos de uso as membranas perdem a sua eficiência, não mais fornecendo água nas características desejadas, sendo por fim substituídas. Com isso, é gerada uma grande quantidade de membranas descartadas, o que é um problema ambiental, já que estas deverão ser dispostas corretamente. Uma alternativa para o problema seria reaproveitar estes módulos em outros processos que não exijam uma qualidade tão alta da corrente tratada (Rodríguez *et al.*, 2002).

Com o intuito de reduzir o impacto ambiental, as indústrias vêm constantemente buscando práticas operacionais e de manutenção mais sustentáveis. Com base no aumento do número de grandes plantas de dessalinização utilizando a tecnologia de membranas, a disposição do elevado número de módulos de OI a serem descartados se tornará um grande desafio. Com isso, uma vasta gama de possibilidades pode ser considerada para a reutilização e reciclagem destas membranas, como a aplicação direta em sistemas de rendimentos mais baixos, reciclagem dos vários componentes do módulo, recuperação de energia através da incineração, e ainda modificações químicas para utilização como outros processos como UF e MF (Lawler *et al.*, 2012).

Como exemplo, Mohamedou *et al*. (2010) estudaram membranas descartadas de OI, caracterizando-as através da permeabilidade, rejeição salina, além de análises de microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram que a permeabilidade e a retenção salina destas membranas foram bem menores em comparação às membranas

novas de OI, apresentando valores próximos às de NF, o que justifica a possibilidade de reutilização em outros processos.

Outra possibilidade, além do reuso direto, seria a modificação das membranas. Lawler *et al.* (2011) testaram a aplicação de diferentes agentes oxidantes para a degradação da camada seletiva, de modo a reutilizá-las em outros processos como, por exemplo, na ultrafiltração.

No Brasil, diversas indústrias petroquímicas utilizam a tecnologia da osmose inversa na desmineralização de águas, o que gera um grande volume de elementos de membranas descartados. Por outro lado, também existe uma grande quantidade de efluentes industriais de difícil biodegradabilidade e que necessitam de tratamento antes de serem descartados, possibilitando como alternativa o reuso das membranas para o tratamento destas correntes industriais (Kraemer, 2009).

2.2 Águas e Efluentes Industriais

A água é usada na maioria dos processos industriais para uma ampla gama de aplicações, sendo utilizada tanto como matéria-prima, auxiliar na preparação de insumos, fluido de transporte, fluido de aquecimento e/ou refrigeração, como também nos processos de limpeza de equipamentos, combate a incêndios, instalações sanitárias, refeitórios, entre outros (Mirre, 2012). A água deve apresentar características específicas de acordo com o processo e a finalidade para a qual será aplicada, sendo, na maioria das vezes, necessário um sistema de tratamento para adequá-la a sua finalidade.

Além do uso de águas com diferentes qualidades, as atividades industriais produzem volumes significativos de efluentes líquidos, muitas vezes diretamente dispostos em corpos hídricos sem o tratamento adequado, gerando grande impacto ambiental e tornando necessário o desenvolvimento de técnicas que visem à remoção, ao controle de emissão, à recuperação ou à eliminação desses poluentes (Féris, 2008).

As torres de resfriamento representam um dos maiores usos de água em aplicações industriais. Em muitos processos há a necessidade de resfriamento de equipamentos, fluidos e maquinarias em geral, pois geram grande quantidade de calor durante sua operação. Uma das formas mais usuais de retirada ou troca de calor é através de sistemas

de resfriamento que utilizam torres de resfriamento à base de água, como é o caso dos sistemas empregados em plantas petrolíferas, petroquímicas, entre outras.

Com a crescente preocupação ambiental e a legislação cada vez mais restritiva para o descarte de efluentes, a busca e o desenvolvimento de medidas visando à minimização e reutilização de correntes provenientes dos processos produtivos, tornam-se cada vez mais necessários.

Com a adoção de técnicas de minimização do uso de água é possível uma redução efetiva da sua demanda nos processos industriais gerando, posteriormente, a diminuição da quantidade de efluentes. Isto pode resultar numa redução do custo decorrente da aquisição de água e também do custo do tratamento final de efluentes (Klemes, 2012).

Para as práticas de reciclo e reuso de efluentes nas indústrias, é necessário um adequado conhecimento das características do processo e das correntes geradas, para então propor maneiras para minimizar o consumo de água e a geração de efluentes (Mirre, Yokoyama & Pessoa, 2011). A quantidade e o tipo de correntes disponíveis com potencial para o reciclo ou reuso dependem do tamanho e da atividade industrial, devendo ser escolhida a que melhor se adapte ao processo de tratamento determinado, em função da aplicação e qualidade desejada.

Metodologias de tratamento biológico e químico têm sido desenvolvidas para o tratamento de efluentes em geral. Estas aplicações ainda são frequentemente limitadas pelaeficiência do tratamento, adições contínuas de produtos químicos, grande espaço requerido para instalação, geração de poluição secundária, entre outros fatores. Como resultado, os processos de separação de líquidos e sólidos utilizando membranas têm se tornado populares nos últimos vinte anos.

Na sequência, será abordado o uso de torres de resfriamento na indústria e como é gerada a purga, visto que este é o efluente de estudo deste trabalho. Ainda, serão explicados os processos de separação com membranas com ênfase para a OI.

2.2.1 Torres de resfriamento

Existem dois tipos básicos de torres de resfriamento: de contato direto (circuito aberto) e de contato indireto (circuito fechado), nos quais não ocorre o contato do ar com o

fluido a ser refrigerado. Já nas de circuito aberto, o objetivo é promover o contato entre a água a ser resfriada e o ar ambiente, obtido pela passagem da água através de um recheio, entrando em contato com o ar em fluxo ascendente ou cruzado.

O princípio de funcionamento de uma torre de contato direto pode ser observado na Figura 1. A água aquecida, advinda de processos como trocadores de calor, condensadores, chega aquecida à torre. É alimentada no topo, passando por todo o recheio e entrando em contato com o ar, até ser resfriada e coletada na parte inferior da torre. Durante este processo, ocorrem perdas de água por evaporação e respingos, o que acaba por concentrar os contaminantes presentes na corrente, gerando problemas como corrosão, incrustações e formação de lodo. Com isso, de modo a controlar a concentração destas impurezas, como sais e sólidos dissolvidos, são feitas as purgas no sistema (Nascimento, 2004).

Água de reposição é então adicionada na torre de resfriamento com o intuito de repor as perdas por evaporação, purga e respingos, e controlar a concentração dos contaminantes. A eficiência térmica, correta operação e vida útil da torre de resfriamento são itens diretamente relacionados com a qualidade da água circulante na torre, a qual depende da qualidade da água de reposição, do tratamento químico envolvido e da purga (Pollo, 2004).

As perdas devido à evaporação, ação do vento e respingos estão relacionadas com as condições climáticas e a configuração do equipamento do sistema de resfriamento, enquanto que a drenagem, que constitui a maior percentagem das perdas, varia de acordo com as alterações na qualidade da água de alimentação e o tipo de tratamento utilizado (Zhang *et al.*, 2007).

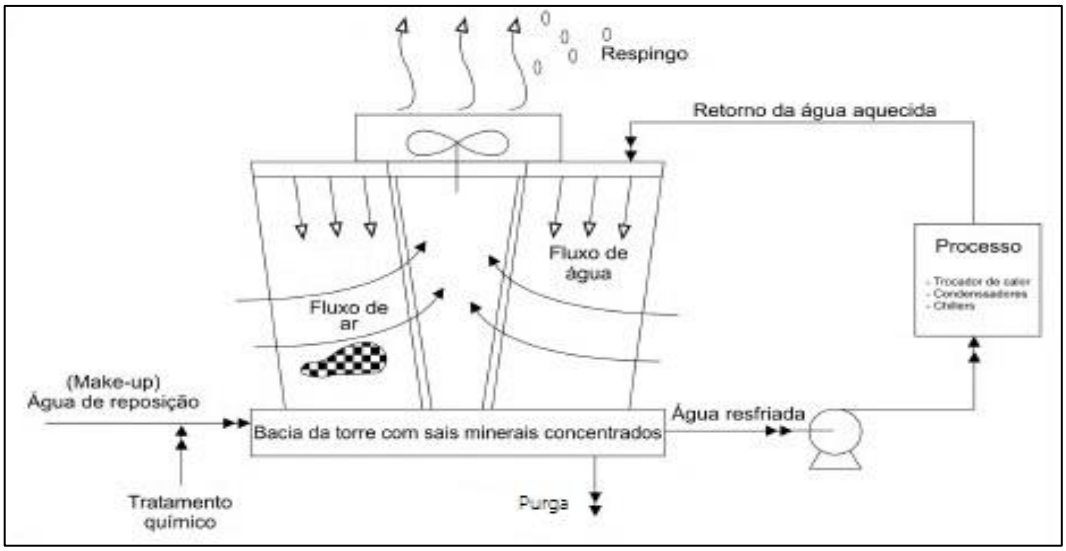

Figura 1. Princípio de funcionamento de uma torre de resfriamento de contato direto.
Fonte: Revista Meio Filtrante, 2003.

A purga, também conhecida como *blowdown,* é, em geral, um efluente caracterizado como inorgânico, devendo, portanto, ser minimizado. Além disso, existem limites de concentração para o descarte dos efluentes inorgânicos impostos pela legislação que devem ser obedecidos.

A eliminação ou redução da necessidade de purgas das torres de resfriamento é possível se parte da água de circulação do sistema de resfriamento for tratada, reduzindo ou mantendo constante a concentração da espécie contaminante (Nascimento, 2004). Com isso, observa-se a importância do tratamento e de pesquisas referentes ao possível reuso desta corrente no processo.

O efluente das torres de resfriamento contém particulados, coloides, microrganismos e sais, além de um alto conteúdo de íons como cálcio, magnésio e ferro, impossibilitando a sua direta reutilização. Para utilização como água de reposição, além de um tratamento convencional para remoção de sólidos suspensos, coloides e microrganismos, esta corrente ainda necessitaria passar por um processo de dessalinização, devido à alta tendência a causar incrustações (Wang *et al.*, 2006).

2.3 Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser definidos como processos de separação, concentração e/ou purificação de elementos de uma corrente de alimentação através de uma membrana semipermeável, a qual atua como uma barreira física, gerando duas correntes: a de permeado (ou filtrado) e a de concentrado (ou retido), como demonstrado na Figura 2.

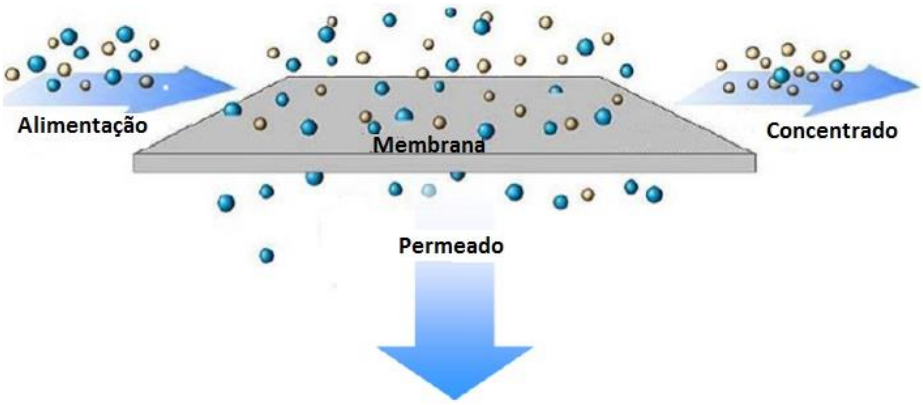

Figura 2. Representação de um processo de separação por membranas.
Adaptado de: Schmeling *et al.*, 2010.

Para que ocorra o transporte pela membrana é necessáriaa existência de uma força motriz, podendo ser o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. No caso do gradiente de potencial químico, a mesma pode ser expressa em termos da diferença de pressão ou de concentração através da membrana.

Em função das aplicações para as quais as membranas serão utilizadas, elas apresentam diferentes morfologias, sendo que, de um modo geral, podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana em contato com a solução e da própria solução é que vão definir o tipo de membrana a ser empregado.

Os PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas.

Nos processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está relacionada principalmente com a diferença de tamanho entre os poros e as espécies presentes na solução, como é o caso da Microfiltração (MF) e da Ultrafiltração (UF). No caso de processos com membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade entre as espécies em solução e o material da membrana, como ocorre na Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI).

Comparados aos processos de tratamento convencionais, os PSM apresentam diversas vantagens, como, por exemplo: economia de energia, por não ocorrer mudança de fase; seletividade; possibilitam operação em temperatura ambiente; são relativamente simples tanto no ponto de vista operacional como de escalonamento.

Os processos de MF e UF são empregados no tratamento avançado de efluentes e são eficientes para a remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e para desinfecção, proporcionando uma elevada qualidade do efluente final. A MF é adequada para a remoção de sólidos suspensos, incluindo microrganismos maiores, tais como protozoários e bactérias. A UF é utilizada para a remoção de vírus e macromoléculas orgânicas, que tenham um tamanho de poro em torno de 20 nm.

Os processos que utilizam membranas densas (NF e OI) são capazes de separar íons (e sólidos dissolvidos) da água. A separação conta com interações físico-químicas entre os componentes presentes na alimentação e o material da membrana. Porém, para uma correta operação dos sistemas de NF e OI, énecessário o controle de fenômenos como *fouling*, *scaling* e interações químicas, necessitando de pré-tratamentos (Fritzmann *et al.*, 2007). Estes fenômenos anteriormente citados, bem como o processo de osmose inversa serão discutidos com maiores detalhes na próxima seção.

2.4 Osmose Inversa

A Osmose Inversa (OI) é um processo de separação por membranas (PSM) utilizado para separação de solutos de baixa massa molar como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas. Seu princípio de funcionamento é o inverso ao que ocorre na osmose direta, através da aplicação de uma pressão maior do que a pressão osmótica

sobre a solução concentrada, promovendo a passagem do solvente para o lado de menor concentração, conforme demonstrado na Figura 3.

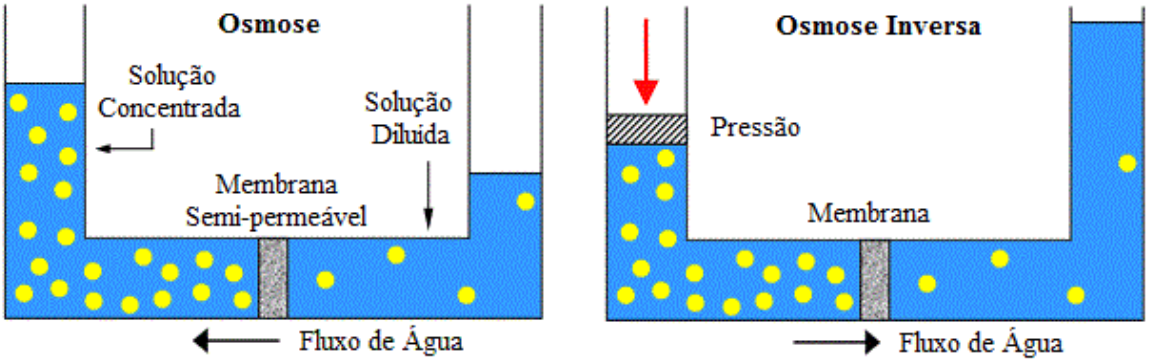

Figura 3. Ilustração do princípio de funcionamento da Osmose Inversa.

A OI é uma tecnologia bastante utilizada para o tratamento de água, nos processos de dessalinização e desmineralização e também em diversos setores industriais para concentração, separação e recuperação de correntes. Atualmente, também vem sendo empregada para o tratamento de efluentes e águas de reuso (Santoyo *et al.*, 2004).

As membranas utilizadas nos sistemas de OI são densas, nas quais a separação depende da afinidade entre as espécies em solução e o material da membrana, sendo que o mecanismo é o de solução-difusão, envolvendo uma etapa de dissolução e outra de difusão através do material que constitui a membrana. Entre os principais materiais empregados para sua fabricação estão os polímeros de celulose, poliamidas aromáticas, entre outros. Nos processos de OI, são empregados os módulos de fibra oca e os módulos em espiral, sendo estes os mais utilizados.

O módulo em espiral consiste em um ou mais envelopes de membranas enrolados em torno de um canal perfurado onde é coletado o permeado. Tanto os envelopes como as folhas de membranas são separados por espaçadores que servem como canais de escoamento. Os espaçadores da alimentação também agem como promotores de turbulência, de modo a reduzir o fenômenoda polarização por concentração. A alimentação

é feita tangencialmente e o permeado percorre o caminho em espiral em direção ao coletor central, conforme esquematizado na Figura 4.

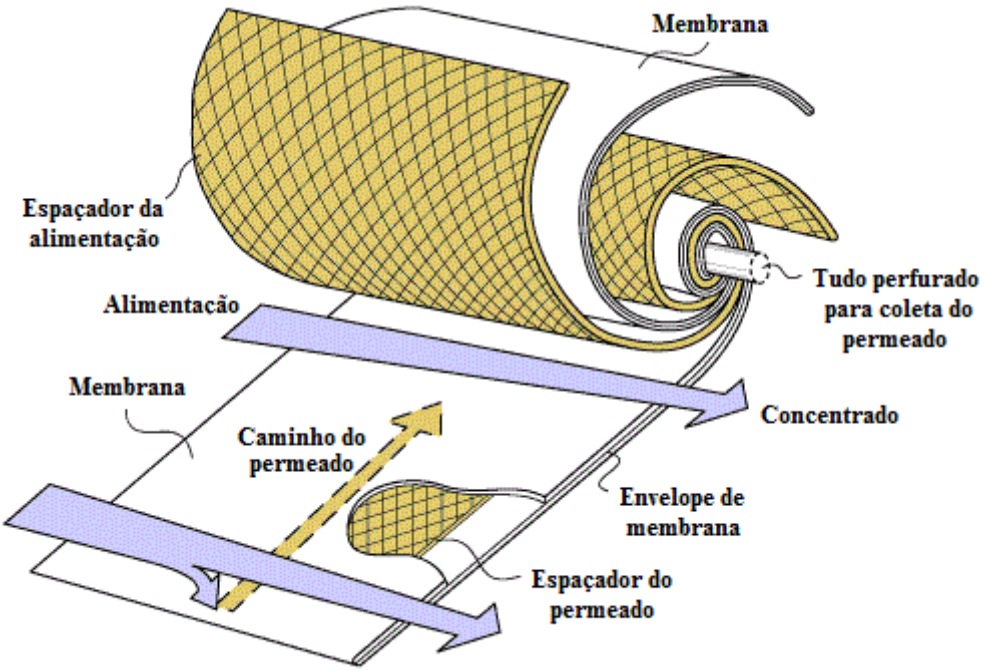

Figura 4. Demonstração de um módulo espiral.
Adaptado de: Membrane Technology and Research.

A configuração espiral permite a obtenção de uma grande área de membrana em um pequeno volume, é fácil de ser substituída e podem ser utilizados diversos materiais para sua fabricação, características que fazem este módulo o mais utilizado para a osmose inversa (Santoyo *et al.*, 2004). Porém, os canais de alimentação possuem uma espessura muito pequena (Figura 5), o que o torna suscetível ao fenômeno do *fouling*, sendo necessário um pré-tratamento como coagulação, sedimentação, filtração, microfiltração ou ultrafiltração, para deixar a água de alimentação com alta qualidade, de modo a melhorar o desempenho do sistema (Wang *et al.*, 2006).

Figura 5. Fotografia da seção de entrada da corrente de alimentação de um módulo espiral. Canais de alimentação de um módulo espiral.

Como todo PSM, a OI também está suscetível à ocorrência dos fenômenos de polarização por concentração e *fouling*, os quais proporcionam diversos problemas operacionais, diminuindo o desempenho do processo. Estes fenômenos e a sua importância em sistemas de osmose inversa serão discutidos com maiores detalhes na próxima seção.

2.4.1 A polarização por concentração e o *fouling*

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite que ocorre durante o processo, onde há um aumento de concentração do soluto próximo à superfície da membrana. Com isso, tem-se o aumento da pressão osmótica da solução nesta região, o que diminui a força motriz e o fluxo do solvente. Este aumento na concentração de soluto também acaba favorecendo seu transporte através da membrana, contribuindo para a redução da qualidade do permeado.

Nos sistemas de OI é comum observar uma queda contínua no fluxo de permeado, indicando que outros fenômenos, além da polarização por concentração, podem estar ocorrendo. Em alguns casos, o fluxo de permeado pode ficar tão reduzido, que acaba inviabilizando a operação. Esta variação contínua do fluxo de permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações nas membranas, causadas pela presença de poluentes, ou elevada concentração destes, na corrente a ser tratada. Essas alterações, em geral, são

relacionadas à formação de incrustações na superfície da membrana, também chamadas de *fouling* (Oliveira, 2007).

