



UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS PARA PURIFICAÇÃO E REÚSO DA ÁGUA DE LAVADORAS DE ROUPA

Roberta Frinhani Nunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger
Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro
Janeiro de 2018

UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS PARA
PURIFICAÇÃO E REÚSO DA ÁGUA DE LAVADORAS DE ROUPA

Roberta Frinhani Nunes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico de Araújo Kronemberger, D. Sc.

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Prof^ª. Daniele Maia Bila, D. Sc.

Prof. Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2018

Nunes, Roberta Frinhani

Utilização de processos de separação com membranas para purificação e reúso da água de lavadoras de roupa/ Roberta Frinhani Nunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVII, 141 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 112-130.

1. Processos com Membranas. 2. Água de lavadoras de roupa. 3. Reúso. I. Kronemberger, Frederico de Araújo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A Deus e à minha amada família,
Roberto, Elisabete e Rodrigo.*

“Ainda que eu tenha o dom de profecia, saiba todos os mistérios e todo o conhecimento e tenha uma fé capaz de mover montanhas, se não tiver amor, nada serei”.

I Coríntios 13, Bíblia Sagrada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, pelo auxílio durante esta caminhada, e fidelidade em todos os momentos.

À minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão pelo exemplo de esforço e perseverança para enfrentar os desafios.

Aos meus orientadores Frederico Kronemberger e Helen Ferraz pela paciência, orientação, disponibilidade e auxílio durante todo o desenvolvimento desta pesquisa, com amizade e competência. Também o meu muito obrigado pela paciência nas muitas dúvidas que tive.

À Paola Díaz e Maurício que contribuíram grandemente na parte experimental deste trabalho. Obrigada também ao João Nicolini, Nity Gonzalez, Karla Licon, à Haline Bachmann, à Gisele Mattedi, e à Amanda que me ajudaram nos experimentos, demonstrando pró-atividade, e transmitindo conhecimento.

Às Doutoradas Cristina Cardoso e Maria Elizabeth Garcia também pela ajuda em momentos importantes.

Aos meus amigos do PAM: Paola Díaz, Bob, Omayra, Karla Licon, Nity Gonzalez, Alana Santos, Viviane Rufino, Kátia Rosa e Alana Melo. Aos meus amigos do Grifit: João Nicolini, Matheus, Jamili e Natali Altoé, Lys, Amanda e Anderson.

A todos os professores que tive até hoje, pela fonte de inspiração para seguir adiante.

Aos laboratórios que abriram as portas para realização das análises da pesquisa: PAM, Grifit, Laboratório de Controle de Poluição das Águas e Coppecomb.

E à CAPES pelo apoio financeiro através da concessão de uma bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc).

UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS PARA PURIFICAÇÃO E REÚSO DA ÁGUA DE LAVADORAS DE ROUPA

Roberta Frinhani Nunes

Janeiro/2018

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger

Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

Os processos de lavagem de roupa utilizam e geram grande quantidade de água. Esta água pode conter componentes provenientes da composição de amaciantes e de detergentes líquidos ou em pó, consistindo, majoritariamente, de surfactantes, fibras de algodão e particulados. A água gerada, quando tratada, pode ser reutilizada para usos menos nobres, e até mesmo na própria lavadora de roupas, reduzindo o requerimento de água potável e minimizando problemas de escassez em áreas urbanas. Dentre as alternativas promissoras têm-se os processos de separação por membranas, produzindo água livre de microrganismos, contaminantes e particulados, destacando-se dentre outras tecnologias como um processo ambientalmente responsável. No presente trabalho foram estudados os processos de Microfiltração, Nanofiltração, Osmose Inversa e coagulação como alternativas de tratamentos para o efluente em análise. Por meio de caracterizações das soluções individuais e das membranas, foi selecionada a membrana de Nanofiltração SR90 por sua maior hidrofiliçidade. Posteriormente foram realizados testes de desempenho dos processos selecionados, a fim de avaliar a qualidade do efluente gerado por estes. Os resultados obtidos atribuem à combinação Microfiltração submersa + Nanofiltração como a mais apropriada para o reúso desta água, em termos de qualidade e processo, fornecendo um efluente com DQO de 24 ± 8 mgO₂/L e COT de 18 mgC/L, além de um fluxo de efluente real 74 % maior quando comparado ao fluxo da NF sem o pré-tratamento.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

USING MEMBRANE SEPARATION PROCESSES FOR PURIFICATION AND
REUSE OF THE WATER FROM LAUNDRY MACHINES

Roberta Frinhani Nunes

January/2018

Advisors: Frederico de Araújo Kronemberger

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

Laundrying processes demand large amounts of water. The resulting wastewater may contain components from the composition of softeners and liquid or powdered detergents, consisting predominantly of surfactants, cotton fibers and particulates. The wastewater generated, when treated, can be reused, even in the washing process itself, reducing the requirement for potable water and minimizing scarcity problems in urban areas. Amongst the promising alternatives, membrane processes can be highlighted as environmentally responsible processes, producing water free of microorganisms, contaminants and particulate matter. In the present work, Microfiltration, Nanofiltration, Reverse Osmosis and coagulation were studied as treatment alternatives for the effluent in analysis. Through the characterization of individual solutions and membranes, the SR90 Nanofiltration membrane was selected, for its higher hydrophilicity. Subsequently, performance tests of the process selected were carried out in order to assess the quality of the effluent produced by these processes. Submerged Microfiltration + Nanofiltration was the most promising combination for the reuse of this water in terms of quality and process, producing an effluent with COD of ± 8 mgO₂/L e TOC of 18 mgC/L, besides a real effluent flux 74% higher when compared to the direct Nanofiltration flux.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação e relevância do trabalho	3
1.2	Objetivos	5
1.3	Organização da Dissertação	6
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1	Água cinza	8
2.2	Composição da água cinza	10
2.2.1	Água da lavadora de roupas	12
2.2.2	Água do banho, banheira e lavatórios	16
2.3	Tratamento da água cinza	18
2.4	Processos com membranas e particularidades da Nanofiltração	19
2.5	Adsorção de surfactantes em membranas	21
2.5.1	Fatores que afetam a adsorção em interfaces sólidas	22
2.5.2	Fatores determinantes do <i>fouling</i>	23
2.5.3	Estratégias para controlar o <i>fouling</i> e minimizar seus efeitos	24
2.6	Processos de separação por membranas para remoção de surfactantes	27
2.6.1	Remoção de surfactantes por Nanofiltração	27
2.6.2	Remoção de surfactantes por Ultrafiltração	30
2.6.3	Remoção de surfactantes por MF, OI e MBR	32
2.6.3.1	Microfiltração	32
2.6.3.2	Osmose Inversa	34
2.6.3.3	Biorreator com Membrana	35
2.7	Águas de reúso	35
2.8	Normas técnicas e legislações para o reúso de águas cinzas residenciais para o Brasil	37
2.9	Considerações finais	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	Materiais	42
3.1.1	Membranas utilizadas	42
3.1.2	Reagentes e surfactantes	43
3.1.3	Efluente real	45
3.1.4	Equipamentos	47
3.3	Curvas de calibração por condutivimetria	47

3.4. Nanofiltração.....	48
3.4.1 Permeações	48
3.4.2 Compactação da membrana	51
3.4.3 Permeabilidade hidráulica.....	51
3.4.4 Teste de propensão ao <i>fouling</i>	52
3.4.5 Processo de limpeza entre as análises	52
3.4.5.1 Nanofiltração.....	52
3.4.5.2 Microfiltração pressurizada	52
3.4.5.3 Microfiltração submersa	53
3.4.6 Teste de eficiência do procedimento de limpeza	53
3.4.7 Teste do fator de concentração volumétrico	54
3.5 Microfiltração	54
3.6. Processo físico-químico	56
3.7. Caracterização das membranas e das soluções.....	57
3.7.1 Ângulo de contato	57
3.7.2 Tensão superficial das soluções de surfactante.....	58
3.7.3 Potencial zeta.....	58
3.7.4 Viscosidade das soluções	59
3.8 Análises de caracterização do efluente real e tratado	59
3.8.1 Índice de densidade de sedimentação (SDI- <i>Silt Density Index</i>).....	59
3.8.2 Demanda química de oxigênio (DQO).....	60
3.8.3 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT).....	61
3.8.4 Sólidos suspensos totais (SST)	62
3.9 Planejamento experimental	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE SURFACTANTES SOBRE AS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS	65
4.1.1 Caracterização interfacial das membranas e soluções individuais.....	65
4.1.2 Efeito da adsorção dos surfactantes na carga da membrana NF90.....	71
4.1.3 Efeito da composição das soluções individuais sobre o desempenho da membrana	72
4.1.3.1 Planejamento experimental para a membrana NF90	72
4.1.3.1.1 Planejamento realizado para o dodecil sulfato de sódio	73
4.1.3.1.2 Planejamento realizado para o brometo de cetiltrimetil amônio.....	75

4.1.4 Efeito da adsorção dos surfactantes presentes no efluente real na carga das membranas SR90, BW30, NFS e NF90	77
4.1.5 Conclusões Parciais	78
4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL UTILIZANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	80
4.2.1 Nanofiltração direta	80
4.2.2 Rejeição a soluções individuais de surfactantes	81
4.2.3 Tratamento de efluente sintético por Nanofiltração com a membrana SR90	83
4.2.4 Tratamento do efluente real	86
4.3 Pré-tratamentos	88
4.3.1 Microfiltração	88
4.3.1.1 Microfiltração pressurizada com o efluente real	88
4.3.1.2 Microfiltração submersa com o efluente real	89
4.3.1.3 Microfiltração pressurizada como pré-tratamento para as membranas de Nanofiltração e de Osmose Inversa	92
4.3.2 Processo físico-químico	95
4.4 Avaliação das estratégias de pré-tratamento	96
4.5 Desempenho da NF e OI após pré-tratamentos	100
4.5.1 Parâmetros de Qualidade do efluente após a NF e OI	100
4.5.2 Potencial de incrustação	102
4.5.3 Estabilidade do fluxo da Nanofiltração	104
4.5.4 Potencial de incrustação da membrana em teste de concentração	105
4.6 Limpeza da membrana	106
4.7 Conclusões da Parciais	107
5. CONCLUSÕES	109
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXO A	131
ANEXO B	133
ANEXO C	135
ANEXO D	137
ANEXO E	138
ANEXO F	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de utilização das águas residuárias (Adaptado de GANROT, 2005). . . 9	9
Figura 2. Classificação dos surfactantes (Adaptado de JONSSON <i>et al.</i> , 1997). 10	10
Figura 3. Estrutura dos surfactantes e exemplo de micela formada em ambiente aquoso (Adaptado de MANIASSO, 2001). 11	11
Figura 4. Meios de tratamento da água cinza (Adaptado de LI; WICHMANN; OTTERPOHL, 2009). 18	18
Figura 5. Representação do comportamento do fluxo na filtração convencional e tangencial (Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). 19	19
Figura 6. Distribuição de concentração entre a membrana e a camada limite de polarização (Adaptado de NAGY; KULCSÁR; NAGY, 2011). 20	20
Figura 7. Fluxo de filtração em função da pressão operacional (Adaptado de TARDIEU, 1997). 25	25
Figura 8. Representação da Distribuição de Donnan (Adaptado de PEETERS, 1967). 29	29
Figura 9. Representação do Potencial de Donnan e do Potencial Zeta (Adaptado de PEETERS, 1967). 29	29
Figura 10. Retrolavagem da membrana de MF (Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). 32	32
Figura 11. (a) Estrutura dos surfactantes SDS (Adaptado de MAHESH <i>et al.</i> , 2011); (b) CTAB (Adaptado de MAHESH <i>et al.</i> , 2011); (c) Triton X-10 (Adaptado de RUIZ; HIERREZUELO; MOLINA-BOLIVAR, 2015); (d) Tween 80 (Adaptado de HILLGREN; LINDGREN; ALDÉN, 2002). 45	45
Figura 12. Unidade de Nanofiltração utilizada nos experimentos. 50	50
Figura 13. Sistema de MF pressurizada de bancada. 55	55
Figura 14. MEV da fibra oca produzido pela empresa PAM. 55	55
Figura 15. Sistema de MF submersa ilustrado, sem considerar o tipo de operação de retrolavagem. 56	56
Figura 16. Efluente real, tratado nas condições ótimas de coagulação. 57	57
Figura 17. Goniômetro OCA15EC utilizado para medição do ângulo de contato. 57	57
Figura 18. Membranas que apresentaram aumento no ângulo de contato e soluções de imersão. 67	67