Diversos tipos de *fouling* podem ocorrer em sistemas de OI como, por exemplo, inorgânico (*scaling*), coloidal, orgânico e o *biofouling*, que é causado por microrganismos. Devido ao *fouling*, o desempenho das membranas diminui, aumenta a passagem de sal por elas, o fluxo de permeado cai e tem-se um aumento na pressão transmembrana, o que aumenta os custos do processo. Visando reverter este fenômeno são feitas as limpezas químicas, ácidas ou básicas, o que acaba diminuindo o tempo de vida útil das membranas (Greenlee *et al.*, 2009).

Uma grande concentração de partículas coloidais e outros sólidos suspensos, aliada ao fenômeno da polarização por concentração, especialmente em altas pressões de operação, características dos processos de OI, pode levar à coalescência destas partículas (coagulação). Como resultado, tem-se a formação de uma camada gelificada sobre a superfície da membrana, que é, muitas vezes, difícil de ser removida e acaba por diminuir o fluxo de permeado.

Já os materiais orgânicos, podem interagir com as membranas de acordo com suas características e da sua afinidade com o material da membrana. Os compostos orgânicos adsorvidos ou depositados na superfície modificam as características superficiais da membrana, tais como hidrofobicidade e carga, podendo influenciar nas variações do fluxo permeado. Ainda, podem atuar como nutrientes para microrganismos e, com isso, proporcionar o desenvolvimento de biofilmes (Oliveira, 2007).

O biofilme é formado quando se dá o desenvolvimento e acúmulo de microrganismos sobre a superfície da membrana e espaçadores. Com a formação do biofilme, tem-se um aumento da resistência ao transporte, reduzindo o fluxo de permeado, sendo necessário maior consumo de energia pelo aumento da pressão de operação, sendo este fenômeno chamado de *biofouling*.

O *fouling* inorgânico ou *scaling* é a formação de uma camada mineral sobre a superfície da membrana devido à água de alimentação estar supersaturada por sais e compostos inorgânicos. A concentração destes compostos pouco solúveis pode exceder o seu limite de solubilidade, vindo a precipitar sobre a membrana (Lisdonk *et al.*, 2001).

Dentre estes componentes, pode-se citar: a sílica, o cálcio e magnésio (dureza) e o ferro como os principais problemas; sendo que a precipitação da sílica é influenciada pela presença dos demais (Sheikholeslami & Bright, 2002).

A sílica presente nas águas encontra-se normalmente numa faixa de concentração de 2 a 40 ppm de SiO_2.Tem uma baixa solubilidade, por volta de 120 ppm em água em pH 7 e temperatura de 25ºC. Quando este limite de solubilidade é excedido, a sílica pode vir a polimerizar e se depositar na superfície da membrana (Cob *et al.*, 2012).

Porém, mesmo dentro do limite de solubilidade, a sílica deve ser controlada, tendo em vista que na presença de outros contaminantes o seu comportamento pode ser diferenciado. Estudos têm mostrado que a precipitação de sílica é afetada pela presença de outras espécies, tais como cálcio, magnésio, alumínio, ferro e manganês, precipitando na forma de silicato, tornando-se mais viscosa e aderindo mais fortemente à superfície da membrana (Sheikholeslami & Bright, 2002).

O percentual de *fouling* pode ser calculado pela comparação entre a permeabilidade à água destilada antes (Lp_a em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) e após (Lp_b em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) os testes de filtração com membranas por meio da equação que segue (Mänttäri *et al*., 2006).

$$Fouling\ (\%) = \left(1 - \frac{Lp_b}{Lp_a}\right) x\ 100$$

Os valores Lp_b e Lp_a são obtidos a partir do coeficiente angular da reta formada pelospontos de fluxo de água destilada antes e após a passagem da solução pela membrana versus pressão transmembrana.

2.4.2 Algumas definições e termos técnicos

A seguir, serão listados alguns termos específicos utilizados na descrição do processo de osmose inversa.

A permeabilidade hidráulica (Lp) é definida como o fluxo volumétrico que passa através da membrana por diferença de pressão através desta e pela espessura da membrana. Pode ser obtida a partir do fluxo médio em diferentes pressões, sendo o fluxo através da membrana diretamente proporcional à pressão aplicada, conforme a equação:

$$J = Lp.\frac{\Delta P}{\Delta e}$$

onde,

J é o fluxo através da membrana [$L.m^{-2}.h^{-1}$];

ΔP é a diferença de pressão transmembrana [bar];

Lp é a permeabilidade hidráulica[$L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$];

Δe é a espessura da membrana [m^{-1}].

Sendo assim, pode ser obtida através do coeficiente angular de um gráfico do fluxo de permeado pela pressão de operação, podendo o fluxo também ser expresso em termos da permeância hidráulica, que é definida como a permeabilidade dividida pela espessura da membrana.

A retenção salina ou rejeição (R) é a fração de soluto na corrente de alimentação retida pela membrana. É obtida através da seguinte fórmula:

$$R = 100 * (1 - \left(\frac{Cp}{Cc}\right))$$

onde:

Cp é a condutividade elétrica do permeado [$\mu S.cm^{-1}$];

Cc é a condutividade elétrica do concentrado [$\mu S.cm^{-1}$].

Recuperação ou conversão (Y) é a razão entre a taxa de água permeada e a taxa de alimentação.

Fator de Concentração (Fc) é um parâmetro que relaciona a concentração do rejeito e a concentração da alimentação.

2.4.3 OI no tratamento de efluentes e correntes para reuso

Os PSM têm sido considerados uma tecnologia promissora para o reciclo e reuso de efluentes. A OI, em particular, remove íons e compostos orgânicos, além de possuir grande eficiência. Fornece uma água com excelente qualidade tanto para consumo humano,

irrigação, como para usos industriais (Gryselbrecht *et al.*, 2012). Com isso, vem sendo aplicada em diversos tipos de correntes e efluentes; entretanto, cabe salientar que seu desempenho depende das propriedades da água de alimentação, sendo necessário um sistema de pré-tratamento (Lee, Kwon & Moon, 2005).

A consolidação da OI na desmineralização e dessalinização de águas desencadeou o seu estudo e utilização em outras diversas aplicações. Esta tecnologia vem demonstrando bons resultados no tratamento de uma grande variedade de efluentes, como no caso das indústrias química, têxtil, papel e celulose, petroquímica, alimentícia, metalúrgica, entre outras (Santoyo *et al.*, 2003).

Kurt *et al.* (2012) estudaram o tratamento de efluentes provenientes de etapas de lavagempós tintura em uma indústria têxtil por nanofiltração e osmose inversa, com o objetivo de reutilizar esta água no mesmo processo. Foram avaliados parâmetros como remoção de cor, sais e DQO, utilizando um sistema de membrana em escala piloto. Alcançaram uma alta remoção de DQO, condutividade elétrica e cor, demonstrando a aplicabilidade destas técnicas com membranas como tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Em outro trabalho, Madaeni & Eslamifard (2010) pesquisaram a viabilidade de tratamento de águas residuais de efluentes em uma indústria petroquímica utilizando uma planta piloto de OI. Os resultados mostraram que a DQO, condutividade, sólidos totais dissolvidos, cor, turbidez, sulfatos, nitratos, dureza total, sólidos suspensos e sílica das águas residuais foram consideravelmente reduzidas e removidas usando membranas de OI, provando a eficiência da técnica de tratamento proposta.

Ioannou *et al.* (2013) investigaram a eficiência de um processo de osmose inversa no tratamento de águas residuais de uma vinícola, com elevada carga orgânica. A remoção de DQO atingiu 97%, resultando em um permeado com o nível de DQO residual menor do que 150 $mg.L^{-1}$. Além disso, removeu também outros contaminantes, como nitrogênio e fósforo, e reduziu a condutividade elétrica em 94%, mostrando bons resultados no tratamento deste tipo de efluente.

Como visto, a OI têm sido muito utilizada no tratamento de efluentes e correntes industriais. A grande maioria destas correntes para tratamento e reuso não pode ser

alimentada diretamente no sistema de osmose inversa, devido às características do processo (membranas, módulos, fenômenos limitantes, entre outros) e muitas vezes necessitam de um pré-tratamento. O tipo e as etapas do pré-tratamento podem variar de acordo com as características destas correntes; a seguir este tópico será discutido com maiores detalhes.

2.5 Pré-Tratamentos em Sistemas de OI

Os sistemas de osmose inversa estão sujeitos a diversos problemas que afetam a eficiência do processo. Pode-se dizer que o principal problema são as incrustações, que estão relacionadas com as interações entre os componentes presentes na corrente de alimentação e a membrana.

Para um sistema de OI operar de maneira correta e com menores custos, um eficaz sistema de pré-tratamento é necessário. As membranas de OI são sensíveis a vários contaminantes que podem estar presentes na corrente de alimentação, como partículas inorgânicas, material em suspensão, partículas coloidais, poluentes orgânicos e microrganismos. A função do pré-tratamento é garantir uma compatibilidade entre a membrana e a alimentação, de modo a diminuir o *fouling* e minimizar as frequências de limpeza (Gutman & Hasson, 2010). É talvez a parte mais crítica, tendo em vista que quando incorreto, pode resultar em falhas nas membranas e em incrustações irreversíveis.

Em um sistema de OI se deseja obter uma operação estável, caracterizada por um processo com baixo decaimento do fluxo de permeado e sem grande aumento na diferença de pressão através da membrana, não sendo necessária grande frequência de limpeza nas membranas. Isto pode ser alcançado com o pré-tratamento da água de alimentação, que tem como principal objetivo prevenir o *fouling* (Van der Hoek, 2000).

A qualidade da corrente de alimentação do sistema de OI é a chave para o bom funcionamento do processo, uma vez que pode ocasionar sérios problemas de desempenho se sua qualidade for ruim. Com isso, materiais indesejáveis na alimentação devem ser removidos ou reduzidos a níveis exigidos tanto para o tipo de módulo, como para o tipo de membrana envolvido no processo. Dentre os materiais que devem ser removidos estão

sólidos suspensos, matéria orgânica dissolvida, líquidos imiscíveis como óleos e graxas e sais pouco solúveis (Prihasto, Liu & Kim, 2009).

O principal problema no tratamento da água de alimentação de um sistema de OI é a necessidade de remoção quase que completa de toda a matéria particulada orgânica e inorgânica presente nesta água. A remoção destes incrustantes se dá através de diversas operações unitárias, coletivamente chamadas de pré-tratamento (Isaias, 2001).

O tipo e a quantidade de contaminantes dependem da origem da água de alimentação. A escolha do correto sistema de pré-tratamento a ser empregado vai depender do efluente a ser tratado, da sua composição e da natureza dos contaminantes presentes (Gutman & Hasson, 2010). Um correto sistema de pré-tratamento deve controlar o fluxo de cada poluente e ser projetado para receber a pior qualidade de efluente possível, de modo a suportar possíveis variações da alimentação e ainda manter a eficiência do processo (Bonnelye *et al.*, 2004).

2.5.1 Avaliação da qualidade da água de alimentação e o SDI

Como já mencionado, o desempenho dos sistemas de osmose inversa está intimamente relacionado com a presença de poluentes na água de alimentação do processo que possam vir a causar *fouling*, diminuindo a sua eficiência. Com isso, é necessária a análise da corrente a ser tratada, de modo a verificar a eficiência do tratamento e prevenir possíveis problemas e incrustações.

Parâmetros como a turbidez, concentração de sólidos suspensos e contagem de partículas são frequentemente utilizados para indicar a quantidade de particulados presentes na alimentação. Porém, não fornecem informações quanto à tendência destes de se depositarem sobre a membrana (Quevedo *et al.*, 2011).

Como já mencionado, vários tipos de *fouling* podem ocorrer nos sistemas de osmose inversa. De modo a evitar esses problemas é importante o controle da qualidade da água de alimentação do processo. Para prever a tendência ao *fouling* de uma membrana para determinada água de alimentação, utilizam-se medidas de índices de incrustação, como, por exemplo, o SDI, *Silt Density Index*, em português denominado índice de densidade de lodo (Alhadidi *et al.*, 2012).

O método compara o fluxo inicial do permeado com o fluxo após um tempo determinado, utilizando uma membrana de microfiltração. Apesar de não ser uma medida absoluta, existe uma boa correlação entre o valor de SDI e a possível ocorrência de *fouling* nas membranas.

O método consiste basicamente em controlar o tempo requerido para filtrar um volume padrão de água (500 mL) através de uma membrana de 0,45 μm, a uma pressão constante de 207 kPa (30 psig). O cálculo, segundo ASTM D 4189-95, é realizado da seguinte maneira:

$$\boldsymbol{SDI = \frac{100}{t} * \left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)}$$

onde, t_1 é o tempo inicial para recolher os 500 mL de amostra, t é o tempo decorrido entre as coletas, que pode variar entre 5, 10 e 15 minutos, e t_2 é o tempo necessário para recolher novamente o mesmo volume de amostra, depois de decorrido o tempo t.

Os valores de SDI podem variar de zero até 20, dependendo do tempo de filtração utilizado, sendo o tempo de 15 minutos o mais usual. Quanto maior o valor de SDI obtido, significa uma maior tendência desta água de alimentação a causar *fouling* nas membranas. Os valores de SDI para cada tempo encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de SDI para cada tempo.

Tempo t (min)	Intervalo de variação do SDI
5	0 – 20
10	0 – 10
15	0 – 6,67

Para um bom desempenho de um sistema de Osmose Inversa, são necessários valores de SDI_{15} menores do que 4,0 para módulos de fibra-oca e menores do que 5,0 para os módulos espirais (Isaias, 2001). No entanto, como garantia para um correto funcionamento, têm-se utilizado como limite o valor de SDI_{15} igual a 3,0 (Alcázar *et al.*, 2010), correspondendo a um valor de SDI_5 menor do que 9. Além do valor de SDI, ainda

uma turbidez menor do que 1,0 NTU é indicada. Na Tabela 2 tem-se a comparação entre o valor desejado quando utilizados 5 e 15 minutos para correntes que alimentam sistemas de OI.

Tabela 2. Valores limites de SDI para a alimentação de sistemas de OI de SDI_5 e SDI_{15}.

Tempo utilizado	**Valor limite para alimentação em sistemas de OI**
SDI 5 minutos	$\leq 9,0$
SDI 15 minutos	$\leq 3,0$

2.5.2 Principais tipos de pré-tratamentos em sistemas de OI

As técnicas de pré-tratamento para sistemas de OI podem ser relativamente simples ou complexas, o que vai depender diretamente da qualidade física, química e microbiológica da água a ser tratada. Quanto menor a qualidade da água, maior será a necessidade ou mais intensivo será o pré-tratamento (Elguera & Baez, 2005).

Pode-se dizer que, basicamente, são dois os tipos de pré-tratamentos utilizados em sistemas de OI: o tratamento convencional, o qual inclui etapas como desinfecção, coagulação, floculação, sedimentação e processos de filtração; e o tratamento específico, o qual inclui técnicas de filtração com membranas, como a microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF) (Quevedo *et al.*, 2012). Ainda, outras técnicas de tratamento avançadas, como sorção e troca-iônica, também podem ser empregadas unicamente, ou em conjunto com outros sistemas, para tratamentos mais específicos ou que exijam maior eficiência de remoção de contaminantes.

A MF e a UF vêm sendo estudadas e utilizadas recentemente, pois, na maioria dos casos, resultam numa maior remoção de contaminantes como bactérias e outras partículas, em comparação com o tratamento convencional. Entretanto, muitos sistemas de OI operam normalmente com o pré-tratamento convencional, o que mostra que nem sempre se justifica o uso das membranas (Quevedo *et al.*, 2011).

O pré-tratamento consiste num conjunto de diversas etapas de remoção de contaminantes e depende do tipo de efluente a ser tratado. Cada técnica tem uma função

específica e a sua utilização ou não, depende do que necessita ser removido. Diversos estudos vêm sendo feitos, combinando e comparando diversas técnicas, porém a maioria na área de dessalinização de águas.

Abdessemed & Nezzal (2002) estudaram o tratamento de um efluente para reuso, contendo matéria orgânica, pelas técnicas de coagulação, adsorção com carvão ativado e UF. Gabelich *et al.* (2003) compararam três tipos de pré-tratamento para a OI: MF; tratamento convencional, composto por etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração; e tratamento convencional com ozonização e biofiltração. Na mesma linha de pesquisa, Shon, Vigneswaran & Chon (2008) estudaram a MF, UF, coagulação com cloreto férrico e adsorção com carvão ativado como pré-tratamentos para um sistema de dessalinização da água do mar com OI.

Especificamente sobre a purga, alguns trabalhos foram encontrados buscando a sua reutilização, utilizando técnicas com membranas, cada um com um diferente pré-tratamento.

Altman *et al.* (2012) estudaram o reaproveitamento da purga de uma torre de resfriamento utilizando nanofiltração, tendo como pré-tratamentos um filtro de areia, carvão ativado granular e filtros cartucho, objetivando reutilizar a corrente tratada como água de reposição da torre.

Zhang *et al.* (2008) utilizaram ultrafiltração como pré-tratamento para um sistema de osmose inversa também com o intuito de reutilizar a água da purga. Ultrafiltração também foi estudada por Wang *et al.* (2006) em comparação com a microfiltração, utilizando juntamente filtros de areia, como etapas anteriores a OI no tratamento do efluente de uma torre de resfriamento.

Tratamentos convencionais como coagulação também são estudados como, por exemplo, o trabalho de Wang *et al.* (2008), onde avaliaram a coagulação como pré-tratamento de um sistema de destilação com membranas para reutilização da corrente de purga, onde observaram uma melhora no fluxo de permeado ao utilizar o coagulante.

Entre os pré-tratamentos mais utilizados destacam-se o processo de coagulação/floculação, o uso de filtros de areia por gravidade e o processo de sorção com carvão ativado. Estes três processos estão brevemente apresentados a seguir.

Coagulação/Floculação

Os processos de coagulação e floculação são utilizados com a finalidade de remover partículas coloidais, ou seja, sólidos em suspensão e/ou dissolvido, que possam vir a precipitar sobre a superfície da membrana. O coagulante age neutralizando a carga das partículas, anulando as forças de repulsão entre elas, o que resulta na posterior formação de coágulos. O agente floculante vai então promover a aglomeração destes coágulos e a formação dos flocos, facilitando a sedimentação.

Para uma boa eficiência do sistema de coagulação, a mistura dos agentes químicos adicionados ao meio líquido deve ser efetiva, ou seja, os agentes químicos devem ser rapidamente dispersos ao longo de todo o volume do tanque de coagulação. Esta etapa promove a imediata difusão dos reagentes, sendo responsável pela quebra da barreira energética repulsiva entre os reagentes e partículas e entre as partículas entre si, promovendo a formação dos coágulos que afetam diretamente a cinética do processo posterior de floculação (Schneider, 1991).

A floculação é o mecanismo de transporte das partículas permitindo o contato e o crescimento dos sólidos agregados por meio da adição de agentes floculantes que promovem a formação de aglomerados maiores, aumentando a eficiência do processo de separação. Nesta etapa, a agitação do meio deve ser de forma suave, suficiente apenas para forçar a aproximação e aglomeração dos coágulos, não sendo capaz de promover o choque entre eles, de forma a não desfazer os flocos já formados (Cassini, 2008).

Dentre os agentes coagulantes mais utilizados estão os sais de alumínio e ferro, como, por exemplo, o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, sendo, o último, um dos mais aplicados (Edzwald & Haarhoff, 2011). Os polímeros floculantes utilizados no tratamento de efluentes são macromoléculas que possuem diversos grupos carregados, classificados como: catiônicos, aniônicos e não iônicos, dependendo da carga residual do polímero em solução.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos compostos poliméricos de ferro e alumínio, constituindo um novo tipo de coagulante amplamente utilizado nos países do primeiro mundo, conhecidos como polímeros inorgânicos, como é o caso do Policloreto de Alumínio (PAC) (Silva, 2005).

A utilização da coagulação tanto no tratamento convencional, como em combinação com outros processos, aumenta a qualidade da água tratada obtida. Além de melhorar o filtrado, quando utilizada juntamente com processos de separação com membranas, como a MF e a UF, ajuda na redução do *fouling*, aumentando o desempenho e a estabilidade do sistema (Prihasto, Liu & Kim, 2009).

Ma, Zhao & Wang (2007) estudaram a remoção de contaminantes como o ferro, a sílica e microrganismos, combinando a coagulação com a UF. O estudo mostrou que utilizando um coagulante previamente à UF, obteve-se um aumento na remoção de algas e microrganismos, superior a 98%. Ainda, a turbidez ficou menor do que 0,5 NTU, a concentração de ferro não passou de 0,2 $mg.L^{-1}$ e a de sílica não excedeu 0,1 $mg.L^{-1}$.

Filtros de Areia

Com o objetivo de reter sólidos suspensos presentes na corrente de alimentação é utilizada a filtração convencional com filtros de areia por gravidade (Hafsi *et al.*, 2004). Na filtração convencional, utilizando filtros de areia e cartucho, a corrente a ser tratada atravessa perpendicularmente um meio filtrante, criando apenas uma corrente de saída conhecida como filtrado e os sólidos ficam retidos no seu interior.