Figura 19. Adsorção do surfactante catiônico com exposição da cauda hidrofóbica (a); adsorção do surfactante aniônico com exposição da cauda hidrofóbica (b).....	68
Figura 20. Esquema plausível de adsorção do Tween 80 sobre a superfície das membranas NFS, NF90, SR90, NP030 (Adaptado de NGUYEN; SCHWARZ; SCHOMÄCKER, 2015).....	69
Figura 21. Membranas que apresentaram diminuição no ângulo de contato e soluções de imersão.....	69
Figura 22. Esquematisação da adsorção do SDS nas membranas NFS, BW30 e SR90 (Adaptado de CHILDRESS; ELIMELECH, 2000).....	70
Figura 23. Adsorção do Triton X-100.	70
Figura 24. Variação do Potencial Zeta da membrana NF90 em função da concentração total de surfactantes (a) mistura de surfactantes, (b) CTAB, (c) Tween 80, (d) SDS (pH 6-7).	71
Figura 25. Variação do potencial zeta com o volume de efluente real adicionado.	77
Figura 26. Fluxo de água em função da pressão operacional. Vazão de alimentação de 48,8 L/h.....	80
Figura 27. Rejeição aos surfactantes e sais. Pressão de operação 15 bar, vazão de alimentação de 48,8 L/h.....	82
Figura 28. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com sabão em pó da marca X, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.	84
Figura 29. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com o amaciante da marca Y, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.	84
Figura 30. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com a mistura do amaciante da marca Y e sabão em pó da marca X, mantendo-se as concentrações anteriores de amaciante e sabão em pó, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.....	85
Figura 31. Fluxo do efluente real, na Nanofiltração direta com a membrana SR90 em função da pressão operacional (a); e com o tempo, na pressão de 20 bar, e vazão de 48,8 L/h (b).	86
Figura 32. Fluxo do efluente real ao longo do tempo na membrana de Microfiltração pressurizada (0,45 μ m), a uma pressão operacional de 2,1 bar.	88
Figura 33. Fluxo hidráulico da membrana de Microfiltração pressurizada com a membrana virgem (a) e após permear o efluente real (b) (0,45 μ m).....	89
Figura 34. Fluxo da MF submersa ao efluente real, a uma pressão de 0,3 bar.	90

Figura 35. Fluxo hidráulico da MF submersa com a membrana virgem (a) e após a permeação com o efluente real (b).	91
Figura 36. Fluxos das soluções sintéticas nas respectivas membranas em estudo. Pressão de 15 bar e vazão de escoamento de 48,8 L/h.	93
Figura 37. Efluente antes e após os tratamentos em análise.....	100
Figura 38. Avaliação da eficiência dos pré-tratamentos em análise para as membranas SR90 (a) e NFS (b), em uma pressão de 15 bar, e vazão de alimentação de 22 L/h. ...	103
Figura 39. Variação do fluxo com o tempo em pré-tratamentos diferentes, a vazão de 48,8 L/h, e pressão de 15 bar.	104
Figura 40. Variação da vazão de escoamento e da pressão, com o efluente proveniente da MF submersa + Nanofiltração com a membrana SR90.....	105
Figura 41. Teste do grau de recuperação com o efluente real após MF submersa + Nanofiltração com a membrana SR90. na pressão de 15 bar, e vazão de escoamento de 48,8 L/h.....	106
Figura 42. Análise das combinações para o tratamento do efluente proveniente da lavadora de roupas.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos utilizados na Máquina de Lavar e suas respectivas composições. X e Y representam marcas comerciais registradas.....	13
Tabela 2. Características da água proveniente da lavadora de roupas.....	16
Tabela 3. Características da água cinza do banho e banheira.....	17
Tabela 4. Características de membrana utilizadas para a Nanofiltração (Adaptado de KORZENOWSKI et al., 2012).....	28
Tabela 5. Parâmetros de qualidade para cada tipo de reúso segundo NBR 13969/1997.38	
Tabela 6. Parâmetros específicos, conforme a Lei Municipal 2956/11 de Niterói (SRA ENGENHARIA, 2018).....	39
Tabela 7. Critérios de reúso para água de processo, de torre de resfriamento, lavagem de pisos e irrigação (Adaptado de JUNIOR, 2006).....	40
Tabela 8. Especificações das membranas utilizadas.	43
Tabela 9. Especificações dos reagentes e surfactantes utilizados.....	44
Tabela 10. Composição dos produtos utilizados na máquina de lavar roupa.	46
Tabela 11. Especificações dos equipamentos utilizados.	47
Tabela 12. Dados para cálculo do número de Reynolds e velocidade de escoamento. .	49
Tabela 13. Vazão de escoamento expressa em velocidade e valor do número de Reynolds (Re).	49
Tabela 14. Intervalo de estudo das variáveis.	63
Tabela 15. Valores reais e codificados utilizados no planejamento.	63
Tabela 16. Matriz do Planejamento Experimental.	64
Tabela 17. Tensão superficial das soluções aquosas dos surfactantes.....	65
Tabela 18. Potencial Zeta em pH 7 e ângulo de contato entre as soluções aquosas e as membranas.....	67
Tabela 19. Resultados do Planejamento Experimental para o SDS.	74
Tabela 20. Resultado do Planejamento Experimental para o CTAB.	76
Tabela 21. Características do efluente real e após a Nanofiltração direta.	87
Tabela 22. Concentração e fluxo das soluções individuais, na pressão de 15 bar.....	92
Tabela 23. Testes de coagulação variando-se o pH e a concentração de coagulante.	96