Os sistemas dos filtros de areia podem ser de uma ou múltiplas camadas de areia ou outros materiais como, por exemplo, o antracito e cascalhos, de diversas granulometrias, de acordo com a finalidade e o tamanho dos sólidos a serem removidos.

Devido à sua simplicidade, baixo consumo de energia, e relativamente baixos custos operacionais, a filtração por filtros de areia, com base em filtração por gravidade granular, é um dos pré-tratamentos mais utilizados em plantas de dessalinização por OI de grande escala (Zeev *et al.*, 2012).

Normalmente, os filtros são uma etapa posterior aos processos de coagulação/floculação, de modo a remover os particulados remanescentes após a etapa de

sedimentação. Ainda, o tratamento físico-químico melhora a eficiência dos filtros, pois remove os sólidos grosseiros, permitindo um maior intervalo entre as limpezas.

Conforme os sólidos vão sendo retidos na superfície do filtro, é formada uma torta, a qual também acaba agindo como meio filtrante, melhorando a qualidade da corrente filtrada. Porém, ao longo do processo vai diminuindo o fluxo, sendo necessárias limpezas para remoção da camada retida. A técnica comumente aplicada para a limpeza dos filtros de areia é a retro lavagem, na qual o sentido da filtração é invertido, de modo a remover o material da superfície do meio filtrante (Zeev *et al.*, 2012).

Carvão Ativado

O carvão ativado é um dos sorventes mais utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos, para remoção tanto de poluentes orgânicos como inorgânicos. Vários materiais carbonáceos podem ser utilizados para a produção de carvão ativado, tais como: linhita, madeira, cascas e caroços de frutos, turfa, lignina, coque de petróleo e polímeros sintéticos. Possui grande área superficial, entre 500 e 1500 $m^2.g^{-1}$ e é encontrado comercialmente nas formas de pó (CAP) e granular (CAG) (Çeçen & Aktas, 2011). A seleção do tipo do carvão a ser utilizado envolve considerações como o processo, as características da corrente a ser tratada, a possibilidade de regeneração, temperatura de operação e custos.

A forma em pó no tratamento de efluentes pode ser tanto adicionada em lodos ativados, como posto em contato diretamente com o efluente em uma unidade separada. Também pode agir como um agente coagulante de partículas coloidais. Com isso, sua regeneração se torna difícil, pois estas partículas e lodos coloidais devem ser separados antes da regeneração.

O carvão granular tem aplicação para o tratamento tanto de correntes líquidas como gasosas. É um sorvente eficaz para remoção de uma vasta variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso, ou em correntes gasosas. Vem sendo amplamente utilizado para o tratamento de águas residuais, tendo em vista sua grande área

superficial, estrutura porosa bem desenvolvida e um amplo espectro de grupos funcionais de superfície (Zanella, 2012).

No tratamento de efluentes industriais a adsorção com carvão ativado é comumente aplicada quando se deseja alcançar as restrições e limites de detecção de poluentes para o correto descarte das correntes, de acordo com a legislação. O carvão pode ser utilizado como um processo unitário de separação, podendo vir após uma etapa de tratamento físico-químico, como coagulação/floculação, filtração ou até mesmo flotação. Também, poderia ser utilizado antes do tratamento biológico para remoção de compostos tóxicos que poderiam vir a prejudicar o desenvolvimento dos microrganismos. Entretanto, o procedimento mais adotado é a aplicação do CA como um tratamento terciário ou avançado, após a etapa biológica, para remoção de compostos orgânicos persistentes (Çeçen & Aktas, 2011).

Os carvões ativados (CA) são excelentes adsorventes para inúmeros poluentes. As aplicações industriais envolvem a remoção de cor, cheiro, sabor e outros compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis tanto de água potável como de efluentes e correntes de reuso (Mezohegyi *et al.*, 2012).

Atualmente tem sido bastante utilizado como pré-tratamento, isoladamente ou em combinação com outros processos de pré-tratamento, seja na forma granular (CAG) como pulverizada (CAP) e vem sendo considerado como um meio para reduzir o *fouling* nos processos com membranas, como na ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Reznik, Katz & Dosoretz, 2008).

2.6 Considerações Finais Sobre a Revisão Bibliográfica

Tendo em vista o exposto verifica-se que é cada vez mais necessária a busca pela minimização do uso de água nos processos industriais e atualmente vêm aumentando o número de estudos e pesquisas sobre o reciclo e reutilização de efluentes.

A OI é uma tecnologia consolidada para o processo de desmineralização de águas.Um dos problemas que advêm desta tecnologia é a geração de módulos de

membranas descartados, sendo que o estudo de reaproveitamento destes módulos ainda encontra-se incipiente considerando os trabalhos da literatura.

Uma alternativa que vem sendo estudada é a utilização destes módulos para reaproveitamento das correntes descartadas no processo gerando uma corrente de melhor qualidade. No entanto, devido à configuração dos módulos, que apresentam canais de escoamento muito estreitos, e aos problemas do *fouling*, a qualidade da corrente de alimentação deve ser elevada.

Para o tratamento e/ou reuso de correntes onde se deseja remover contaminantes de baixa massa molar utilizando a OI, seja com membranas novas ou reaproveitadas, é necessário o estudo detalhado de um pré-tratamento, de modo a avaliar a melhor combinação de técnicas a serem aplicadas, para que a membrana e o módulo desempenhem apenas a função para a qual foram projetados.

Os estudos de pré-tratamento apresentados na literatura estão direcionados, na sua grande maioria, para sistemas de OI com membranas novas. Estudos que tratam de uma avaliação de diferentes sistemas de pré-tratamentos para reuso de correntes utilizando membranas são escassos. Com tal estudo, seria possível investigar vários cenários de operação e identificar aqueles que minimizam o desenvolvimento de *fouling* em sistemas de OI. Em termos práticos, tal abordagem apresenta aplicação direta na avaliação do pré-tratamento de correntes de reuso para sistemas de filtração com membranas.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada para a realização do trabalho, onde serão descritos os materiais e os métodos de análises utilizados, assim como o detalhamento dos procedimentos experimentais realizados para atingir os objetivos propostos nesta pesquisa.

3.1 Materiais

3.1.1 Efluente

O efluente a ser estudado é a água de purga da torre de resfriamento de uma empresa do polo petroquímico. Cada amostra recebida foi de 60 litros, coletadas e armazenadas em bombonas de 20 litros, sendo estas mantidas sempre sob refrigeração, até a sua utilização.

As coletas foram feitas pela própria empresa e, sempre ao chegar o efluente, foram feitas as análises para avaliação dos principais poluentes: condutividade elétrica, turbidez, pH, DQO, dureza total e sílica. O resultado destas análises para cada amostra recebida está apresentado no Capítulo de Resultados e Discussão. A quantidade de amostras e as datas de recebimento podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3. Amostras de efluente e datas das coletas.

Amostra	Data da Coleta
1	05/12/2012
2	15/03/2013
3	07/05/2013
4	19/06/2013

3.1.2 Reagentes

Para os ensaios de coagulação/floculação foram testados quatro diferentes coagulantes: cloreto férrico, sulfato de alumínio e dois poli-cloretos de alumínio cedidos pela empresa Guaíba Química, denominados G-Floc 1001 e G-Floc2000. Fez-se para cada coagulante, soluções de 1000 ppm, com a exceção do cloreto férrico, para o qual foi calculada uma solução de 1000 ppm de Fe.

O floculante utilizado foi o polieletrólito aniônico Mafloc 2880-A (Masterquímica), sendo preparada uma solução de 250 ppm. Para cada experimento era feita nova solução, sendo que o aconselhado é utilizá-la de 2 a 5 dias após o preparo.

Soluções de NaOH e HCl foram utilizadas para ajustes de pH e água destilada para o preparo de todas as soluções.

3.1.3 Sólido Sorvente

O sólido sorvente utilizado foi o carvão ativado granular comercial, com granulometria de 1 a 2 mm, da marca Synth, apresentando uma massa específica de 1,138 $g.cm^{-3}$ e área superficial de 26,31 $m^2.g^{-1}$ (Zanella, 2012).

Antes da sua utilização, fez-se uma lavagem com água destilada e deionizada para remoção do pó e particulados mais finos, foi seco em estufa por aproximadamente 24 horas a 100 – 105°C e armazenado novamente na própria embalagem até o seu uso.

3.1.4 Membranas

As membranas que serão utilizadas neste trabalho foram descartadas de um processo de desmineralização de águas e são armazenadas no pátio da empresa sem cuidados especiais. Uma fotografia da disposição de módulos descartados está apresentada na Figura 6. Vale ressaltar que estes módulos são colocados ao ar livre e próximos a outros rejeitos, possibilitando a sua contaminação. As membranas testadas neste estudo foram armazenadas apenas em água, sem os devidos cuidados de preservação, como a dosagem de produtos químicos, entre outros.

Figura 6. Fotografia da disposição das membranas de OI descartadas no pátio da empresa.
Fonte: Kraemer (2009).

São diversos módulos espirais de osmose inversa, sendo que a maioria encontra-se estocado sem nenhum cuidado ou técnica de conservação específica, gerando um grande volume de resíduo industrial, o qual acaba simplesmente sendo descartado.

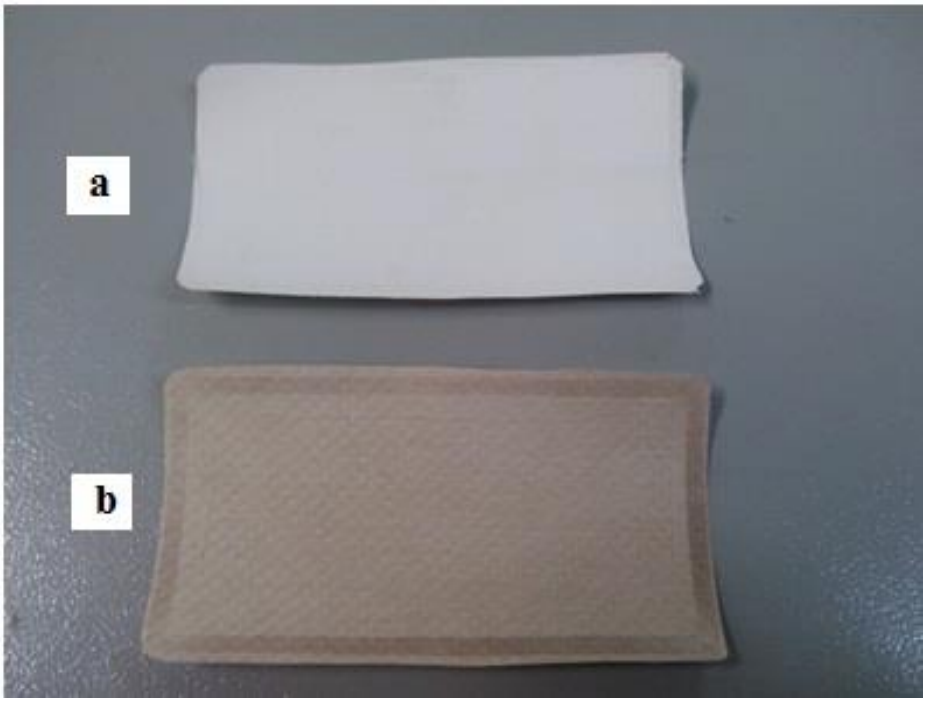

Figura 7. Fotografia do aspecto de uma membrana de OI nova (a) e de uma previamente utilizada na indústria (b).

A Figura 7 mostra o aspecto da membrana utilizada em comparação a uma membrana nova. Os dados fornecidos pelo fabricante, referente às membranas, estão apresentados na Tabela 4, sendo importante salientar que estes são dados referentes às membranas novas, podendo as membranas utilizadas, apresentarem algumas características diferentes das relacionadas, principalmente no que diz respeito à permeabilidade e à retenção.

Tabela 4. Dados fornecidos pelo fabricante referentes às membranas de OI novas.

Dados das Membranas	
Modelo	8040 – ACM1 – TSA - Trisep
Material	Membrana Composta de Poliamida Aromática
Configuração	Módulo espiral, envolto em fibra de vidro
Área (m^2)	33,4
Máxima vazão de alimentação ($m^3.h^{-1}$)	18,0
Faixa de pH da alimentação	4 - 11
Faixa de temperatura de operação recomendada (°C)	2 - 45
Faixa de pressão recomendada (bar)	7 - 21
Máximo valor de pressão suportado (bar)	41
Máximo SDI (15 minutos)	5,0
Máxima turbidez (NTU)	1,0
Média de rejeição (% NaCl)	> 99,5

3.1.5 Equipamentos

Teste de jarros

O equipamento Jar Test, marca Alfa Tecnoquímica, modelo JL2001, foi utilizado tanto para os ensaios de coagulação/floculação, como também para o preparo do efluente tratado com carvão ativado, quando necessário o tratamento em grande quantidade, para realização de testes de filtração com a membrana de OI.

Filtro de Areia

O filtro de areia utilizado foi construído no laboratório, em um tubo cilíndrico de vidro, para melhor visualização do processo. É composto de cinco camadas, utilizando areia fina e areia grossa comercial como meios filtrantes, e cascalhos em três diferentes tamanhos para o suporte, como se pode observar na Figura 8. As camadas foram colocadas uma a uma, da maior granulometria para a menor, seguindo a mesma proporção dentro do recipiente. Após, foi feita uma retro lavagem com água destilada, para limpeza e melhor acomodação das camadas.

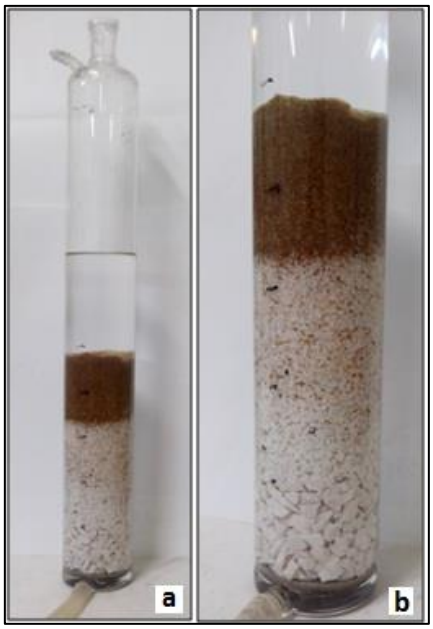

Figura 8. Imagem do filtro de areia montado (a) e ampliação da zona dedivisão das camadas (b).

Agitador de Wagner

Para os estudos com o carvão ativado, utilizou-se o Agitador de Wagner da marca Marconi, Figura 9, sempre na mesma velocidade de agitação, equivalente a uma rotação de 28 rpm. O equipamento comporta até 8 frascos Schott, com diâmetro máximo de 105 mm, e encontra-se no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP).

Figura 9. Fotografia do agitador de Wagner utilizado nos ensaios de sorção.

Sistema de Osmose Inversa

Nos ensaios de filtração com as membranas foi utilizado o sistema de osmose inversa já existente no LASEM (Laboratório de Processos de Separação com Membranas). O sistema, demonstrado na Figura 10, conta com um tanque de alimentação de 2 L encamisado (1), um medidor de temperatura (2), dois manômetros para as medidas de pressão (3), o módulo para membranaplana (4), válvulas para controle da vazão de concentrado e recirculado (5), e ainda uma bomba centrífuga e um banho termostático.

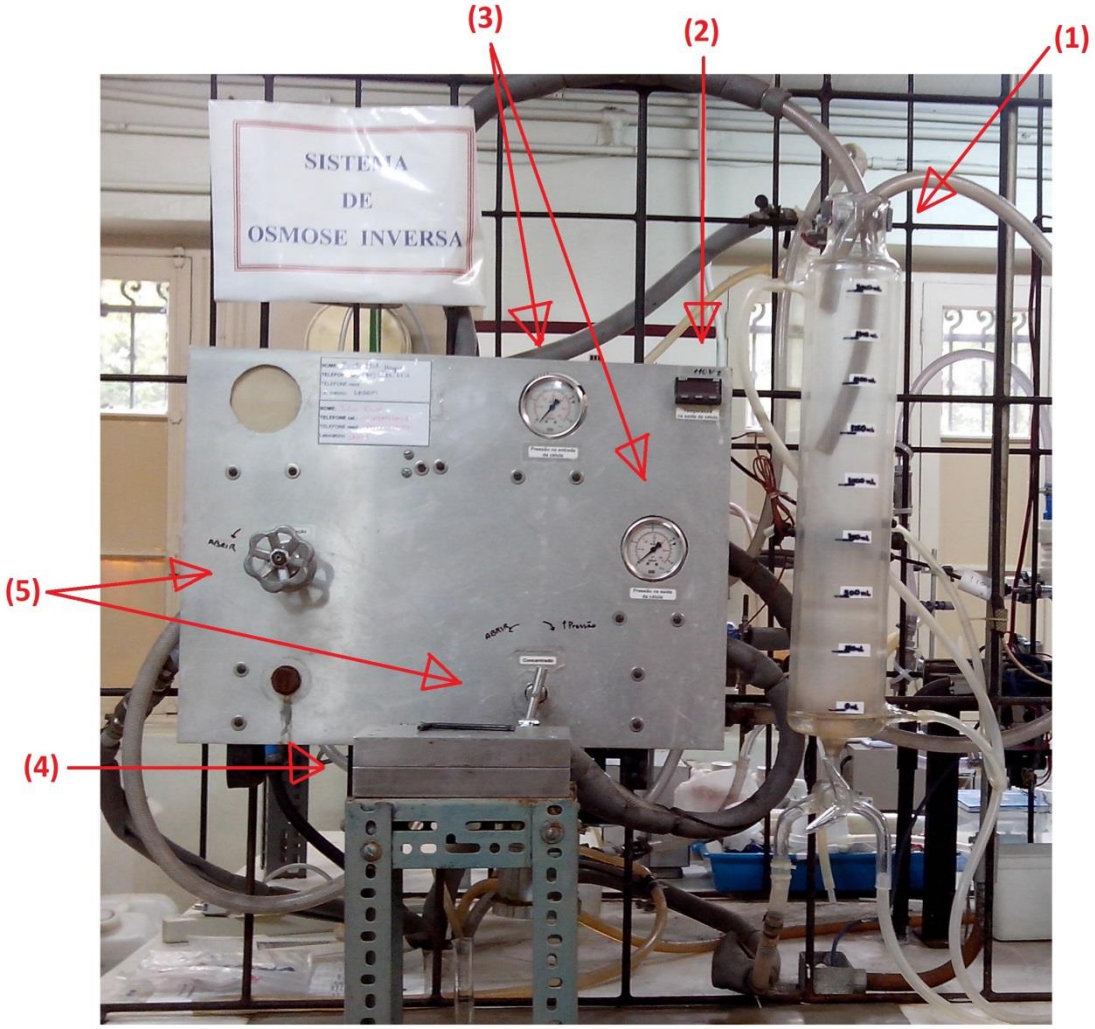

Figura 10. Fotografia do sistema de Osmose Inversa.

3.2 Métodos

3.2.1 Métodos de análise do efluente bruto e tratado

Para avaliação das características dos efluentes bruto e tratado, determinação da eficiência do tratamento proposto e tendência ao *fouling*, foram avaliados os seguintes parâmetros: turbidez, pH, condutividade elétrica, dureza total, sílica, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e SDI (*Silt Density Index*).

SDI

Foram feitas análises de SDI para o efluente bruto e após os pré-tratamentos aplicados, de modo a avaliar a sua eficiência. Para medida do índice de densidade de lodo, foi necessária uma adaptação do equipamento, conforme apresentado na Figura 11.

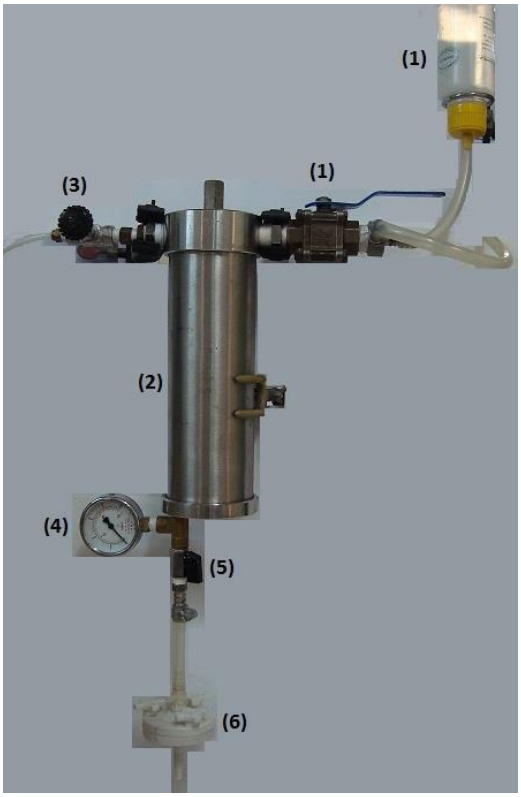

Figura 11. Equipamento adaptado para medição do SDI.

O equipamento possui um compartimento e válvula para alimentação do sistema (1), um cilindro com capacidade de 1,350 L (2), válvula para ajuste da pressão (3), a qual é realizada com um gás inerte (nitrogênio), um manômetro instalado na saída do cilindro (4), uma válvula para saída do efluente (5) e o suporte para a membrana (6).

Utilizou-se água filtrada padrão para as medidas de SDI, de modo a garantir a limpeza e o bom funcionamento do equipamento. A água padrão deveria gerar um valor de SDI baixo, não demonstrando tendência ao *fouling*. Sendo assim, antes de cada análise com os efluentes, eram feitas medidas com a água padrão até obter um valor de SDI abaixo de 1,0.

Modo de operação do sistema de SDI

1) Com a válvula de alimentação aberta, a válvula de saída fechada e a mangueira de gás desconectada, coloca-se 1,350 L do efluente no cilindro.
2) Abre-se a válvula de saída e deixa-se passar um pouco do efluente.
3) Fecham-se as válvulas de alimentação e saída, conecta-se a mangueira do gás e abre-se a válvula do cilindro de N_2 ajustando para a pressão de 2,0 bar.
4) Abre-se a válvula de saída e mede-se o tempo para recolher 500 mL de efluente.
5) Deixa-se passar efluente durante 5 minutos.
6) Pode ser necessário parar o tempo e adicionar mais efluente no sistema. Caso isso aconteça, fecha-se a válvula de saída e interrompe-se a contagem. Fecha-se a válvula do gás e abre-se lentamente a válvula de alimentação para saída da pressão, seguindo os passos iniciais novamente.
7) Após os 5 minutos, mede-se novamente o tempo para recolher outros 500 mL de efluente.

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para as membranas utilizadas nos testes de SDI

Após as medidas de SDI para o efluente bruto, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) nas membranas utilizadas, com o objetivo de identificar os elementos presentes no efluente que poderiam vir a prejudicar o desempenho da osmose inversa.

Para efeitos de comparação, foram realizadas análises de MEV e EDS para as membranas utilizadas nos testes de SDI após serem realizados os pré-tratamentos no efluente bruto.

Estas análises foram realizadas no Laboratório 701a, parte integrante do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS, com os seguintes equipamentos: microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000 e equipamento para espectroscopia por energia dispersiva de raio-X da marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000.

Para as análises as amostras foram previamente secas à temperatura ambiente, recortadas e coladas sobre o suportecom fita de carbono.

Turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas em turbidímetro da marca Policontrol, modelo AP2000, sendo sempre previamente calibrado.

pH e Condutividade Elétrica

O pH foi medido utilizando o medidor de pH marca IONLAB, modelo PHB500 e para condutividade elétrica o equipamento foi o condutivímetro da Digimed, modelo DM31, sendo calibrados sempre antesdo seu uso com os padrões adequados.

Sílica

Para análise de sílica foi utilizado o kit da Merck, Spectroquant® Si-1.14794.0001 e Espectrofotômetro Shimadzu® Modelo UV-Visível 1800, no comprimento de onda 815 nm.

DQO

Para avaliação da DQO, utilizou-se o método de refluxo fechado e colorimétrico, segundo o Standard Methods (método nº 5220 D), utilizando um comprimento de onda igual a 420 nm.

Dureza Total

A dureza foi medida através de método titulométrico, segundo o Standard Methods (método nº 2340 C).

3.2.2 Ensaios de coagulação/floculação

Para os testes de coagulação foi utilizado o equipamento Jar Test e quatro diferentes coagulantes foram testados: cloreto férrico, sulfato de alumínio e dois coagulantes da linha de policloretos de alumínio, G-Floc 1001 e G-Floc 2000.

No total, foram quatro amostras de efluente fornecidas pela empresa. Com a primeira, foi feita uma varredura com os quatro coagulantes, de modo a encontrar a melhor faixa de dosagem para cada reagente. A análise foi apenas visual, observando os melhores clarificados.

Com a segunda amostra foram então determinadas as melhores dosagens de coagulantes, não só pela análise visual, mas também através de medidas de turbidez do clarificado. Com os melhores resultados foram realizados os estudos juntamente com o floculante.

O floculante utilizado foi o Mafloc 2880-A, um polieletrólito aniônico. A determinação da melhor dosagem foi também através de análise visual e medidas de turbidez do clarificado. Para os testes com o floculante, foi utilizado um agitador magnético ao invés do Jar Test, e feitas as dosagens uma a uma, por necessitar também de ajustes de pH. As concentrações de coagulantes testadas variaram de 30 a 500 ppm, dependendo do coagulante e as de floculante foram de 0,2 a 1,0 ppm.

Após a determinação da melhor condição entre os reagentes, os testes foram realizados novamente para as duas últimas amostras recebidas. Também foram realizadas análises de sílica, dureza, DQO, SDI e condutividade elétrica.

3.2.3 Ensaios com filtro de areia

Primeiramente foi realizado um ensaio preliminar avaliando a eficiência do filtro como etapa única de tratamento, passando diretamente o efluente bruto. Após, foi proposto

como etapa posterior à coagulação/floculação. Amostras antes e após a passagem do efluente pelo filtro eram recolhidas para análises a fim de verificar a eficiência de remoção de contaminantes.

3.2.4 Ensaios de sorção com carvão ativado

Os testes foram realizados em Agitador de Wagner e avaliou-se o pH ótimo de sorção, o tempo de residência e a concentração de sólido sorvente. Para análise da eficiência da técnica na redução de contaminantes foi utilizado o parâmetro DQO, tendo em vista que o carvão foi utilizado com o intuito de remover a matéria orgânica presente.

Fez-se, primeiro, um estudo inicial com o efluente bruto e após, um novo estudo, mais restrito, já com o efluente previamente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia, para também avaliar a eficiência do carvão ativado como etapa final de tratamento.

Ensaios com o efluente bruto

Estes testes foram realizados com a 3ª amostra de efluente recebida, sendo que cada ensaio foi feito em duplicata.

Avaliação da quantidade de carvão ativado

Primeiramente foi avaliada a variação da quantidade de sólidosorvente, mantendo o pH original do efluente. As dosagens utilizadas foram de 1; 1,5; 2; 3; 4 e 5 gramas para 200 mL de efluente e o tempo de residência especificado foi de 40 minutos.

Após cada ensaio as amostras eram filtradas e submetidas aos testes de turbidez e de DQO para avaliação da eficiência do tratamento.

Avaliação do pH

Além das análises com as características do efluente bruto, também foi estudada a variação do pH. Para isto, 5 amostras do efluente foram colocadas em frascosSchott, ajustadas para pH 2, 4, 6, 8 e 10 utilizando soluções 0,1 M de NaOH e HCl e, em cada uma, adicionou-se uma quantidade média de 3 g de sólido sorvente. Os frascos foram colocados no Agitador de Wagner e agitados por 40 min. As amostras foram então filtradas e analisadas.

Avaliação do tempo de residência

Avaliou-se também o tempo de residência para o tratamento do efluente. As amostras foram preparadas e ajustadas para o melhor pH estabelecido nos ensaios anteriores e os tempos de 30, 40, 50 e 60 minutos foram testados. Após, as amostras foram filtradas e as mesmas análises realizadas.

Ensaios com o efluente tratado com coagulação/floculação e filtro de areia

Nestes ensaios foi utilizada a 4ª amostra de efluente e foram estudadas as combinações entre as quantidades de carvão adicionadas, 2 e 3 gramas, e o pH, 4, 6 ou o do próprio efluente, após o tratamento de coagulação e filtro de areia. Primeiramente foi preparada uma grande quantidade de efluente tratado. Foram então colocados 200 mL de amostras em frascos Schott, ajustados os pHs, adicionado o carvão e levados para agitação por 40 minutos. Após, as amostras também foram filtradas e analisadas.

3.2.5 Experimentos com as membranas descartadas

Caracterização das membranas

Para cada experimento realizado um diferente pedaço de membrana foi utilizado, de modo a evitar que alguma incrustação viesse a prejudicar o teste seguinte. Primeiramente foram avaliados a permeabilidade hidráulica e a retenção salina, para então iniciar o experimento com o efluente tratado.

As medidas de permeabilidade hidráulica foram realizadas com água destilada, variando-se a pressão de 9,0 até 5,0 bar. Para cada pressão, após 15 minutos, tempo necessário para estabilização da pressão, foram feitas três medidas consecutivas do tempo necessário para recolher 10 mL de permeado.

Para os testes de retenção salina, soluções de 1750 ppm de NaCl em água destilada eram preparadase alimentadas no sistema de OI. Após 15 minutos de operação, tempo necessário para a estabilização do sistema, media-se a condutividade elétrica do permeado e do concentrado, na pressão de operação determinada para o experimento.

Foram avaliadas a permeabilidade hidráulica e a retenção salina em todas as membranas utilizadas, antes e após os experimentos com o efluente, para avaliação do seu comportamento e possível ocorrência de *fouling*.

Testes com o efluente

Para os experimentos de OI, foram utilizadas as duas últimas amostras de efluente recebidas. Foi testado o comportamento das membranas passando tanto o efluente bruto, como após as diferentes combinações de etapas de pré-tratamentos propostas, como demonstrado na Figura 12. Todos os experimentos foram conduzidos por 8 horas, numa pressão de 8,0 bar, coletando-se amostras e medindo-se o fluxo de permeado de hora em hora.

Como é possível observar na Figura 12, após as etapas de pré-tratamento com coagulação/floculação e carvão ativado, foi feita uma filtração com papel filtro, assim como para o efluente bruto. Este procedimento foi realizado com o intuito de evitar incrustações no sistema, e também remover sólidos grosseiros em suspensão, que são indesejáveis na OI. O sistema presente no laboratório possuía uma entrada para filtro cartucho, porém optou-se por não utilizá-lo, pois necessitaria maior quantidade de efluente para cada experimento realizado. O papel filtro utilizado foi qualitativo, com gramatura igual a 80 $g.m^{-2}$.

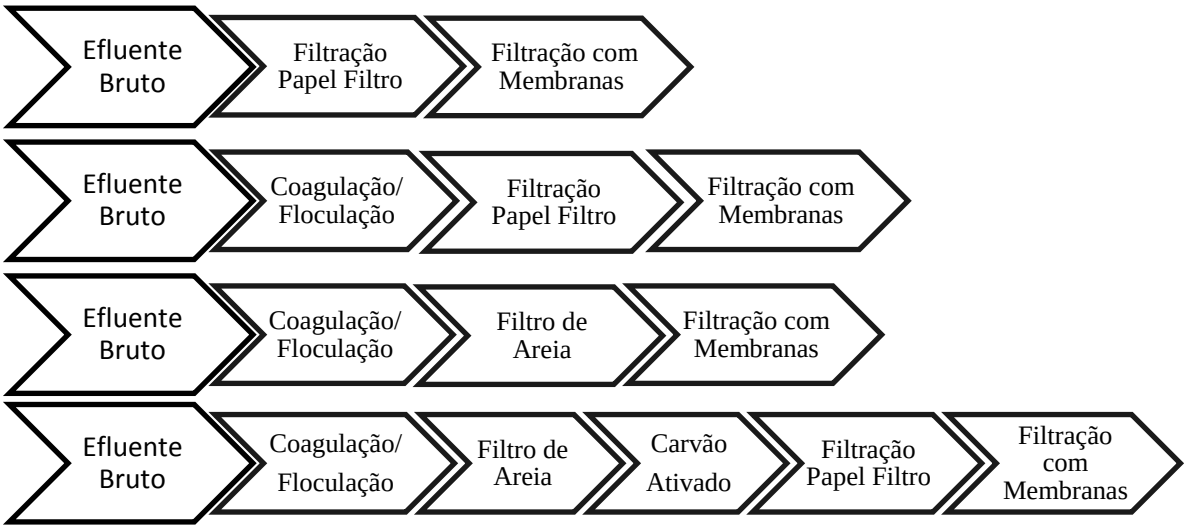

Figura 12. Fluxograma das etapas de pré-tratamento para cada experimento de filtração com as membranas de OI descartadas.

A pressão de 8,0 bar foi escolhida após um ensaio de variação do fluxo de permeado com a pressão, de 5,0 a 9,0 bar, onde verificou-se que por limitações de equipamento, não seria possível controlar corretamente o sistema em pressões acima de 8,0 bar. Ainda, em estudo previamente realizado por Rosa (2012) em uma planta piloto, a pressão utilizada foi de 9,0 bar. Com isso, optou-se pela pressão mais alta alcançada no equipamento, que fosse próxima da utilizada no trabalho anterior, para fins de comparação.

Ainda, análises de turbidez, DQO, sílica e dureza, da alimentação, do concentrado final e dos permeados, também foram feitas de modo a avaliar a eficiência da Osmose Inversa no tratamento do efluente em questão.

Uma possível reutilização da corrente tratada seria como água de reposição da torre de resfriamento, portanto fez-se a comparação entre os resultados obtidos para o efluente tratado e a água clarificada, a qual é atualmente utilizada na indústria.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para cada pré-tratamento proposto além dos testes e análises realizados com as membranas descartadas de OI, estruturados em seis seções. Primeiramente, são apresentados os resultados de caracterização para cada amostra de efluente recebida; em seguida, cada pré-tratamento é analisado separadamente. A seção cinco descreve os resultados para os experimentos de filtração com as membranas de OI. Por fim, a seção seis apresenta os testes de SDI e as análises das membranas de microfiltração utilizadas, com o intuito de avaliar os contaminantes presentes, possíveis causadores de *fouling*.

4.1 Caracterização Inicial do Efluente

Cada amostra de efluente foi caracterizada de acordo com os parâmetros que foram estabelecidos para serem analisados antes e após cada tratamento, de modo a verificar a eficiência de cada um. As análises iniciais para cada amostra recebida estão descritas na Tabela 5. Cabe salientar que para as duas primeiras amostras não foram realizadas todas as análises, pois as curvas de calibração e os métodos ainda estavam sendo ajustados.

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que as amostras recebidas apresentam características dentro de uma faixa estreita de variação, o que é bom não só para posterior comparação dos resultados, mas também para a aplicação do tratamento proposto na indústria.

Tabela 5. Caracterização inicial de cada amostra de efluente recebida.

Parâmetros	1ª Amostra (05/12/2012)	2ª Amostra (15/03/2013)	3ª Amostra (07/05/2013)	4ª Amostra (26/06/2013)	Média
pH	8,1	8,5	8,5	8,5	8,4 ± 0,2
Turbidez (NTU)	12	7	12,2	7	9,55 ± 2,95
Condutividade elétrica (µS/cm)	1550	1634	1632	1510	1581,1 ± 61,7
SDI – 5 min (0-20)	15,5	16,2	16,3	16	16 ± 0,36
Dureza Total (mg $CaCO_3$/L)	-	426,6	493	456,3	458,6 ± 33,26
Sílica (mg SiO_2/L)	-	85	110	97,1	97,4 ± 12,5
DQO (mg O_2/L)	-	-	76	82	79 ± 4,2

Nesta análise inicial do efluente, observa-se a grande concentração de sílica presente, o valor relativamente alto de turbidez, não indicado para alimentação em sistemas de osmose inversa, e ainda o alto valor de dureza da água. Sabe-se que estes fatores apresentam grandes problemas para os processos de OI, devido à formação de incrustações que podem vir a prejudicar o desempenho do sistema. Este fato é comprovado na análise de SDI_5 realizada, na qual se obteve um valor maior do que o indicado ($SDI_5 > 9$), indicando grande tendência ao *fouling.*

O valor de SDI indicado na literatura, para correntes de alimentação de sistemas de OI que utilizam módulos espirais, deve ser menor do que 3,0; este valor é obtido quando para análise utilizando um tempo de 15 min. Porém, seria necessária uma grande quantidade de efluente apenas para realização desta técnica, desta forma, optou-se por analisar o SDI em 5 minutos.

Adicionalmente, mesmo para membranas descartadas, que apresentam retenções menores que as novas, as exigências quanto a qualidade da corrente de alimentação são

devido principalmente à espessura dos canais de alimentação dos módulos espiral; esta espessura é menor do que 1,0 mm, a qual pode propiciar a formação de uma camada limite de concentração para as substâncias que são retidas pela membrana, neste caso sílica, sais que causam a dureza e a matéria orgânica ocasionando a formação de um lodo coloidal. Este fato justifica a necessidade de pré-tratamento e limita as aplicações para o reuso dos módulos de membranas de OI.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para cada etapa de pré-tratamento realizada. Para melhor entendimento dos resultados obtidos, na Figura 13 estão esquematizados os experimentos realizados com cada amostra de efluente recebida.

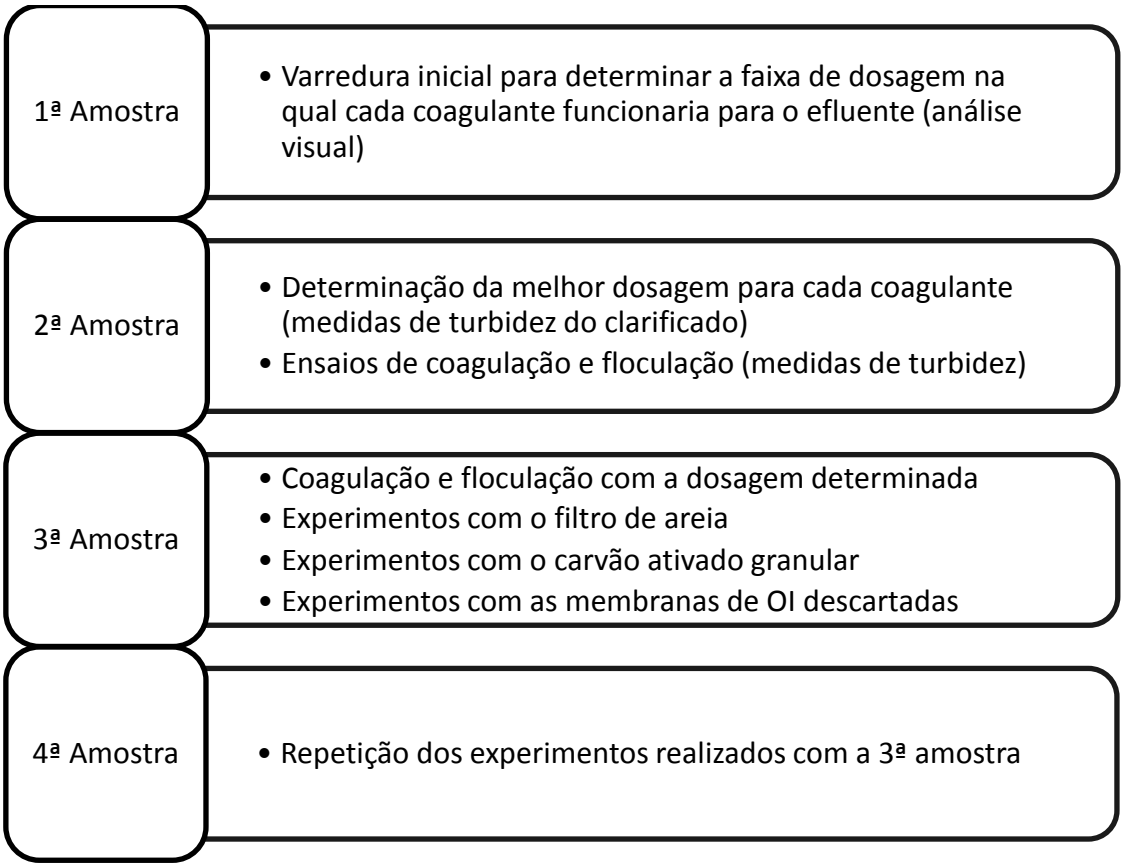

Figura 13. Experimentos realizados com cada amostra de efluente recebida.

4.2 Ensaios de Coagulação/Floculação

Ensaios preliminares com a 1ª e a 2ª amostra de efluente

Com a primeira amostra do efluente foi feita uma varredura inicial com cada coagulante a ser estudado para verificar a faixa de concentração que melhor se aplicava, apenas observando visualmente os clarificados obtidos.

Iniciou-se os experimentos com baixas dosagens para cada coagulante, aumentando-se gradativamente até observar visualmente a formação de precipitados e flocos. Aumentou-se a dosagem até não mais se observar a correta precipitação e sedimentação. Com isso, determinaram-se as faixas de dosagem de cada coagulante para o efluente estudado.

Após, fez-se novos experimentos com a segunda amostra de efluente recebida, para então determinar a melhor dosagem, analisando não só visualmente, mas também medindo-se a turbidez do clarificado. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Testes iniciais de coagulação para a primeiraamostra de efluente e determinação da faixa de dosagem para cada coagulante por análise visual.

Coagulante	Faixa de Dosagem (ppm)	Melhores dosagens (ppm)
G – Floc 1001	40 a 480	400, 420, 450
G – Floc 2000	30 a 320	240, 270, 300
Sulfato de alumínio	30 a270	180, 200, 220
Cloreto férrico	30a110	40, 50, 60

Tabela 7. Resultados do teste de coagulação com a 2ª amostra de efluente para determinação da melhor dosagem.