Tabela 24. Parâmetros de qualidade do efluente real antes e após os tratamentos. Os dados apresentados para o efluente real são as faixas de valores encontradas pela caracterização de 5 amostras distintas.	97
Tabela 25. Parâmetros de qualidade do efluente real após as combinações de processos indicadas.	101

LISTA DE ABREVIATURAS

- DQO: Demanda Química de Oxigênio
- NF: Nanofiltração
- OI: Osmose Inversa
- PSM: Processos de Separação por Membranas
- DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
- SDI: *Silt Density Index*
- MF: Microfiltração
- CMC: Concentração Micelar Crítica
- N_T: Nitrogênio Total
- P_T: Fósforo Total
- RBC: Reator Biológico Rotativo de Contato
- SBR: Reator Sequencial em Batelada
- BRM: Bioreator com membrana
- UF: Ultrafiltração
- SDS: Dodecil sulfato de sódio
- DTAB: Brometo de dodeciltrimetil amônio
- EDTA: Ácido etilenodiamino tetra-acético
- NBR: Norma Brasileira
- MEV: Microscópio eletrônico de varredura
- PAC: Policloreto de Alumínio
- FCV: Fator de concentração volumétrico

1.INTRODUÇÃO

O tratamento e reúso da água cinza é uma das formas de minimizar o problema iminente da escassez de água em áreas urbanas. Após seu tratamento, esta água pode ser reutilizada em descargas de vasos sanitários, lavagem de carros ou irrigação de jardins, reduzindo de 29 a 47% o requerimento por água potável em uma residência (HOURLIER *et al.*, 2010). Países como Austrália, Japão e alguns municípios da Espanha já consideram o reúso de água cinza tratada para os fins supracitados, ou mesmo não tratada, para o fim de irrigação, sendo incentivado pelo governo australiano com programas de instalação de unidades de tratamento. No Japão, tornou-se obrigatório o reúso da água cinza para edifícios com área a partir de 30.000 metros quadrados, ou com potencial de reúso de 100 metros cúbicos por dia (ALLEN; CHRISTIAN-SMITH; PALANIAPPAN, 2010).

O reúso da água cinza requer sua separação da água negra (água que vai para o esgoto e contém maior teor de matéria orgânica), o que não corresponde a uma prática comum de encanamento em alguns países. Uma das dificuldades da adição deste sistema em edifícios é a complexidade do sistema a ser adicionado, como a quantidade de pontos de coleta e distribuição necessários e a viabilidade de alteração da estrutura do edifício (ALLEN; CHRISTIAN-SMITH; PALANIAPPAN, 2010). A qualidade e características da água cinza podem variar de residência para residência, e também na própria residência, conforme a quantidade de água utilizada, e atividades realizadas pelos moradores, o que depende de diversos fatores sazonais (JEFERSSON *et al.*, 2004).

A água cinza é definida como a combinação de todas as fontes de água doméstica, exceto a da descarga, sendo assim menos poluída do que a água negra. Esta água contém teor médio de 48 g de DQO por pessoa, enquanto a água negra apresenta, em média, 72 g de DQO por pessoa. A maior parte da DQO tem origem nos produtos químicos e detergentes utilizados para limpeza. A água também contém componentes químicos provenientes do uso de shampoos, perfumes, tinturas e sabões, entre outros (ERIKSSON *et al.*, 2002; RAMON *et al.*, 2004).

Das águas cinzas presentes em uma residência, destaca-se a água proveniente da lavadora de roupas, que se apresenta como um recurso importante e disponível para uso secundário (LU; LEUNG, 2003). Há poucos relatos na literatura sobre o reúso da água cinza, especialmente a água proveniente de lavadoras de roupa, de modo a prever a viabilidade do desenvolvimento de recursos novos para o tratamento, recuperação e reutilização desta água.

O consumo de água residencial pode corresponder a mais da metade do consumo total de águas nas áreas urbanas. Em São Paulo, na região metropolitana, o consumo de água residencial corresponde a 84,4% do consumo total urbano (incluindo o consumo de pequenas indústrias), e em Vitória, a porcentagem é bem similar, correspondente a 85% desse total, conforme os dados da CESAN de 2002 e 2003 (BAZZARELA, 2005; RODRIGUES, 2005). Segundo BAZARRELA (2005), o consumo total diário de água de um prédio, corresponde a uma faixa de 175-250 L/dia, sendo o consumo de água reduzido em 40% sem considerar a água utilizada na máquina de lavar, considerando uma população usuária de no máximo 60 pessoas.

Dentre as tecnologias disponíveis para o tratamento desse tipo de efluente, os processos de separação com membranas (PSM) merecem destaque, produzindo água livre de microrganismos, contaminantes e particulados, e, no caso da Nanofiltração e Osmose Inversa, de componentes dissolvidos (PEARCE, 2007; MADAENI, 1999). Os PSM apresentam vantagens como baixo consumo de energia; condições brandas de operação; dispensam o uso de aditivos; são de fácil escalonamento; podem ser combinados a outros processos de separação; geram de menor quantidade de resíduos, visto que a corrente do concentrado é normalmente direcionada ao sistema de coleta de esgoto em menor volume; além de se destacarem dentre outras tecnologias como um processo ambientalmente responsável (MULDER, 1991; HOURLIER *et al.*, 2010; MAI *et al.*, 2016).

A Nanofiltração se apresenta como alternativa promissora no tratamento de águas residuais, pela sua eficiência na remoção de microrganismos, micropoluentes e matéria orgânica. A técnica é usada para o controle de poluentes emergentes, como produtos químicos de desregulação endócrina, farmacêuticos e de higiene pessoal (YOON *et al.*, 2006).

A coagulação é um tratamento convencional muito utilizado para águas residuais, e trata-se da adição de um componente que desestabiliza partículas pequenas em suspensão que, após a neutralização elétrica, tendem a unir-se formando flocos de aproximadamente 20-50 μm de diâmetro. Os agentes floculantes são polímeros de longa cadeia carbônica ou polieletrólitos, cuja função é proporcionar a coesão entre as partículas após sua estabilização. Entretanto, considerando a grande variabilidade de efluentes industriais, a coagulação sozinha não atinge os parâmetros de qualidade exigidos para reúso ou lançamento. Dependendo da variabilidade da água residual, a coagulação pode até ocasionar um aumento na presença de sólidos suspensos e também no parâmetro de DBO (COX; NÉGRÉ; YURRAMENDI, 2006; CIABATTIA *et al.*, 2009). E pensando no efluente problema, o controle do processo de coagulação seria um impeditivo para o uso do processo de coagulação, devido à sua grande variabilidade.

A coagulação é efetiva na remoção de componentes orgânicos dissolvidos (DQO), fosfatos e surfactantes aniônicos. Entretanto, devido à formação de flocos, há a necessidade da realização de uma etapa subsequente para a separação de sólidos. A coagulação também é utilizada como um pré-tratamento para minimizar o efeito do *fouling* na Microfiltração, melhorando as condições operacionais, sendo a combinação de ambos eficiente no tratamento da água proveniente de lavadoras de roupas (KIM *et al.*, 2014).

1.1 Motivação e relevância do trabalho

Pouco avanço tem sido alcançado na avaliação do tratamento apropriado para o efluente proveniente da lavadora de roupas. Sua complexidade em termos de parâmetros de qualidade chama atenção para a necessidade de se encontrar um processo, ou combinação de processos, que possa gerar um efluente dentro dos padrões requeridos para o reúso. O desafio é incentivar a pesquisa científica para que o tratamento sugerido possa sair da escala laboratorial, podendo ser aplicado em indústrias e até em residências.

A remoção de surfactantes presentes na formulação de detergentes e outros produtos utilizados na lavagem de roupas é fundamental para o reúso desta água, visto que pode trazer prejuízos de ordem estética, com a formação de espumas, e à biota, caso esteja acima da concentração estabelecida pela resolução 357 do CONAMA n° 357/2005, que é de 0,5 mg/L de substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno LAS para águas doces de classes 1,2 e 3, e 0,2 mg/L LAS para águas salobras e salinas (COSTA *et al.*, 2007). Assim, é necessário estabelecer um processo eficiente para o tratamento deste complexo efluente.

Ao selecionar-se o processo de Nanofiltração, é sabido que as cargas das membranas exercem influência no desempenho da separação, bem como na tendência para a ocorrência de incrustações. A interação de substâncias orgânicas e inorgânicas com a superfície da membrana em meio aquoso é dependente das suas propriedades de superfície, sendo o estudo destas crucial na pesquisa do *fouling*. A medida de potencial zeta auxilia tanto na avaliação da carga de superfície da membrana, como na seleção da membrana a ser utilizada para o tratamento do efluente em estudo (AL-AMOUDI *et al.*, 2007).

As características das membranas (tamanho de poro, carga de superfície e composição) e das soluções a serem permeadas (parâmetros de qualidade, SDI, tensão superficial, entre outros) são fatores que influenciam a eficiência do processo e o entendimento do *fouling* proveniente da adsorção de surfactantes e demais solutos à membrana. O estudo aprofundado dos fenômenos de interação entre os surfactantes e a membrana é essencial para o entendimento das condições operacionais e de rendimento do processo em termos de rejeição e permeabilidade.

Poucos estudos em literatura apresentam alternativas de tratamento para o tratamento da água proveniente de lavadoras de roupa residenciais, até recentemente. A maioria apresenta alternativas de tratamento por processos convencionais, e combinações destes com processos com membranas, para efluentes de lavanderias industriais (CIABATTIA *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2014; SOSTAR TURK; PETRINIC; SIMONIC, 2005; SHANG *et al.*, 2015; GUILBALD *et al.*, 2010). O tratamento da água de lavadoras de roupa coletada em um edifício foi avaliado aplicando-se uma Microfiltração, no estudo de MANOUCHEHRI; KARGARI (2017), atingindo-se

parâmetros de reúso adequados para descarga de vasos sanitários, irrigação, manutenção paisagística e para as lavadoras de roupas, sendo sugeridas também como alternativas de tratamento a aplicação da Osmose Inversa sozinha, ou posteriormente à Microfiltração.

Considerando a pequena quantidade de informação em literatura sobre a qualidade da água residencial produzida pela lavadora de roupas, e também de alternativas eficientes para o tratamento desta água, e sua reutilização, o estudo atual é de extrema importância para a aplicação de outros processos, de modo viabilizá-los, fornecendo informações iniciais para seu estudo econômico em próximas pesquisas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é avaliar o uso de processos de separação por membrana no tratamento da água proveniente da lavagem de roupas, incluindo o estudo das limitações do processo, resultantes principalmente da interação de surfactantes e de outros componentes com a membrana, afetando o seu desempenho em termos de seletividade e permeabilidade. Como objetivos específicos, tem-se:

-Realizar ensaios de caracterização da membrana de Nanofiltração, em termos de potencial de superfície, ângulo de contato, e parâmetros que auxiliem no entendimento das condições que afetam o seu desempenho, com as soluções sintéticas e com o efluente real, incluindo análises de potencial zeta em função da concentração e pH do efluente e soluções.