Coagulante	Faixa de dosagem (ppm)	Melhor Resultado (ppm)	Turbidez (NTU)		
			Inicial	Final	% redução
G-Floc 1001	380 a 480	420	12,5	1,2	90,4
G-Floc 2000	200 a 320	200	12,5	4,0	68
Sulfato de Alumínio	170 a 240	180	12,5	6,0	52
Cloreto Férrico	30 a 80	60	12,5	5,0	60

Após determinada a melhor dosagem para cada coagulante estudado, passou-se para os testes de floculação. Cabe salientar, conforme se observa na Tabela 7, o baixo valor obtido de turbidez (1,2 NTU) para o clarificado, ao utilizar o coagulante G-Floc 1001, representando uma remoção maior do que 90 %.

Os floculantes, normalmente agem em faixas de dosagem bem inferiores às dos coagulantes. Com isso, a faixa de variação utilizada para o agente floculante foi de 0,2 ppm a 1,0 ppm para todos os coagulantes testados. Na Tabela 8 estão demonstrados a melhor dosagem de floculante e os valores de turbidez alcançados para o clarificado, sem nenhuma etapa posterior de filtração. Observa-se que o melhor resultado foi obtido com o coagulante G- Floc 1001, sendo que após a floculação, a turbidez alcançada foi menor do que 1,0 NTU, que representa um resultado satisfatório para utilização em sistemas de OI que operam com módulos espirais.

Tabela 8. Melhores resultados para os testes de coagulação/floculação.

Coagulante	Dosagem de Coagulante (ppm)	Turbidez (NTU)		Melhor Dosagem de Floculante (ppm)	Turbidez (NTU)	
		Antes	Depois		Final	Redução (%)
G – Floc 1001	420	12,5	1,3	0,5	0,95	27
G – Floc 2000	200	12,5	3,9	0,6	1,8	54
Sulfato de alumínio	180	12,5	6,2	0,4	2,8	55
Cloreto férrico	50	12,5	5,5	0,4	4,0	27,3

Os policloretos de alumínio propiciam uma melhor qualidade do clarificado e formam uma menor quantidade de lodo. Com isso, e tendo em vista os resultados obtidos, optou-se pela combinação de reagentes G-Floc 1001 e Mafloc 2880-A, nas concentrações de 420 ppm e 0,5 ppm, respectivamente, para a continuidade do estudo. A Figura 14 mostra o aspecto visual da amostra de efluente após a coagulação/floculação utilizando a combinação e as concentrações de reagentes que apresentaram os melhores resultados.

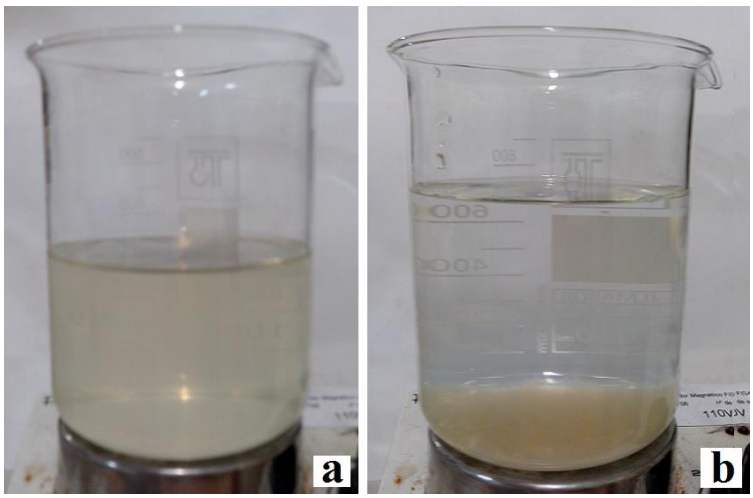

Figura 14. Fotografia do efluente bruto (a) e após a coagulação/floculação com G-Floc 1001 e Mafloc, nas concentrações de 420 ppm e 0,5 ppm, pH de 8,5 e temperatura ambiente (b).

Testes com a 3ª e 4ª amostra de efluente

Com as duas últimas amostras de efluente recebidas, foram então repetidos os testes de coagulação/floculação e realizadas as demais análises de pH, turbidez, condutividade elétrica, SDI, dureza total, teor de sílica e DQO para avaliação da técnica de tratamento. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das análises físico-químicas iniciais e após a etapa de coagulação/floculação.

Parâmetros	Inicial 3ª amostra	Depois da Coag/Floc	Inicial 4ª amostra	Depois da Coag/Floc
pH	8,5	7,1	8,5	7,2
Turbidez (NTU)	12	0,8	7	0,7
Condutividade elétrica (µS/cm)	1632	1277	1510	1189
SDI_5 (0-20)	16	17	16	16
Dureza Total (mg $CaCO_3$/L)	493,0	341	456,3	312
Sílica (mg SiO_2/L)	110	52	97,1	47
DQO (mg O_2/L)	76	50	82	40

A análise dos resultados apresentados demonstra que o processo de coagulação/floculação apresentou bons resultados para a redução de turbidez, alcançando valores menores do que 1,0 NTU para ambas as amostras. Porém, os resultados de SDI não mostraram diferenças em relação aos valores obtidos para o efluente bruto, apresentando uma alta tendência ao *fouling*, talvez por ainda permanecer uma concentração alta de sílica e dureza, que acabam se depositando na superfície da membrana.

Levando em consideração o teor de sílica, verificou-se que foi possível uma remoção próxima de 50% de sílica após a etapa de coagulação/floculação. Sabe-se que a sílica forma incrustações irreversíveis, não sendo possível a sua remoção, mesmo após as

limpezas químicas (Den & Wang, 2008), o que mostra a importância do pré-tratamento para a redução do teor de sílica e o seu controle nos processos de osmose inversa.

Christino, Júnior & Sampaio (2008) testaram diferentes reagentes para remoção de sílica de uma água subterrânea, como aluminato de sódio, cal hidratada, cloreto de magnésio, cloreto férrico, policloreto de alumínio e sulfato de alumínio. Ao final dos testes realizados, obtiveram o melhor resultado com o coagulante policloreto de alumínio (PAC), atingindo uma remoção de mais de 60% do teor de sílica inicial.

Sabe-se também que na presença de íons como cálcio e magnésio, a precipitação e a polimerização da sílica fica ainda mais acentuada (Braun *et al.*, 2010), o que mostra a necessidade da remoção da dureza da água. Neste trabalho, após a etapa de coagulação/floculação, a remoção da dureza ficou em torno de 30%, reduzindo-se de uma água muito dura (acima de 350 ppm) para uma água dura (200 a 350 ppm).

Outro parâmetro importante é a DQO, que é uma medida indireta da matéria orgânica, uma vez que a sua presença na corrente de alimentação da OI pode ocasionar o *fouling* orgânico, diminuindo o fluxo de permeado e prejudicando o desempenho do processo. A corrente de purga é considerada como um efluente inorgânico, porém pode ainda assim apresentar uma pequena quantidade de matéria orgânica. Após o pré-tratamento, houve uma remoção entre 30 a 50% da matéria orgânica presente, o que é um bom resultado considerando à diminuição da tendência ao *fouling*.

Segundo Rosa (2012), após autópsia das membranas de OI utilizadas para o tratamento da água de purga, foram encontrados teores de matéria orgânica entre 66 a 78% no lodo formado, reforçando a importância da sua remoção para um melhor desempenho do processo.

4.3 Ensaios com o Filtro de Areia

Os experimentos com o filtro de areia foram feitos primeiramente passando diretamente o efluente bruto, como um teste preliminar para efeito de comparação com os resultados obtidos na planta piloto já existente na empresa, e também como etapa posterior à coagulação/floculação. Para este teste foram utilizadas a 3ª e a 4ª amostras de efluente e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Analisando os dados apresentados na Tabela 10, pode-se verificar que apenas o filtro de areia não foi suficiente para atingir um bom pré-tratamento do efluente, sendo que este não apresentou grandes diferenças para a maioria dos contaminantes analisados em comparação com o efluente bruto. Resultado semelhante também foi encontrado por Rosa (2012), onde tanto após a passagem do efluente pelo filtro de areia como pelo filtro cartucho (5,0 µm), não foram observadas diferenças na remoção de contaminantes.

Tabela 10. Resultados obtidos após a passagem do efluente bruto e do efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação pelo filtro de areia.

Parâmetros	Bruto 3ª amostra	Filtro de Areia	Coag /Floc	Coag/Floc e FA	Bruto 4ª amostra	Coag /Floc	Coag/Floc e FA
pH	8,5	7,9	7,1	8,2	8,5	7,2	8,0
Turbidez (NTU)	12	8,4	0,8	0,35	7	0,7	0,3
Cond. elétrica (µS/cm)	1632	1617	1277	1268	1520	1190	1160
SDI – 5 min (0 - 20)	16	-	17	-	16	16	5,5
Dureza Total (mg $CaCO_3$/L)	493	485	341	338	456	312	312
Sílica (mg SiO_2/L)	110	98	52	40	97	47	42
DQO (mg O_2/L)	76	-	50	48	82	40	37

Resultados semelhantes foram obtidos por Wang *et al.* (2006), que estudaram duas combinações de pré-tratamentos para um sistema de OI utilizando como efluente a purga de uma torre de resfriamento. Os pré-tratamentos estudados foram o filtro de areia, a MF e a UF. Apenas com o filtro de areia, foi obtida uma turbidez em torno de 3,0 NTU, também acima do valor desejado (≤ 1 NTU).

Normalmente não se consegue obter água clarificada de boa qualidade apenas por meio da coagulação/floculação/sedimentação, sendo necessário complementar o tratamento com uma etapa de filtração (Moreti *et al.*, 2013). Este fato é comprovado através dos resultados obtidos, onde a combinação de tratamentos utilizando o filtro de areia após a

coagulação/floculação mostrou um bom resultado, ressaltando o baixo valor de turbidez alcançado, entre 0,3 e 0,4 NTU.

Zhang *et al.* (2008) estudaram a UF como pré-tratamento de uma corrente de purga de uma torre de resfriamento, também para um sistema de osmose inversa. A purga apresentava características bem semelhantes às do efluente utilizado neste estudo, tais como: turbidez 7,0 NTU; pH 8,55; sílica 140 mg/L e condutividade elétrica 1500 µS/cm. Os autores obtiveram após o tratamento por UF um valor de turbidez entre 0,15 e 0,3 NTU, valor muito próximo ao encontrado neste estudo, onde foi utilizado apenas um tratamento convencional.

Sendo assim, foi descartada a hipótese do filtro de areia como etapa única de tratamento e determinou-se até esta etapa do trabalho que a combinação de coagulação e floculação mais filtro de areia representa o melhor pré-tratamento.

4.4 Ensaios de Sorção com o Carvão Ativado Granular

Com o carvão ativado granular (CAG), foram feitos experimentos diretamente com o efluente bruto, utilizando a 3ª amostra de efluente e, também, após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, utilizando a 4ª amostra recebida.

4.4.1 Ensaios com o efluente bruto

Estudo da quantidade de carvão com o pH original do efluente

Os ensaios foram realizados no pH original do efluente (8,5), utilizando 200 mL de amostra e um tempo estipulado de 40 minutos, variando-se a quantidade de CAG. Foram avaliados os valores de DQO e de turbidez ao final de cada ensaio, conforme dados apresentados na Tabela 11. Na repetição (segundo ensaio), ainda fez-se a avaliação da variação do pH ao final do experimento.

A turbidez também foi analisada para avaliar como ficaria após os experimentos, pois não seria desejado o seu aumento, tendo em vista a necessidade de se manter inferior a 1,0 NTU, sendo este o valor limite para alimentar os sistemas de OI.

Cabe salientar que o valor da turbidez do efluente, mesmo mantido sob refrigeração, aumentou ao longo do tempo, devido à formação de alguns precipitados, o que pode ter influenciado os resultados do 2º ensaio.

Tabela 11. Resultados de DQO e variação do pH para os ensaios de variação da quantidade de carvão no pH original do efluente.

	1º Ensaio		**2º Ensaio**			
Quantidade de Carvão (g)	**DQO**	**Turbidez**	**pH inicial**	**pH final**	**DQO**	**Turbidez**
1	80± 3	9,08	8,54	8,56	75± 1	17,4
1,5	83± 3	8,73	8,58	8,63	74± 6	17,4
2	79± 6	7,90	8,59	8,67	75± 8	19,0
3	80± 4	6,96	8,6	8,76	77± 11	17,5
4	84± 2	7,80	8,63	8,77	70± 3	17,6
5	73± 6	5,65	8,64	8,86	71± 10	17,6
Efluente Bruto	81± 1	11			81± 6	19

Nestes primeiros testes, percebe-se que tanto a turbidez quanto a DQO diminuem com o aumento da quantidade de carvão, e, aparentemente, o melhor resultado foi alcançado com a quantidade de 5 g de carvão ativado. Percebe-se também que os valores de turbidez melhoraram em relação ao inicial, porém ainda ficaram muito altos em comparação ao obtido após a etapa de coagulação/floculação.

Nota-se também um pequeno aumento no valor final do pH para maiores quantidades de carvão, o que pode ser explicado pela característica básica do próprio carvão. A Figura 15 apresenta uma comparação visual para os diversos testes realizados com diferentes quantidades de carvão. Visualmente, também pode se dizer que a cor não foi removida em comparação com o aspecto inicial do efluente.

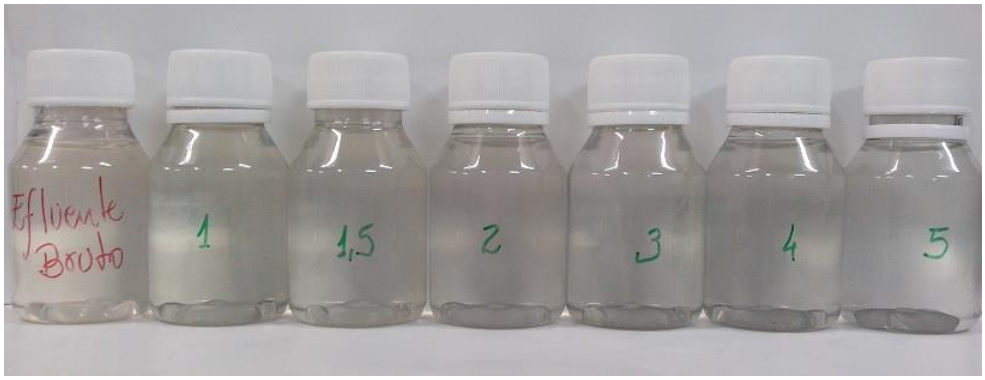

Figura 15. Aspecto visual das amostras do 2º ensaio, variando a quantidade de carvão no pH original do efluente igual a 8,5; para um tempo de contato de 40 minutos.

Estudo do pH

Tendo em vista que os resultados anteriores não permitiram uma boa avaliação da melhor quantidade de carvão, fez-se então experimentos para avaliar a influência do pH. Utilizou-se uma quantidade intermediária de carvão de 3 g, e manteve-se o volume de amostra de 200 mL e o tempo de contato em 40 minutos.

Os valores de pH estudados foram 2, 4, 6, 8 e 10, e ainda repetiu-se uma amostra com o pH original do efluente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados de DQO e turbidez para o ensaio de variação do pH, para 200 mL de amostra, massa de carvão ativado de 3 g e tempo de contato de 40 min.

pH	DQO	Turbidez
8,5*	72± 3	17
2	61± 1	14
4	59± 2	7,2
6	66± 1	14
8	74± 1	17
10	75± 3	27
Efluente Bruto	78± 4	20

*original

Neste ensaio, pode-se perceber que para os pHs mais ácidos, 2, 4 e 6, tanto os resultados de DQO como os de turbidez foram melhores. Este fato demonstra que as substâncias presentes no efluente se dissociam em compostos que são mais facilmente

removidos pelo CAG. Contudo, os resultados de turbidez se mostraram muito acima do desejado, maiores do que 1,0 NTU, sendo necessária alguma etapa de pré-tratamento adicional ao CAG para redução da turbidez.

Variação da quantidade de carvão nos pHs 2 e 4

Com o intuito de investigar melhor o processo de sorção com CAG para remoção da DQO, avaliou-se também a variação da quantidade de carvão nos pHs que mostraram melhores resultados, de 2 e 4. Novamente utilizou-se 200 mL de amostra e o tempo de contato de 40 minutos. Nestes ensaios, ainda foi avaliada a variação do pH ao longo do experimento. Os resultados estão descritos nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Resultados de DQO para o ensaio de variação da quantidade de carvão no pH 4, para 200 mL de amostra e tempos de contato de 10, 20, 30 e 40 minutos.

Quantidade de Carvão(g)	**pH inicial**	**10 min**	**20min**	**30 min**	**pH final**	**DQO**
1	4,01	4,40	4,74	4,97	5,1	84± 8
1,5	4,02	3,8	4,23	4,43	4,78	86± 4
2	4,0	4,9	5,23	5,51	5,87	78± 9
3	4,04	5,3	5,55	5,9	6,3	88± 2
4	4,05	5,32	5,85	6,03	6,3	80±13
5	4,09	5,69	6,11	6,36	6,57	80± 15
Efluente Bruto	8,45					90± 6

Tabela 14. Resultados de DQO para o ensaio de variação da quantidade de carvão no pH 2, para 200 mL de amostra e tempo de contato de 40 minutos.

Quantidade de Carvão (g)	pH inicial	pH final	DQO
1	2,08	2,08	80± 7
1,5	2,05	2,06	73± 3
2	2,07	2,09	78± 10
3	2,03	2,08	76± 4
4	2,02	2,17	77± 4
5	2,05	2,22	79± 5
Efluente Bruto	8,45		80± 2

No pH 4, para todas as amostras, o valor do pH final aumentou em relação ao inicial, ficando próximo ou maior do que 6 para as quantidades de carvão a partir de 2 gramas. Ainda, nota-se que este aumento já é evidenciado a partir dos 10 minutos iniciais, ficando próximo de 5,0 ou acima para a maioria, o que não justificaria o ajuste do pH inicial para um valor tão baixo. Poderia ser ajustado para um pH igual a 5 ou 6, economizando o uso de reagentes químicos. Já os valores de DQO não permitiram avaliar a melhor dosagem de carvão.

No pH igual a 2, diferentemente do anterior, o pH se mantém próximo ao valor ajustado inicialmente até o final do experimento. Visualmente, também se percebe a remoção da cor em relação ao efluente bruto, como se pode observar na Figura 16, porém novamente os valores de DQO obtidos não permitem uma avaliação da melhor quantidade de carvão, demonstrando que as substâncias presentes no efluente, para esta condição, não têm afinidade pelo CAG utilizado.

Figura 16. Aspecto visual das amostras do experimento variando a quantidade de carvão no pH igual a 2, foram utilizados 200 mL de amostra e tempo de conto de 40 minutos (remove a cor amarelada em relação à amostra inicial).

Estudo do tempo de contato no processo de sorção

Tendo em vista que os pHs ácidos se mostraram como melhor condição para o tratamento, avaliou-se também o tempo de contato. Para isto foram utilizadas 3,0 gramas de carvão ativado, 200 mL de amostra e o pH de 4. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados de DQO e turbidez para o ensaio de variação do tempo de contato para 200 mL de amostra, 3 g de CAG e no pH igual a 4.

Tempo (min)	DQO	Turbidez
30	71± 2	17
40	67± 6	16
50	61± 8	17
60	73± 4	15
Efluente Bruto	78± 9	27

Analisando estes resultados percebe-se que não se obtém muita diferença tanto em relação à DQO como à turbidez, optando-se por manter o tempo de 40 minutos para os experimentos subsequentes.

Tendo em vista os resultados preliminares obtidos para os ensaios de sorção com o efluente bruto, pode-se concluir que apenas o processo de sorção com carvão ativado, sem nenhum pré-tratamento anterior, não seria eficaz para alcançar a qualidade desejada para a alimentação do sistema de OI, nas condições estudadas.

A partir destes dados, foi excluída a ideia do carvão ativado como único pré-tratamento e partiu-se para a segunda alternativa, na qual o carvão foi proposto como um tratamento posterior às etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, avaliando-se a hipótese de que algum contaminante presente no efluente poderia estar interferindo no processo de sorção.

4.4.2 Ensaios com o efluente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia

Para os ensaios de sorção realizados após as etapas de coagulação/floculação e filtração foi utilizada a 4ª amostra de efluente recebida e foram preparados 2,0 L de efluente tratado com as melhores condições obtidas na etapa de coagulação/floculação e filtro de areia, na sequência. Foram avaliados juntamente a variação da quantidade de carvão e o pH. Novamente, como nos ensaios anteriores, os volumes das amostras foram mantidos em 200 mL e o tempo de contato em 40 minutos.