-Realizar ensaios de permeabilidade e rejeição com diferentes membranas utilizando soluções de surfactantes-modelo, um aniônico, um catiônico, um não iônico, sais, e o efluente real pré-tratado por Microfiltração pressurizada, para testar a eficiência das membranas na separação dos componentes em interesse, sendo posteriormente testado o efluente real e sintético (com o amaciante e sabão em pó) com a membrana selecionada.

-Realizar ensaios de caracterização das soluções sintéticas, e do efluente real, como SDI, e outros parâmetros de qualidade do efluente a ser tratado, de modo a entender a influência destas características sobre as variáveis de desempenho do processo.

-Após a seleção da membrana de Nanofiltração, realizar testes de propensão ao *fouling* e ensaios de eficiência da limpeza química; avaliar a influência da pressão e vazão de escoamento sobre o fluxo do permeado; assim como condições operacionais como o grau de recuperação.

-Avaliar a aplicação de outros processos, além da Nanofiltração, para o tratamento do efluente de lavadoras de roupas; estabelecer as melhores combinações destes processos, onde é possível alcançar-se uma melhor qualidade de água para fins de reúso não potáveis.

-Avaliar a influência do amaciante e sabão em pó no fluxo e rejeição (DQO), em termos do surfactante predominante em suas formulações.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação foi organizada em sete capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma introdução genérica dos processos envolvidos no tratamento da água proveniente de lavadoras de roupa, citando a motivação e relevância do trabalho, além de apresentar os objetivos gerais e específicos do estudo. O Capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica, com contextualização do tema, iniciando-se com o conceito e características da água cinza, com foco na água proveniente da lavadora de roupas, presente em literaturas, seguido da abordagem de processos convencionais utilizados, com enfoque os processos com membranas. São elucidadas as particularidades da Nanofiltração, o fenômeno de *fouling* com estratégias para minimizá-lo e controlá-lo, e por fim, os critérios de reúso da água cinza para cada finalidade. O Capítulo 3 descreve todas as metodologias experimentais, equipamentos e materiais utilizados na pesquisa. Posteriormente, no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao

longo dos experimentos. No Capítulo 5 encontram-se as conclusões, e no Capítulo 6, sugestões para trabalhos posteriores. Por fim, o Capítulo 7 compreende as referências bibliográficas consultadas para elaboração do trabalho.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente, será introduzido o conceito de água cinza, suas características e composição, destacando-se uma pesquisa bibliográfica sobre os principais surfactantes e componentes encontrados em cada água cinza, com foco na água cinza proveniente da água de lavagem de roupas.

Em seguida, serão abordados os métodos de tratamento convencionais empregados e, alternativamente, os métodos baseados no uso de membranas. Destaque é dado ao processo de Nanofiltração, com a apresentação dos mecanismos de separação envolvidos. Os fatores que afetam a remoção de surfactantes por membranas carregadas são discutidos à luz dos fenômenos de superfície presentes.

Também serão discutidos os fatores que afetam a adsorção em interfaces sólidas, bem como os fatores determinantes do *fouling* e estratégias para minimizar o seu efeito. Destaca-se o incentivo a pesquisas de tratamento de águas ao redor do mundo, de modo a melhorar a qualidade e o reaproveitamento das águas disponíveis. Por fim, apresentam-se alguns critérios de reúso da água cinza, em termos de parâmetros de qualidade da água para cada finalidade de reúso.

2.1 Água cinza

O esgoto constitui-se de despejos provenientes de diversos usos da água, como atividades industriais (lavagem de pátios, preparação de soluções e reagentes químicos, operações de lavagem, geração de energia, fluidos de aquecimento e resfriamento, ou incorporada a produtos finais de indústrias de diversos setores como de bebidas, cosméticos, etc.) e domésticas (residências, instituições públicas e comércio); da água que adentra a rede por infiltração através de tubos defeituosos; e dos despejos industriais.

As águas residuais provenientes dos esgotos domésticos são divididas em (BAZZARELLA, 2005; BORGES, 2003):

- 1) Água Negra ou “*Blackwater*”: presença de excretas humanas, como urinas e fezes.
- 2) Água Cinza ou “*Greywater*”: ausência de excretas humanas.
- 3) Água amarela: somente a urina.
- 4) Água marrom: somente as fezes.

A água cinza pode ser definida como toda água residencial proveniente dos lavatórios, chuveiros, tanques e máquinas de lavar roupa e louça, reforçando que não há um senso comum sobre este conceito, visto que alguns autores desconsideram o efluente proveniente de cozinhas como água cinza devido à presença de óleos e gorduras (FIORI; FERNANDES; PIZZO, 2006).

A Figura 1 representa os possíveis sistemas de separação pela fonte, tratamento e exemplos de utilização das águas residuárias.