As membranas compostas utilizadas na OI são estáveis em um intervalo relativamente grande de pH, porém em valores de pH muito ácidos ou muito básicos, a estabilidade das membranas pode ser prejudicada, sendo que segundo as especificações do fabricante para as membranas utilizadas, a faixa de pH recomendada é entre 4 e 11. Sendo assim, foram testados apenas os pHs 4, 6 e o pH próprio do efluente após o tratamento anterior, uma vez que, conforme observado nos ensaios anteriores, nos pHs mais ácidos obteve-se os melhores resultados. As quantidades de carvão ativado avaliadas foram 2,0 e 3,0 g, por serem as quantidades médias utilizadas nos experimentos anteriores. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16. Resultados de DQO e turbidez do 1º ensaio com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min.

pH	Quantidade de Carvão(g)	pH inicial	pH final	DQO	Turbidez (NTU)
8,45*	2	6,97	7,62	16± 15	0,6
8,45*	3	7,0	7,7	17± 14	0,9
4	2	4,0	5,79	30± 1	0,65
4	3	4,08	6,18	20± 9	0,9
6	2	6,08	6,78	21± 3	0,8
6	3	6,02	7,0	14± 10	1,0
	Efluente Tratado com Coag/Floc + FA	6,9		22± 3	0,28

*original

Tabela 17. Resultados de DQO e turbidez do 2º ensaio com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min.

pH	Quantidade de Carvão(g)	pH inicial	pH final	DQO	Turbidez (NTU)
8,45*	2	7,06	8,67	25± 5	0,55
8,45*	3	7,3	8,97	25 ± 2	0,65
4	2	4,08	6,25	26 ± 5	0,5
4	3	4,02	6,68	35 ± 2	0,61
6	2	5,98	6,91	24 ± 6	0,65
6	3	6,11	7,45	30 ± 10	0,76
	Efluente Tratado com Coag/Floc + FA	7,0		34± 13	0,3

*original

Após estes testes, apenas analisando os valores de DQO e turbidez, ainda não se pôde afirmar que o tratamento com carvão era ou não eficiente. Foram então analisados também os parâmetros sílica e dureza para verificar se o carvão poderia estarremovendo algum dos demais contaminantes presentes. Os resultados estão demonstrados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados de sílica e dureza total para os ensaios com o CAG após as etapas de coagulação/floculação e filtro de areia, para 200 mL de efluente e tempo de contato de 40 min.

		1º Ensaio		2º Ensaio	
pH	**Quantidade de CAG (g)**	**Sílica**	**Dureza**	**Sílica**	**Dureza**
8,45*	2	42	306	54	308
8,45*	3	41,5	306	60	306
4	2	44	306	50	300
4	3	46	312	56	312
6	2	44	307	54	306
6	3	45,5	312	51	312
	Efluente Tratado com Coag/Floc + FA	49	306	50	310

*original

Como observado, o carvão não apresentou resultados satisfatórios como pré-tratamento, nas condições estudadas, sendo que não se percebeu diferenças de remoção em comparação com os resultados obtidos após o tratamento com coagulação/floculação e filtro de areia; apesar deste resultado, o efluente tratado por estes três pré-tratamentos foi testado posteriormente nas membranas, visto que ele não foi completamente caracterizado e pode ter ocorrido a remoção de alguns componentes que causam *fouling*.

Resultado semelhante foi obtido por Altman *et al.* (2012), que também trataram a água da purga de uma torre de resfriamento, utilizando nanofiltração, tendo como pré-tratamentos filtração por filtro de areia, sorção utilizando carvão ativado e filtros cartucho. Após a filtração com areia e a sorção com carvão ativado, também não obtiveram diferenças nas remoções de contaminantes como cálcio, magnésio e sílica.

4.5 Experimentos com o Sistema de Osmose Inversa

Nesta etapa foi avaliado o desempenho do processo de OI, utilizando as membranas descartadas, medindo-se a permeabilidade hidráulica e a retenção salina da membrana antes e após a passagem do efluente tratado, o fluxo de permeado e a retenção ao longo do experimento. Também foram realizadas análises para caracterização e comparação das correntes de alimentação, do concentrado e do permeado.

Para cada proposta de pré-tratamento foi realizado um experimento de filtração no sistema de OI utilizando um pedaço diferente de membrana. Com isso, para ser possível a comparação entre os resultados obtidos, os fluxos de permeado foram normalizados, seguindo como base o valor do fluxo de permeado de cada membrana inicial utilizando apenas água destilada, considerando este o maior fluxo possível.

4.5.1 Fluxos permeados e retenções salinas para a membrana de osmose inversa após cada sistema de pré-tratamento

Cada experimento durou 8 horas, mantendo-se a pressão constante e igual a 8,0 bar, sendo feitas medidas de fluxo permeado de hora em hora. Cabe salientar também, que a temperatura foi controlada, ficando sempre no intervalo entre 24°C e 26°C.

Os resultados obtidos para a 3ª e 4ª amostra de efluente estão representados nos gráficos das Figuras 17 e 18, respectivamente, e mostram os fluxos normalizados, tomando como base os fluxos permeados obtidos, para a mesma pressão, com água destilada.

Ao analisar os resultados, percebe-se que os maiores valores de fluxo permeado foram obtidos com o efluente tratado com o pré-tratamento composto por coagulação/floculação e filtro de areia e também para o composto por coagulação/floculação, filtro de areia e com o carvão, sendo que ambos apresentaram um comportamento semelhante. Da mesma forma, percebem-se resultados semelhantes para o efluente bruto e o tratado apenas por coagulação/floculação, os quais apresentaram valores menores de fluxo permeado.

O baixo valor de fluxo permeado mesmo após a coagulação/floculação, pode ser devido ao fato de ainda permanecer no clarificado particulados e pequenos flocos que não sedimentaram, podendo vir a interagir com a superfície da membrana, prejudicando o fluxo de permeado. Quando o clarificado passa pelo filtro de areia na sequência, estas partículas são retidas, gerando um filtrado de melhor qualidade para alimentar o sistema de OI.

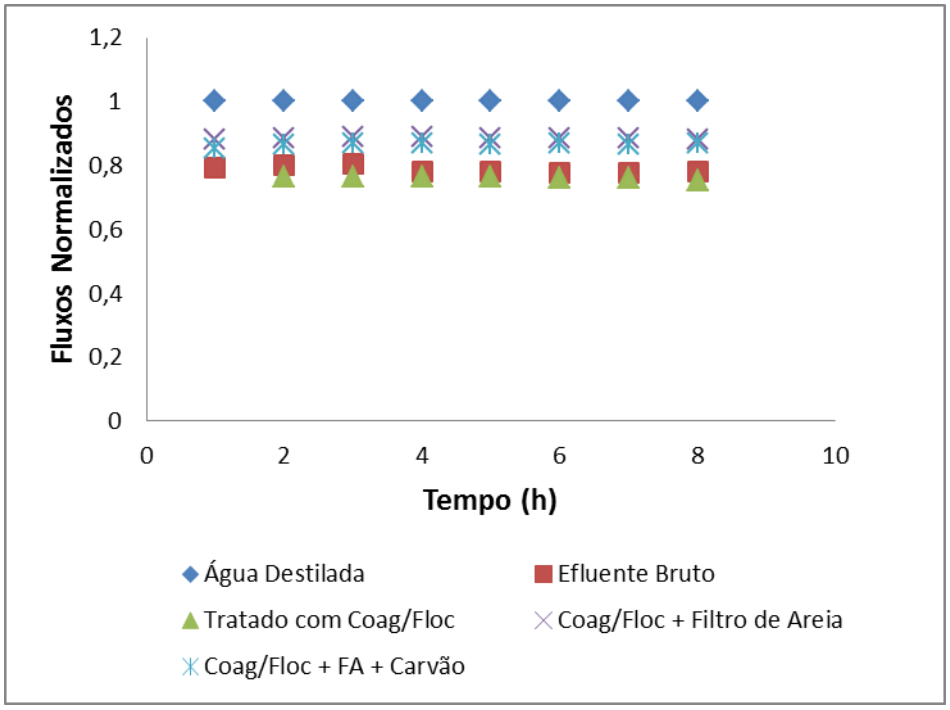

Figura 17. Fluxos de permeado normalizados para os experimentos feitos com a 3ª amostra de efluente com pressão de 8 bar, temperatura de 25±1°C, vazão de alimentação de 4,0 $L.h^{-1}$.

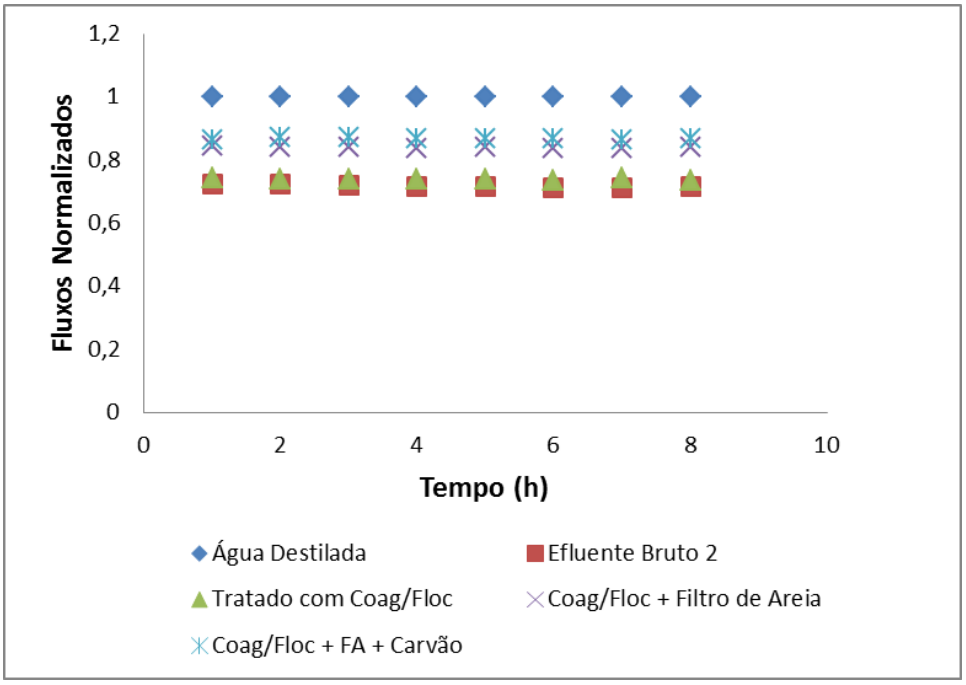

Figura 18. Fluxos de permeado normalizados para os experimentos feitos com a 4ª amostra de efluente com pressão de 8 bar, temperatura de 25±1°C, vazão de alimentação de 4,0 $L.h^{-1}$.

Estes experimentos mostraram também que ambos as amostras de efluente apresentaram comportamentos semelhantes, o que é de grande relevância, sendo que o pré-tratamento a ser adotado deve ser adequado para suportar variações na corrente de alimentação.

Durante os experimentos, para as condições de operação testadas, pressão transmembrana de 8 bar , vazão de aproximadamente 4,0 $L.min^{-1}$ e temperaturas entre 24°C a 26ºC, não foram observadas quedas do fluxo de permeado, relacionadas com a formação de *fouling* nas membranas. Este resultado pode ser explicado pela utilização de uma menor pressão em comparação com o estudo de Rosa (2012) que foi de 9,0 bar, uma vez que pressões maiores tendem a propiciar o aparecimento do *fouling*. Ainda, cabe salientar que os módulos da unidade de bancada no laboratório são para membranas planas, não conseguindo reproduzir na prática os problemas devidos à pequena espessura dos canais de alimentação dos módulos espiral do sistema de OI industrial. Outra explicação, aliada aos fatos anteriores, poderia ser a necessidade de um maior tempo de experimento para permitir esta observação relacionada à queda do fluxo de permeado.

Os resultados obtidos por Rosa (2012) na planta piloto, onde foram utilizados módulos em espiral descartados e o pré-tratamento consistia de um filtro de areia e na sequência filtros cartucho com tamanho de poro nominal de 5 µm, mostraram uma acentuada queda do fluxo permeado em apenas 8 horas de operação. Este resultado foi atribuído em parte ao sistema de pré-tratamento utilizado. Considerando as limitações experimentais e os resultados obtidos neste trabalho, torna-se evidente a importância de realizar experimentos em escala piloto, para ser possível avaliar a eficiência do tratamento proposto.

4.5.2 Determinação das características iniciais das membranas e da tendência ao *fouling*

Através da avaliação dos fluxos de permeado, foi possível observar a melhora destes em relação ao efluente bruto, porém não se pôde avaliar a ocorrência de incrustações. Para se obter informações a respeito do *fouling*, foram analisadas as permeabilidades hidráulicas das membranas antes e após a passagem dos efluentes tratados, já que uma queda da permeabilidade das membranas pode ser atribuída à

formação de incrustações em sua superfície. Além disso, também foi avaliada a retenção salina das membranas, mostrando que as amostras de membranas testadas, mesmo sendo membranas descartadas e sem cuidados de armazenamento, ainda apresentaram bons resultados, com retenções em torno de 96 e 98%.

Após os experimentos com o efluente bruto e o tratado apenas com coagulação/floculação, pode-se observar uma pequena queda nas permeabilidades das membranas, conforme apresentado nas Figuras 19 e 20.

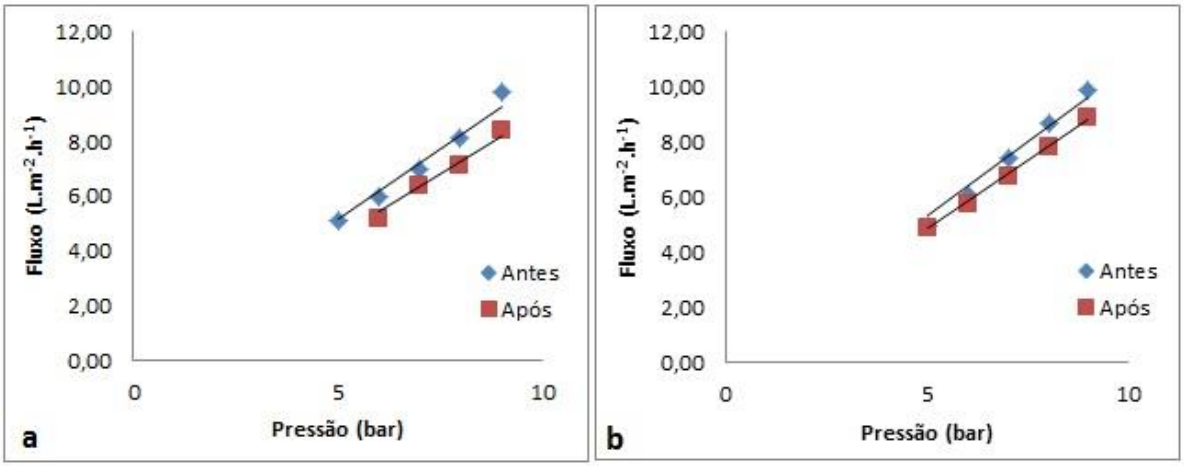

Figura 19. Fluxos de permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras do efluente bruto. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min.

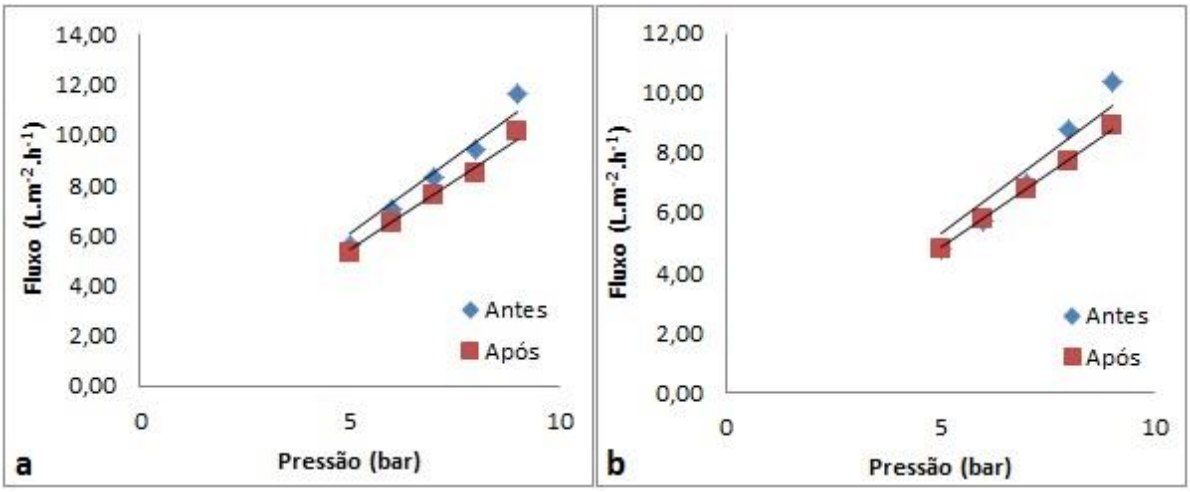

Figura 20. Fluxos de permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min.

A Tabela 19 apresenta as permeabilidades inicial e final para as membranas testadas com efluente bruto e com o efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação (3ª e 4ª amostras), o percentual de *fouling* e o coeficiente de determinação das curvas de fluxo em função da pressão transmembrana. Observa-se que ocorreu *fouling*, mesmo que pouco, e que praticamente não foram observadas diferenças entre o efluente bruto e o tratado por coagulação/floculação, provavelmente por ainda permanecer no efluente tratado partículas em suspensão e demais contaminantes em quantidade ainda superior ao desejado, prejudicando o desempenho do processo.

Tabela 19. Resultados de permeabilidades hidráulicas, % de *fouling* e coeficiente de determinação para o efluente bruto e para o efluente tratado por coagulação/floculação.

Amostra	**Permeabilidade inicial** ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)	**Permeabilidade final** ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)	**%** ***fouling***	**R^2**	
				Antes	**Após**
3ª sem tratamento	1,03	0,91	12	0,972	0,975
3ª com Coag/Floc	1,2	1,09	9	0,958	0,987
4ª sem tratamento	1,07	0,98	8	0,975	0,996
4ª com Coag/Floc	1,06	0,97	8	0,921	0,996

Já para os experimentos realizados com o efluente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia e ainda com o carvão ativado como etapa final, os resultados de permeabilidade hidráulica, Figuras 21 e 22, se mostraram melhores, uma vez que não se observou diminuição da permeabilidade.

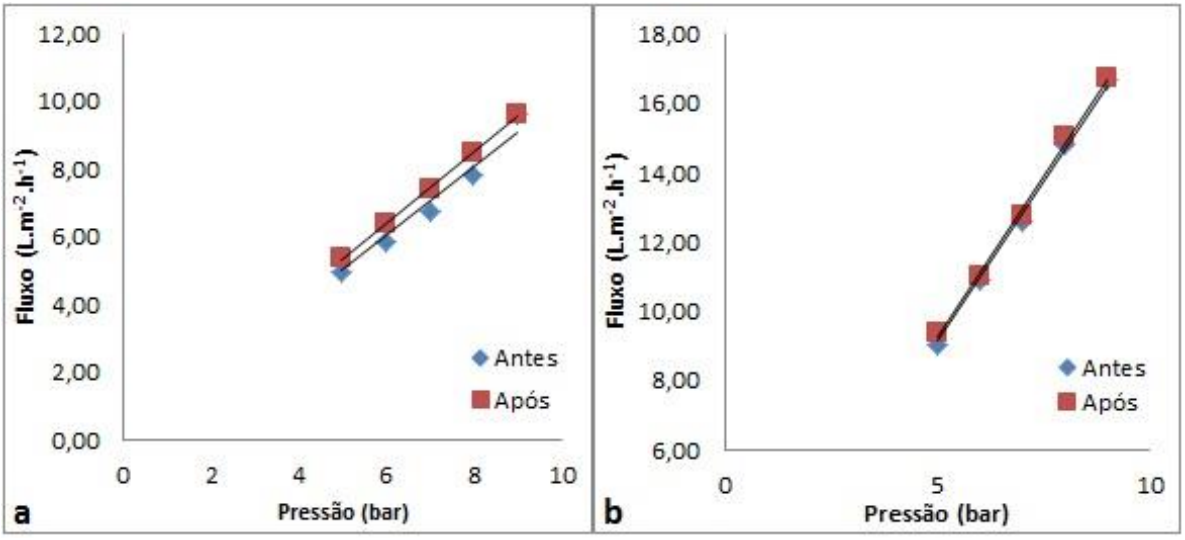

Figura 21. Fluxo permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação e filtro de areia. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min.

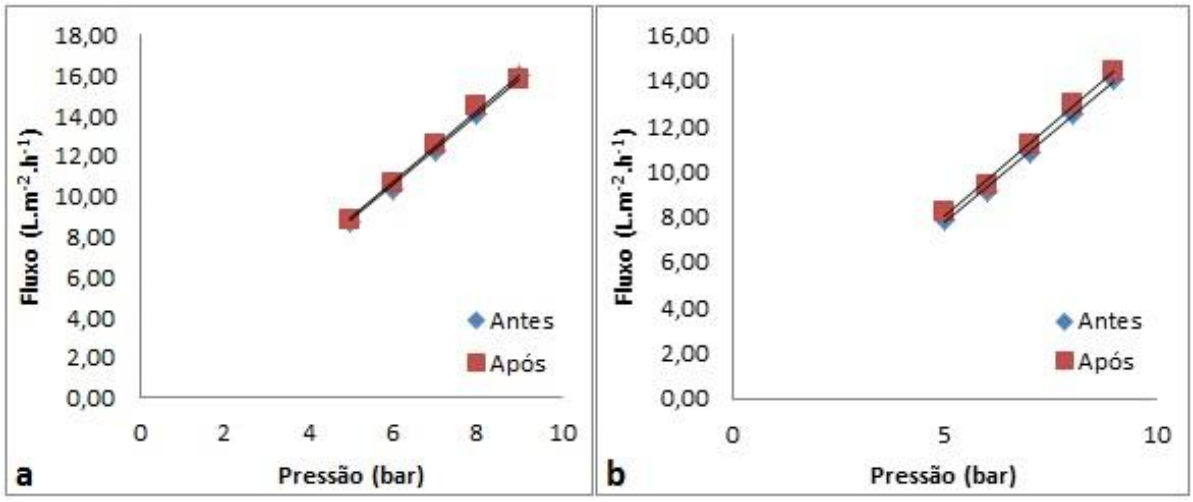

Figura 22. Fluxo permeado de água em função da pressão antes e após os experimentos com a 3ª (a) e 4ª (b) amostras de efluente bruto tratado com coagulação/floculação, filtro de areia e carvão ativado. Condições de operação: temperatura de 25±1°C, vazão de 4,0 L/min.

A Tabela 20 apresenta as permeabilidades inicial e final para as membranas testadas com o efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação e filtro de areia e o efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação, filtro de areia e sorção com CAG (3ª e 4ª amostras), o percentual de *fouling* e o coeficiente de determinação das curvas de fluxo em função da pressão transmembrana.

Tabela 20. Resultados de permeabilidade hidráulica, % de *fouling* e coeficiente de determinação para o efluente tratado por coagulação/floculação e filtro de areia e para o efluente tratado por coagulação/floculação, filtro de areia e sorção com carvão ativado.

Amostra	Permeabilidade inicial ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	Permeabilidade final ($L\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	% *fouling*	R^2	
				Antes	Após
3ª com Coag/Floc+FA	1,01	1,06	-5	0,999	0,962
3ª com Coag/Floc+FA+ sorção com CAG	1,76	1,78	-1	0,996	0,998
4ª com Coag/Floc+FA	1,83	1,86	-2	0,997	0,996
4ª com Coag/Floc+FA+ sorção com CAG	1,55	1,60	-3	0,995	0,998

Observa-se que em ambos os experimentos com o filtro de areia e também com o carvão, as permeabilidades após a passagem do efluente tratado aparecem iguais ou maiores do que as iniciais, o que é indicado pelo valor negativo do percentual de *fouling*, podendo-se atribuir este resultado ao fato de que ao longo do experimento a membrana poderia estar sendo "limpa".

Para a realização dos testes de OI, optou-se por não realizar limpezas químicas na membrana, com o objetivo de avaliar o desempenho da sua utilização imediata. Com isso, ao longo das 8 horas de experimento, a passagem do efluente pela membrana pode ter funcionado como uma etapa de limpeza, podendo este fato ter resultado numa maior permeabilidade ao final do processo.

4.5.3 Análises físico-químicas das correntes de concentrado, permeado e alimentação

Em cada experimento de filtração foram recolhidas amostras da alimentação, do permeado ao longo das 8 horas e do concentrado final. O objetivo foi avaliar a eficiência das membranas de OI descartadas no tratamento da corrente de purga de uma torre de resfriamento. Na Tabela 21 estão representados os resultados das análises de turbidez,

condutividade elétrica, dureza, sílica e DQO para as amostras coletadas em cada experimento.

A análise dos resultados obtidos mostra que para as correntes de permeado houve redução de todos os parâmetros analisados, quando comparados com os valores obtidos para as correntes de alimentação. Estes resultados demonstram a eficiência das membranas descartadas de OI no tratamento da corrente de purga, sendo que para as análises de sílica e dureza total a remoção ficou acima de 97% e para DQO ficou acima de 60%. Considerando o reuso deste efluente como água de reposição na própria torre, cabe salientar que estes poluentes não são prejudiciais apenas para as membranas, mas também para a torre de resfriamento, causando problemas como corrosão e incrustação.

Tabela 21. Análises físico-químicas das correntes de alimentação, permeado e concentrado para cada experimento de filtração com membranas.

Efluentes	Corrente	Turbidez (NTU)	Condutividade elétrica (µS/cm)	Dureza Total (mg $CaCO_3$/L)	Sílica (mg SiO_2/L)	DQO (mg O_2/L)
Bruto	A	13,2 ± 1,4	1585 ± 106	471,5 ± 30,4	99 ± 15,6	78,5 ± 3,5
	P	0,7 ± 0,4	45,5 ± 26	2 ± 0,5	2,1 ± 1,3	5,5 ± 4,9
	C	14,5 ± 2,1	1670,5 ± 77	475 ± 7,1	88,5 ± 4,9	69,5 ± 4,9
Coag/Floc	A	0,75 ± 0,1	1233 ± 62	326,5 ± 20,5	48 ± 1,4	45,5 ± 9,2
	P	0,375 ± 0,2	38 ± 10	2,05 ± 0,5	1,25 ± 0,1	8 ± 5,7
	C	1,15 ± 0,2	1280,5 ± 52	339,5 ± 14,8	51 ± 2,8	40,5 ± 9,2
C/F + FA	A	0,31 ± 0,1	1215 ± 78	325,5 ± 19,1	45,5 ± 4,9	42,5 ± 7,8
	P	0,4 ± 0,1	29 ± 11	2,05 ± 0,5	0,875 ± 0,3	13 ± 8,5
	C	0,65 ± 0,1	1267,5 ± 74	343,5 ± 20,5	48,5 ± 0,7	43,5 ± 7,8
C/F + FA + CAG	A	0,65 ± 0,1	1311,5 ± 146	322 ± 17	41,5 ± 2,1	38,5 ± 2,1
	P	0,8 ± 0,1	20,5 ± 2	2 ± 0,5	0,475 ± 0,04	20,5 ± 13,4
	C	1 ± 0,1	1368,5 ± 146	332 ± 17	44,5 ± 0,7	39 ± 2,8

A – alimentação; P – permeado; C – concentrado.

Também se observa a semelhança nos resultados obtidos quando é utilizado o pré-tratamento composto pelo processo de coagulação/floculação e filtro de areia com o mesmo tratamento adicionado do processo de sorção com CAG; o que demonstra que a adição de mais uma etapa de tratamento com CAG não é necessária.

Na Tabela 22 é apresentada uma comparação entre as características da água clarificada e a corrente de permeado obtida neste trabalho. A água clarificada é a utilizada como água de reposição da torre de resfriamento. Observa-se que para todos os parâmetros analisados a qualidade da corrente de permeado foi superior indicando um possível reuso como água de reposição, podendo-se dizer que foi um resultado bastante satisfatório, tendo em vista o alto desempenho das membranas, mesmo reutilizadas.

Tabela 22. Características da água clarificada e a faixa de valores obtidos neste trabalho para a corrente de permeado do processo de membranas.

	Água Clarificada	**Corrente de Permeado**
pH	6,6 – 7,4	6 – 7,0
Turbidez (NTU)	21	0,2 – 1,0
Condutividade elétrica ($\mu S.cm^{-1}$)	147	20 - 55
Dureza Total ($mg\ CaCO_3.L^{-1}$)	36	2,0 – 2,05
Sílica ($mg\ SiO_2.L^{-1}$)	15 – 19	0,45 – 3,0
DQO ($mg\ O_2.L^{-1}$)	8 - 16	2 - 30

Fonte: Rosa (2012)

4.6 Análises de SDI

As análises de SDI são uma medida indireta da tendência ao *fouling* que uma solução apresenta quando é utilizada como corrente de alimentação para um sistema de filtração com membranas de OI.

Após a montagem do equipamento, o mesmo foi lavado com uma solução de ácido oxálico para remover qualquer impureza e resíduos que pudesse estar presente no cilindro e nas conexões.

Antes da realização das medidas com as amostras tratadas, fez-se um teste com água MiliQ, a qual deve resultar num valor bem baixo de SDI, por não apresentar contaminantes passíveis de causar *fouling* nas membranas. Após, fez-se as medidas com o efluente bruto e com os efluentes tratados nos diferentes processos de pré-tratamento. Os resultados de SDI obtidos encontram-se na Tabela 23.

Cabe salientar, que para estas medidas de SDI, foi requerida uma grande quantidade de efluente, sendo que, no caso do tratamento com coagulação/floculação e filtro de areia, foram utilizados 8,0 litros de amostra tratada. Sendo assim, não foram realizadas medidas para o tratamento com CAG, pois o efluente obtido apresentou características bastante semelhantes tanto nas análises químicas como no seu desempenho no sistema de filtração com membranas.

Tabela 23. Resultados de SDI_5 para os diferentes pré-tratamentos utilizados.

Amostras	**SDI para a 3ª amostra**	**SDI para a 4ª amostra**
Efluente Bruto	16	15
Tratado com Coag/Floc	16	16
Tratado com Coag/Floc + Filtro de Areia	-	5,5

Como já mencionado, o alto valor obtido para o SDI_5 após o tratamento por coagulação/floculação pode ser devido à permanência de sólidos e materiais em suspensão remanescentes do próprio tratamento ou pela concentração de sílica e dureza ainda ser alta a ponto de formar depósitos na superfície da membrana. Já após o tratamento juntamente com o filtro de areia, estes materiais foram retidos, melhorando a qualidade do efluente tratado e, por consequência, diminuindo a tendência ao *fouling*, o que é comprovado pelo baixo valor de SDI_5 obtido.

4.6.1 Análise das membranas utilizadas no SDI

As diferenças entre os pré-tratamentos propostos também podem ser avaliadas através da análise das membranas de MF utilizadas nos testes de SDI. A Figura 22 apresenta fotografias das membranas de MF utilizadas nos testes de SDI. Observam-se diferenças visuais na coloração das membranas usadas quando comparadas com a membrana nova e, para o efluente bruto, esta diferença é muito mais acentuada, a membrana apresenta uma coloração marrom escura.

Pela análise das imagens apresentadas na Figura 23, nota-se uma grande diferença entre a membrana que entrou em contato com o efluente bruto e as demais com o efluente tratado, o que é um grande indício da eficiência dos pré-tratamentos utilizados. Porém, como mencionado, o alto valor obtido de SDI após a etapa de coagulação/floculação pode ser devido à permanência de partículas em suspensão remanescentes do tratamento e à elevada quantidade de sílica presente, ainda superior ao indicado, resultando em um precipitado sobre a superfície da membrana.

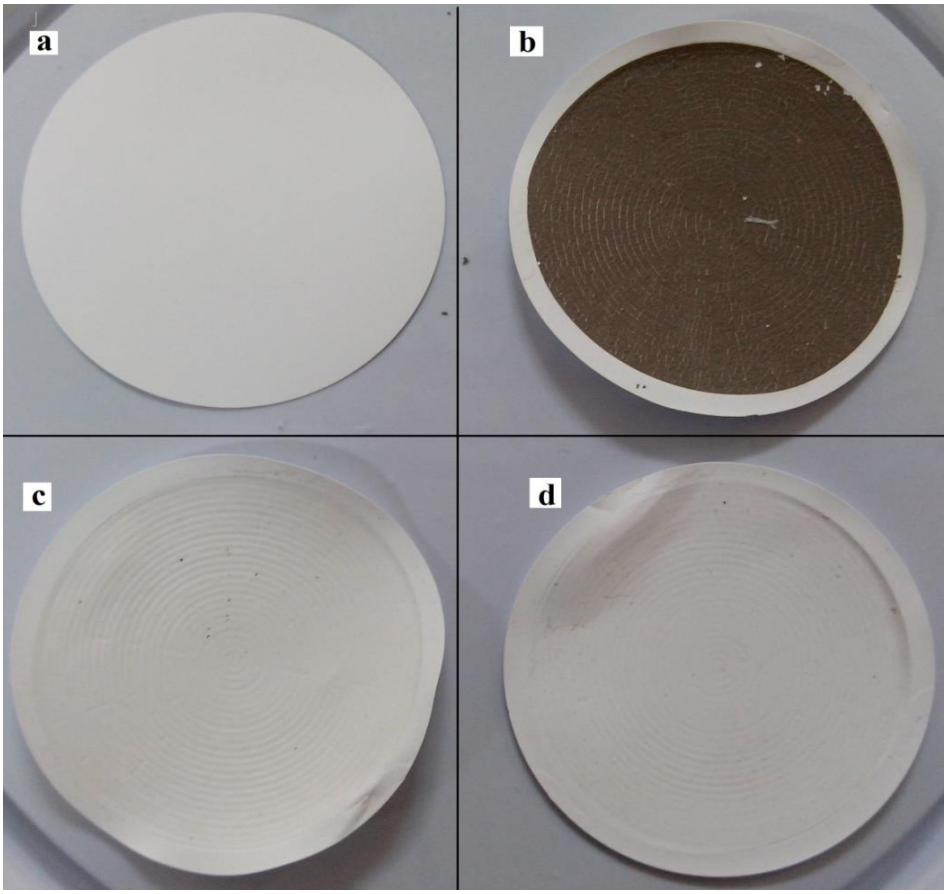

Figura 23. Imagens das membranas de SDI nova (a), após efluente bruto (b), após tratamento com coagulação/floculação (c) e após coagulação/floculação e filtro de areia (d).

A Figura 24 apresenta as micrografias das membranas de MF utilizadas nos testes de SDI. Observa-se que a imagem para o efluente bruto apresenta uma característica de lodo com células maiores, como se fossem rachaduras, causado por aglomerados de substâncias com maior massa molar ou por interações mais intensas devido às substâncias presentes no efluente. Para a membrana onde foi utilizado o efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação este efeito é minimizado, resultando em, mesmo com um aumento maior, rachaduras com células menores. Quando o efluente tratado por coagulação/floculação seguida pela filtração em filtro de areia foi utilizado e para o aumento de 100 vezes não foi possível identificar a presença de lodo na superfície da membrana.

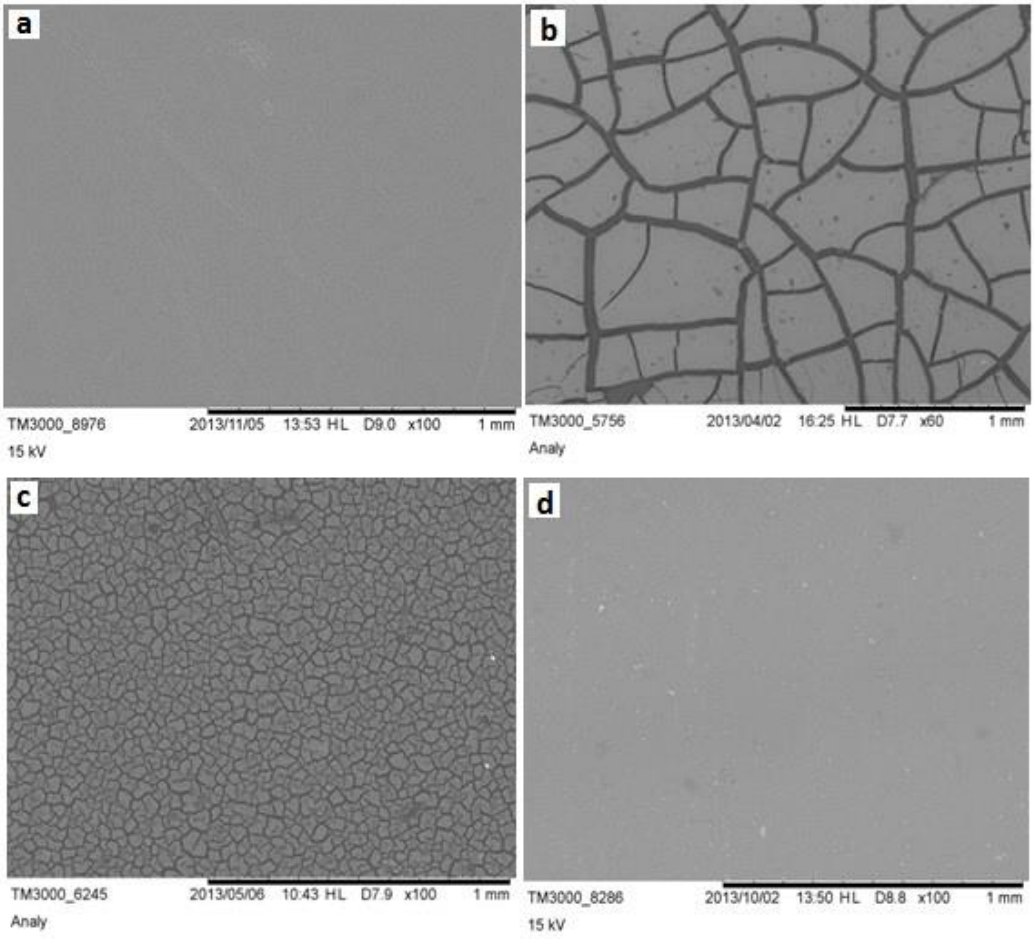

Figura 24. Imagens de MEV das membranas de SDI: nova (a), após a passagem do efluente bruto (b), após experimento com o efluente tratado com coagulação/floculação (c) e do experimento com o efluente tratado com coagulação/floculação e filtro de areia (d).

Ainda, podem-se comparar as substâncias presentes nas amostras, através dos resultados das análises de EDS apresentados nas Figuras 25, 26, 27 e 28. À medida que mais etapas de pré-tratamento são introduzidas observa-se uma diminuição dos picos de cálcio, magnésio, alumínio e sílica, sendo que os melhores resultados foram para o efluente que foi pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação e filtro de areia.

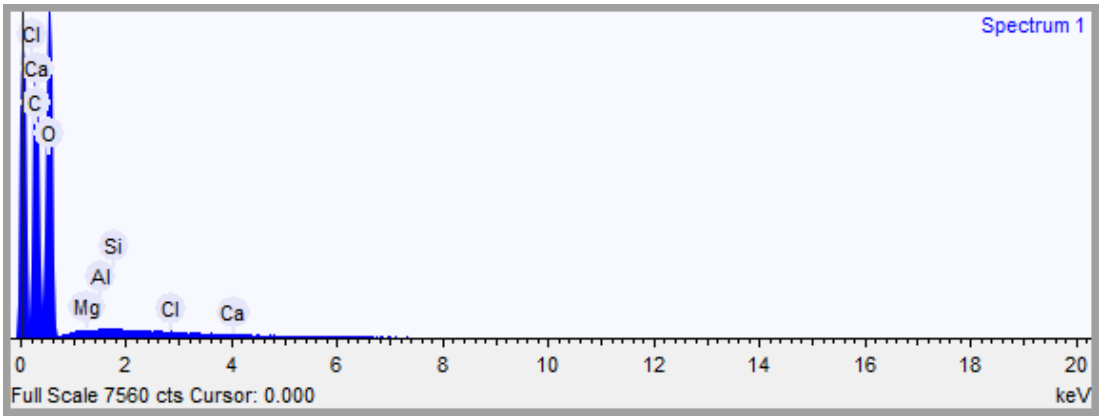

Figura 25. Espectrograma de EDS de uma membrana nova de SDI.

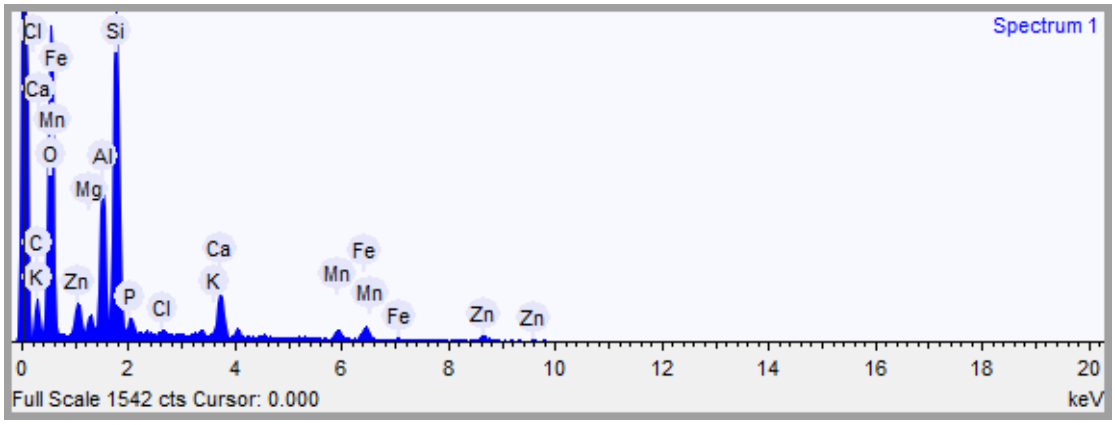

Figura 26. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente bruto.