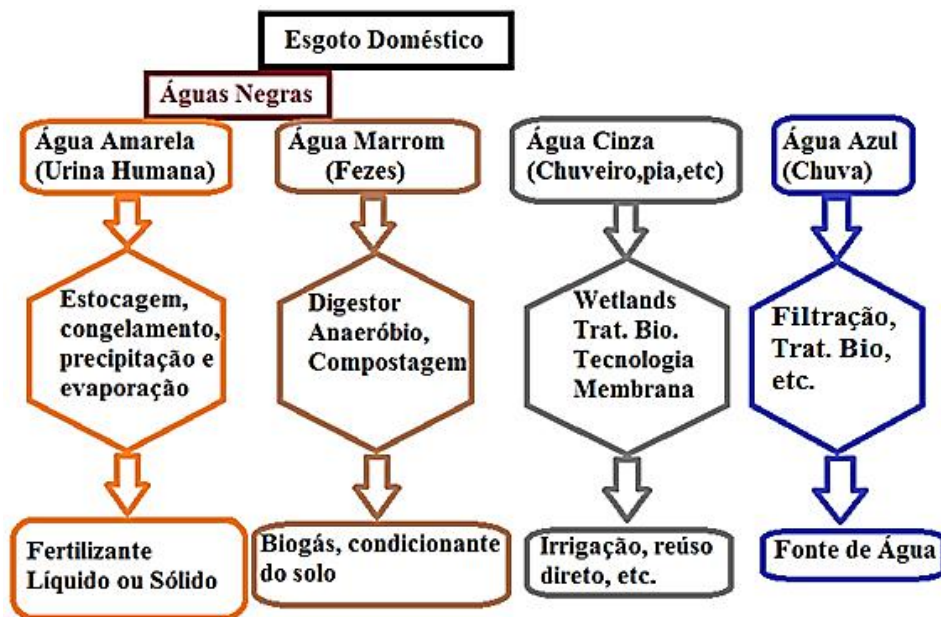


Figura 1. Sistema de utilização das águas residuárias (Adaptado de GANROT, 2005).

A produção e características da água cinza estão relacionadas a fatores como: quantidade de moradores, sua faixa etária, estilo de vida, costumes e características das residências, que determinarão a quantidade produzida de água (tamanho, se possui área externa ou não) e tipo de água cinza (lavatório, chuveiro, máquina de lavar, etc.) (NOLDE, 1999; BAZZARELLA, 2005).

2.2 Composição da água cinza

Em geral, a água proveniente das atividades de uma residência possui poluentes sintéticos originados de produtos químicos como detergentes e sabões, entre outros. O sabão é um sal de ácido graxo de cadeia longa e os detergentes consistem de surfactantes e outros compostos químicos para melhorarem sua funcionalidade, como por exemplo, alvejantes (ERIKSSON *et al.*, 2002). Os surfactantes presentes na composição de detergentes promovem a remoção de sujeiras solúveis e não solúveis em água, devido à parte lipofílica de sua molécula que penetra componentes oleosos e à parte hidrofílica que solubiliza o óleo na água (SOSTAR-TURK; PETRINIC; SIMONIC, 2005).

A classificação dos surfactantes é feita com base na carga do grupo da cabeça polar (Figura 2). Costuma-se dividir os surfactantes nos seguintes grupos: (i) aniônicos, que possuem uma cabeça polar negativamente carregada, (ii) catiônicos, que possuem cabeça polar positivamente carregada, (iii) zwitteriônicos, que possuem caráter anfotérico, ou seja, na estrutura de suas moléculas encontram-se cargas tanto positivas como negativas, e (iv) não-iônicos, que são neutros (JONSSON *et al.*, 1997).

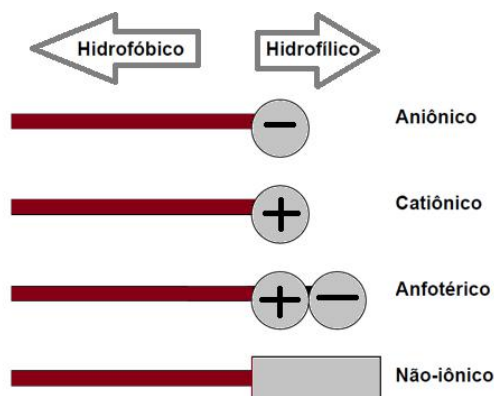


Figura 2.Classificação dos surfactantes (Adaptado de JONSSON *et al.*, 1997).

Concentrações altas de surfactante no meio líquido resultam na formação de agregados moleculares chamados de micelas, havendo a associação das regiões hidrofóbicas a partir da concentração micelar crítica (CMC). As propriedades de limpeza dos surfactantes são influenciadas pela formação dessas micelas (MANIASSO, 2001).

A concentração micelar crítica, característica de cada surfactante, depende de fatores como a estrutura do tensoativo (o tamanho de sua cadeia de hidrocarbonetos) e de condições experimentais como força iônica, temperatura, etc. O tensoativo se apresenta na forma de monômeros, quando abaixo da CMC, e quando a concentração de surfactante está próxima da CMC, há um equilíbrio entre monômeros e micelas (Figura 3); já em concentrações acima da CMC, as micelas possuem diâmetro na faixa de 3-6 nm, o que representa de 30-200 monômeros (MANIASSO, 2001). Além da forma monomérica e micelar, outra fração das moléculas de tensoativos encontra-se adsorvida nas interfaces presentes no sistema.

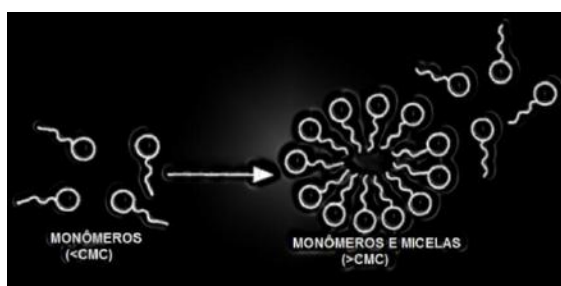


Figura 3. Estrutura dos surfactantes e exemplo de micela formada em ambiente aquoso (Adaptado de MANIASSO, 2001).

A poluição por surfactantes causa graves modificações à biota, visto que as atividades de muitos organismos aquáticos dependem fundamentalmente da tensão superficial da água, além de também levar a prejuízos de ordem estética pela formação de espumas, que podem causar efeitos tóxicos ao ecossistema aquático e provocar alteração na biodiversidade envolvida com a sua degradação (DENTEL *et al.*, 1993). Portanto, é essencial o estudo da presença destes componentes em cada tipo de água cinza, de modo a selecionar o melhor tipo de tratamento para o reaproveitamento ou destinação desta água.