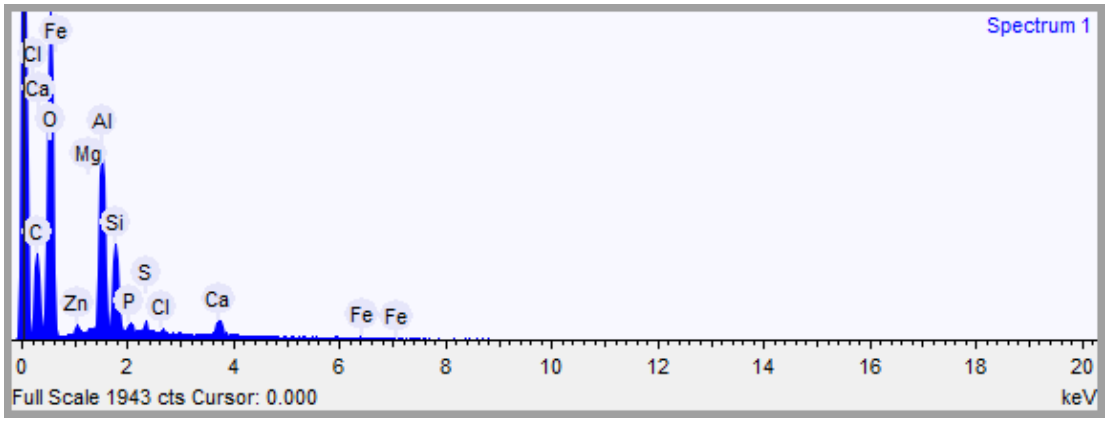

Figura 27. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente tratado com coagulação/floculação.

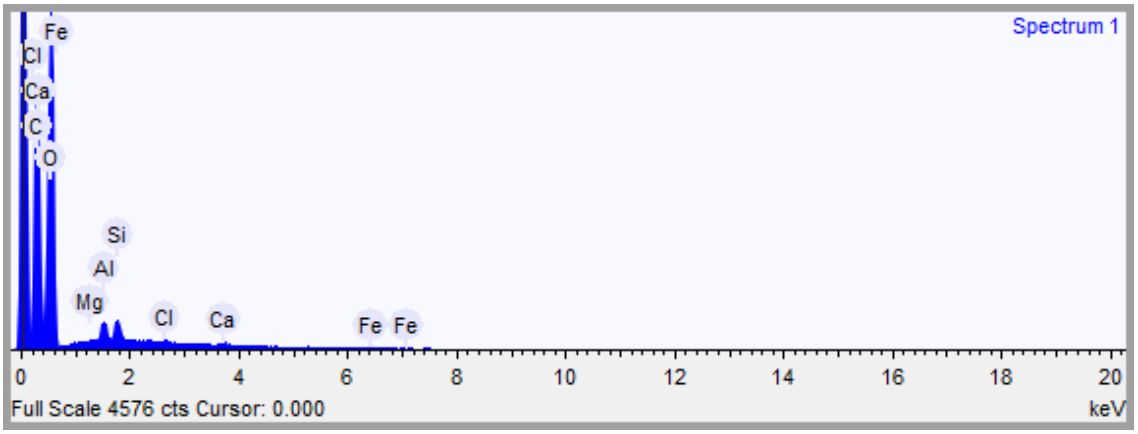

Figura 28. Espectrograma de EDS da membrana de SDI utilizada na análise do efluente tratado com coagulação/floculação e filtro de areia.

A sílica, conforme observado nos resultados analíticos, não foi completamente removida, porém pode-se ter alcançado uma concentração que não afeta tanto o processo de filtração com membranas, reduzindo a formação de depósitos, resultando em uma maior qualidade para alimentação do sistema de filtração com membranas de OI descartadas; observa-se também, que os melhores resultados foram obtidos após o pré-tratamento com a coagulação/floculação e o filtro de areia.

Altman *et al*. (2012) também realizaram análises de MEV e EDS, porém das membranas de nanofiltração, alimentadas com a corrente de purga pré-tratada pelo processo combinado de filtro de areia e sorção com carvão ativado. Os autores encontraram resultados semelhantes de EDS, onde excluindo o oxigênio, a sílica está como o segundo componente majoritário depositado na superfície da membrana, além de outros contaminantes como fósforo, magnésio, cálcio e alumínio.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho apresentou um estudo sobre diferentes processos de pré-tratamentos e a sua combinação para um sistema de osmose inversa, com o intuito de tratar uma corrente de purga utilizando membranas de osmose inversa descartadas de uma unidade de desmineralização de águas, para reuso como água de *make-up* da torre de resfriamento.

Cada pré-tratamento proposto foi analisado separadamente, sendo analisados os parâmetros turbidez, DQO, sílica, dureza e condutividade elétrica para avaliação da eficiência de cada processo.

O primeiro pré-tratamento proposto foi o processo de coagulação/floculação, onde foram testados quatro diferentes coagulantes e um floculante. Os testes iniciais foram feitos com as duas primeiras amostras recebidas, ondese verificou que as melhores combinações de reagentes foram 420 ppm de G-Floc 1001, 200 ppm de G-Floc 2000, 180 ppm de sulfato de alumínio e 50 ppm de cloreto férrico, em conjunto com 0,5 ppm, 0,6 ppm, 0,4 ppm e 0,4 ppm de floculante Mafloc, respectivamente. Através de análises visuais do clarificado e medidas de turbidez, foi determinado como melhor resultado a combinação de reagentes G-Floc 1001 e Mafloc, a qual resultou em uma turbidez de 0,95 NTU, valor considerado adequado para alimentação de sistemas de OI. Com a 3ª e 4ª amostras repetiu-se o tratamento com o melhor resultado e também foram analisados os demais parâmetros, constatando-se remoções de 50% de sílica, 30% de dureza total, 30 a 50% de DQO e novamente valores de turbidez abaixo de 1,0 NTU.

O filtro de areia foi primeiramente avaliado como etapa única de tratamento, para comparação com o estudo realizado anteriormente em planta piloto, constatando-se a necessidade de outros processos para garantir um pré-tratamento adequado. Foi então, proposto como etapa posterior à coagulação/floculação, alcançando valores ainda melhores de turbidez, em torno de 0,3 NTU e reduzindo ainda mais as remoções dos demais contaminantes.

Nos ensaios de sorção com carvão ativado, não foram obtidos resultados satisfatórios que permitissem avaliar a real eficiência do carvão nas condições estudadas;foi levantada a hipótese de que a presença de alguns dos contaminantes poderia estar prejudicando o processo de sorção.

Através das caracterizações das membranas descartadas de OI, constatou-se que a retenção salina era de aproximadamente 97%, mesmo tendo sido armazenadas sem nenhum cuidado ou dosagem de produtos químicos, indicando a possibilidade da sua reutilização no tratamento de efluentes para geração de um permeado de menor qualidade.

Após os experimentos no sistema de osmose inversa com as diferentes correntes pré-tratadas, observou-se um comportamento semelhante entre os fluxos obtidos com o efluente bruto e o tratado com coagulação/floculação, sendo que foram os que apresentaram os valores mais baixos. Os resultados das correntes tratadas pela combinação dos processos de coagulação/floculação e filtro de areia e ainda com o de sorção com CAG como etapa finaltambémforam semelhantes, apresentando os maiores fluxos permeados.

O valor baixo para o fluxo com a corrente tratada por coagulação pode ser atribuído à permanência de pequenas partículas e flocos em suspensão após o tratamento, as quais após a passagem pelo filtro de areia ficam retidas no meio filtrante.

No sistema de OI, o efluente tratado também com o carvão ativado, como já mencionado, apresentou comportamento semelhante ao tratado por coagulação/floculação e filtro de areia, comprovando os resultados obtidos nos ensaios anteriores, não justificando o seu uso nas condições estudadas.

Apesar de não se ter observado a ocorrência de *fouling* devido às condições operacionais testadas, as análises de SDI permitiram confirmar que os contaminantes

presentes na corrente tratada são potenciais causadores de *fouling*, como a sílica, alumínio e o cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza. Também se pôde perceber a diminuição destas incrustações após os pré-tratamentos, apontando novamente a combinação da coagulação/floculação e filtro de areia como a melhor opção.

Sabe-se que para alimentação dos sistemas de OI, os parâmetros utilizados para avaliação da correntesão uma turbidez menor do que 1,0 NTU e um SDI_5 menor do que 9,0. Levando em consideração estes valores, pode-se dizer que a corrente de purga tratada pela coagulação/floculação e filtro de areia estaria de acordo para o sistema de membranas com módulos espirais descartados, pois foram alcançados valores de 0,3 NTU para a turbidez e um SDI_5 de 5,5.

A purga apresenta em sua composição, diversos componentes além dos analisados, o que dificulta não só o pré-tratamento como a operação do sistema, uma vez que a presença de alguns desses elementos influencia na formação do *fouling*. Além disso, a presença de altos teores de sílica é um fator agravante, devido às dificuldades de remoção desse tipo de incrustação, que na maioria das vezes é irreversível.

Considerando as limitações experimentais e os resultados obtidos neste trabalho, torna-se evidente a importância derealizar experimentos em escala piloto, para ser possível avaliar a eficiência do pré-tratamento proposto.

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo mais aprofundado com o carvão ativado granular, avaliando-se outras condições ou até mesmo o modo de operação, como uma filtração em leito fixo, tendo em vista que não foram obtidos bons resultados. Ainda, realizar uma análise físico-química completa da purga visando identificar a presença de outros compostos prejudiciais aos sistemas de OI podendo aprimorar ainda mais o pré-tratamento proposto. Seria válida também a realização de novos testes com este tratamento, na pressão utilizada anteriormente no estudo em planta piloto, e por um maior tempo de operação, com o objetivo de melhor visualizar a ocorrência ou não de *fouling*.

Referências Bibliográficas

Abdessemed, D.; Nezzal, G. Treatment of primary effluent by coagulation – adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, v. 152, p. 367-373, 2002.

Alcázar, C. B.; Vela, M. C. V.; Zafrilla, J. M. G.; García, J. L. Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 883-889, 2010.

Alhadidi, A.; Kemperman, A. J. B.; Schurer, R.; Schippers, J. C.; Wessling, M.; Vander Meer, W. G. J. Using SDI, SDI^{+} and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant. *Desalination*, v. 285, p. 153-162, 2012.

Altman, S. J.; Jensen, R. P.; Cappelle, M. A.; Sanchez, A. L.; Everett, R. L.; Anderson Jr, H. L.; McGrath, L. K. Membrane treatment of side-stream cooling tower water for reduction of water usage. *Desalination*, v. 285, p. 177–183, 2012.

ASTM D 4189-95 (Reapproved 2002), Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of water.

Bonnelye, V.; Sanz, M. A.; Durand, J. P.; Plasse, L.; Gueguen, F.; Mazounie, P. Reverse osmosis on open intake seawater: pre-treatment strategy. *Desalination*, v. 167, p. 191-200, 2004.

Braun, G.; Hater, W.; Kolk, C. Z.; Dupoiron, C.; Harrer, T.; Götz, T. Investigations of silica scaling on reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 250 p. 982–984, 2010.

Cassini, A. S. Estudo de Processos Alternativos no Pré-tratamento de Efluentes Provenientes da Produção de Isolados Protéicos. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2008.

Çeçen, F. & Aktas, O. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. First Edition, Wiley-VCH, 2011.

Christino, F. P.; Júnior, A. J. & Sampaio, A. C. Tratamento para remoção de sílica de água subterrânea. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2008.

Cob, S. S; Beaupin, C.; Hofs, B.; Nederlof, M. M.; Harmsen, D. J. H.; Cornelissen, E. R.; Zwijnenburg, A.; Güner, F. E. G.; Witkamp, G. J. Silica and silicate precipitation as limiting factors in high-recovery reverse osmosis operations. Journal of Membrane Science, v. 423–424, p. 1-10, 2012.

Den, W. & Wang, C. J. Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 59, p. 318–325, 2008.

Edzwald, J. K.; Haarhoff, J. Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry, contaminants, and coagulation. *Water Research*, v. 45, p. 5428-5440, 2011.

Elguera, A. M.; Baez, S. O. P.; Development of the most adequate pre-treatment for high capacity seawater desalination plants with open intake. *Desalination*, v. 184 p. 173–183, 2005.

Féris, L.A. Tratamento eficiente de efluentes e reúso da água na indústria: uma meta a ser atingida. Revista do CREA-RS, n. 44, p. 31, 2008.

Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, v. 216, p. 1–76, 2007.

Gabelich, C. J.; Yun, T. I.; Coffey, B. M. & Suffet, I. H. M. Pilot-scale testing of reverse osmosis using conventional treatment and microfiltration. *Desalination*, v. 154, p. 207-223, 2003.

Greenlee, L. F.; Lawler, D. F.; Freeman, B. D.; Marrot, B.; Moulin, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, v. 43, p. 2317-2348, 2009.

Gryselbrecht, K.; Houtte, E. V.; Pinoy, L.; Verbauwhede, J.; Bruggen, B. V.; Meesschaert, B. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 65, p. 116-123, 2012.

Gutman, I. S.; Hasson, D. Feed water pretreatment for desalination plants. *Desalination*, v. 264, p. 289-296, 2010.

Habert, A. C.; Borges, C. P. & Nobrega, R. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro, e-papers, p.181, 2006.

Hafsi, M.; Khaoua, A.; Abdellah, S. B.; Tabib, M. E. Effects of the chemical injection points in pre-treatment on reverse osmosis (RO) plant performance. *Desalination*, v. 167, p. 20-216, 2004.

Ioannou, L. A.; Michael, C.; Vakondios, N.; Drosou, K.; Xekoukoulotakis, N. P.; Diamadopoulos, E.; Kassinos, D. F. Winery wastewater purification by reverse osmosis and oxidation of the concentrate by solar photo-Fenton. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 659-669, 2013.

Isaias, N. P. Experience in reverse osmosis pretreatment. *Desalination*, v. 139, p. 57-64, 2001.

Klemes, J. J. Industrial water recycle/reuse. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 1, p. 238–245, 2012.

Kraemer, C. F. Construção e Pré-Operação de uma Planta Piloto de Osmose Inversa e Nanofiltração na Indústria. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2009.

Kurt, E.; Imer, D. Y. K.; Dizge, N.; Chellam, S.; Koyuncu, I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. *Desalination*, v. 302, p. 24–32, 2012.

Lee, J. W.; Kwon, T. O. & Moon, I. S. Performance of polyamide reverse osmosis membranes for steel wastewater reuse. *Desalination*, v. 177, p. 69-82, 2005.

Lawler, W.; Wijaya, T.; Antony, A.; Leslie, G.; Le-Clech, P. Reuse of reverse osmosis desalination membranes. IDA World Congress, 2011.

Lawler, W.; Hartke, Z. B.; Cran, M. J.; Duke, M.; Leslie, G.; Ladewig, B. P.; Clech, P. L. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverseosmosis membranes. *Desalination*, v. 299, p. 103-112, 2012.

Lisdonk, C. A. C. V.; Rietman, B. M.; Heijman, S. G. J.; Sterk, G. R.; Schippers, J. C. Prediction of super saturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems. *Desalination*, v. 138, p. 259-270, 2001.

Ma, W.; Zhao, Y.; Wang, L. The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis. *Desalination*, v. 203, p. 256-259, 2007.

Madaeni, S. S. & Eslamifard, M. R. Recycle unit wastewater treatment in petrochemical complex using reverse osmosis process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 404–409, 2010.

Mänttäri, M.; Viitikko, M.; Nyström, M. Nanofiltration of Biologically tested effluents from the pulp and paper industry. *Journal of Membrane Science*, v. 272, p. 152-160, 2006.

Membrane Technology and Research. Disponível em: http://www.mtrinc.com/faq.html. Acessado em: 04/11/2013, às 09:31.

Mezohegyi, G.; Zee, F. P. V.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 102, p. 148-164, 2012.

Mirre, R. C. Metodologia para o gerenciamento sustentável do reúso de águas e efluentes industriais por meio da integração de processos. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, 2012.

Mirre, R. C.; Yokoyama, L.; Pessoa, F. L. P. Reúso de efluentes industriais em refinarias de petróleo usando o método DFA para sistemas regenerativos. *Revista Ambiente & Água*, v. 6, n. 3, p. 127-151, 2011.

Mohamedou, E. O.; Suarez, D. B.; Vince, F.; Jaouen, P. & Pontie, M. Newlives for old reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, v. 253, p. 62-70, 2010.

Moreti, L. O. R.; Camacho, F. P.; Bongiovani, M. C.; Stroher, A. P.; Nishi, L.; Vieira, A. M. S.; Bergamasco, R. Emprego das sementes de moringa oleiferalam, como coagulante alternativo ao policloreto de alumínio (PAC), no tratamento de água para fins potáveis. *Revista e-xacta*, Belo Horizonte, v. 6, n. 1, p. 153-165, 2013.

Nascimento, J. F. Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reuso. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

Oliveira, D. R. Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFRJ, 2007.

Pollo, L. D. Reaproveitamento de Águas e Efluentes Inorgânicos de uma Indústria Petroquímica. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2004.

Prihasto, N.; Liu, Q. F.; Kim, S. H. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system. *Desalination*, v. 249, p. 308-316, 2009.

Quevedo, N.; Sanz, J.; Ocen, C.; Lobo, A.; Temprano, J. & Tejero, I. Reverse osmosis pretreatment alternatives: Demonstration plant in the seawater desalination plant in Carboneras, Spain. *Desalination*, v. 265, p. 229-236, 2011.

Quevedo, N.; Sanz, J.; Ocen, C.; Lobo, A.; Temprano, J. & Tejero, I. Filtration demonstration plant as reverse osmosis pretreatment in an industrial water treatment plant. *Desalination*, v. 286, p. 49-55, 2012.

Revista Meio Filtrante. Água de Resfriamento, porquê mantê-la limpa? n. 6, 2003. Disponível em: http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=72 Acesso em: 22 de setembro de 2013.

Reznik, S. G.; Katz, I. & Dosoretz, C. G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis ofmembrane bioreactor effluents. *Water Research*, v. 42, p. 1595-1605, 2008.

Rodríguez, J. J.; Jiménez, V.; Trujillo, O. & Veza, J. M. Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment. *Desalination*, v. 150, p. 219-225, 2002.

Rosa, D. F. Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reuso da purga de torres de resfriamento. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2012.

Santoyo, A. B.; Carrasco, J. L. G.; Gómez, E. G.; Martin, M. F. M.; Montesinos, A. M. H. Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination*, v. 155, p. 101-108, 2003.

Santoyo, A. B.; Carrasco, J. L. G.; Gómez, E. G.; Martin, M. F. M.; Montesinos, A. M. H. Spiral-wound membrane reverse osmosis and thetreatment of industrial effluents. *Desalination*, v. 160, p. 151-158, 2004.

Schmeling, N.; Konietzny, R.; Sieffert, D.; Rölling, P.; Staudt, C. Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 6, p. 789-800, 2010.

Schneider, I.A.H. Tratamento primário de um efluente contendo proteínas de soja por flotação por ar dissolvido e sedimentação. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, 1991.

Sheikholeslami, R.; Bright, J. Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 143, p. 255-267, 2002.

Shon, H. K.; Vigneswaran, S. & Cho, J. Comparison of physic-chemical pretreatment methods to seawater reverse osmosis: Detailed analyses of molecular weight distribution of organic matter in initial stage. *Journal of Membrane Science*, v. 320, p. 151-158, 2008.

Silva, C. A. Estudos aplicados ao uso da *Moringa Oleifera* como coagulante natural para melhoria da qualidade de águas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2005.

Van der Hoek, J. P.; Hofman, J. A. M. H.; Bonné, P. A. C.; Nederlof, M. M.; Vrouwenvelder, H. S. RO treatment: selection of a pretreatment scheme based on fouling characteristics and operating conditions based on environmental impact. *Desalination*, v. 127, p. 89-101, 2000.

Wang, J.; Qu, D.; Tie, M.; Ren, H.; Peng, X.; Luan, Z. Effect of coagulation pretreatment on membrane distillation process for desalination of recirculating cooling water. *Separation and Purification Technology*, v. 64, p. 108–115, 2008.

Wang, Z.; Fan, Z.; Xie, L.; Wang, S. Study of integrated membrane systems for the treatment of wastewater from cooling towers. *Desalination,* v. 191, p. 117-124, 2006.

Zanella, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com $CaCl_2$: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. Dissertação de Mestrado,Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEQ – UFRGS, 2012.

Zeev, E. B.; Belkin, N.; Liberman, B.; Berman, T.; Frank, I. B. Rapid sand filtration pretreatment for SWRO: Microbial maturation dynamics and filtration efficiency of organic matter. *Desalination*, v. 286, p. 120-130, 2012.

Zhang, J.; Chen, L.; Zeng, H.; Yan, X.; Song, X.; Yang, H.; Ye, C. Pilot testing of outside-in MF and UF modules used for cooling tower blowdown pretreatment of power plants. *Desalination*, v. 214, p. 287-298, 2007.

Zhang, J.; Zeng, H.; Ye, C.; Chen, L.; Yan, X. Pilot test of UF pretreatment prior to RO for cooling tower blowdown reuse of power plant. *Desalination,* v. 222, p. 9–16, 2008.