A espuma proveniente dos surfactantes forma uma camada isolante que dificulta a troca entre a água e o ar atmosférico. Há redução na concentração de oxigênio dissolvido, o que gera a morte de microrganismos por hipóxia, causando a deterioração da água. A presença dos surfactantes na água diminui sua tensão superficial e, aumentando-se a sua concentração até valores acima da CMC, pode haver solubilização de poluentes solúveis e até insolúveis em água (YUAN *et al.*, 2014).

2.2.1 Água da lavadora de roupas

Os processos de lavagem usam grande quantidade de água. Fatores que influenciam um processo de limpeza podem ser as energias mecânica, química, térmica e o tempo. Estes fatores são responsáveis, em conjunto, por uma separação entre os componentes indesejáveis e os tecidos a serem limpos (WARMOESKERKEN *et al.*, 2002). O consumo total de água de lavadoras de roupa automáticas, com abertura frontal, pode variar de 90-191 L/ciclo, dependendo do tipo de lavadora e tamanho, conforme dados do INMETRO, de 2007. Os alvejantes, amaciantes e surfactantes são os componentes mais importantes da composição dos detergentes para roupas. A concentração, tipo e quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de lavagem dependem da quantidade a ser lavada e do grau de limpeza necessário (JAKOBI; LOHR, 1987).

Alguns produtos, listados na Tabela 1, comprovam a predominância de surfactantes catiônicos, aniônicos e não iônicos na composição de produtos utilizados para lavar roupa.

Tabela 1. Produtos utilizados na Máquina de Lavar e suas respectivas composições. X e Y representam marcas comerciais registradas.

Produto de Lavar Roupa	Composição
Detergente Líquido X	Alquilsulfato de sódio etoxilado; linear alquil benzeno sulfato de sódio; álcool etoxilado tensoativo não-iônico; estabilizante; coadjuvante; quelante; enzimas; conservantes; branqueador óptico; corante; fragrância e água.
Alvejante sem cloro + branqueador X	Alquil benzeno sulfonato de sódio; álcool graxo etoxilado; peróxido de hidrogênio; sequestrante, antiespumante; branqueador óptico; fragrância e água.
Amaciante de Roupas X	Tensoativo catiônico; Coadjuvantes; Conservantes; Corante; Fragrância e Água.
Amaciante Concentrado Y	Sal de amônio quaternário de dimetildietanol mono/dialquiloil éster; atenuador de espuma; dispersante; espessante; conservante; fragrância, corante e água.
Alvejante sem coloro Y	Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio; Álcool Graxo Etoxilado; Peróxido de Hidrogênio; Sequestrante; Antiespumante; Corante; Fragrância e Água.
Sabão em Pó X	Tensoativo aniônico (alquil benzeno sulfonato de sódio); tamponantes; coadjuvantes; sinergista; corantes; enzimas; branqueador óptico; fragrâncias.
Detergente Líquido Y	Linear alquil benzeno sulfonato de sódio; alquil éter sulfato de sódio; alquilpolietoxilado; ajustador de Ph; coadjuvante; tamponante; fragrância; ajustador de viscosidade; branqueador óptico; 1,2-benzotiazolin-3-ona; 2-metil-4-isothiazolin-3-ona; corante e água.

Os surfactantes não-iônicos são considerados seguros para utilização em cosméticos, indústrias alimentícias e farmacêuticas. O mais utilizado é o Tween 80, cujas características são: ausência de odor, originado de sorbitano polietoxilado e ácido oleico, podendo ser utilizado como agente emulsificador, solubilizante e agente molhante (KARJIBAN *et al.*, 2012).

Os tensoativos catiônicos possuem grupos funcionais, podendo ser um ou mais de um, e, em presença de água, dissociam-se formando íons carregados positivamente e

contra-íons negativos. Tais surfactantes estão presentes na composição de amaciantes, aditivos de asfalto, inibidores de corrosão, biocidas, produtos auxiliares têxteis, e etc. (CRUZ, 2013; BAGHA; HOLMBERG, 2010).

Os aniônicos apresentam cargas negativas na parte hidrofílica após a dissociação em água, formando íons. O dodecilsulfato de sódio é o surfactante aniônico mais utilizado e pode ser encontrado na formulação principalmente de produtos industriais, em cosméticos para higiene como pasta de dente, xampus, detergentes, entre outros (CRUZ, 2013; WATANABE; IMAI; MORI, 2005).

Os principais ingredientes ativos dos amaciantes de roupas, como observado na Tabela 1, são os surfactantes catiônicos quaternários de amônio, e dos detergentes líquidos e em pó, os surfactantes aniônicos. Segundo ULLMAN'S (1987), a formulação dos amaciantes requer um balanceamento com emulsificantes. O conservante dos amaciantes de roupas tem como função a inibição da reprodução de bactérias, sendo o formaldeído o conservante mais utilizado em soluções aquosas.

Como fragrâncias, são utilizados em grande maioria óleos constituídos por compostos orgânicos, como ésteres, álcoois, aldeídos, ácidos, fenóis, cetonas, lactonas, terpenos e hidrocarboneto, extraídos de plantas como lauráceas, mirtáceas labiadas, rutáceas, entre outras. Alguns fixadores que podem ser utilizados provêm de secreções animais, produtos resinosos, óleos de essências ou substâncias sintéticas (SHEREVE; BRINK, 1980).

Os corantes além de fornecerem um aspecto atrativo ao produto, também possibilitam maior estabilidade da dispersão coloidal do amaciante, não provocando manchas no tecido. A seleção do corante depende de sua estabilidade em diversas faixas de pH do amaciante, sendo o mais recomendado para a cor azul o *Royal Blue* (DE JESUS, 2010).

Como componentes dos detergentes, além dos tensoativos, podem se encontrar os seguintes aditivos: agentes modificadores de espuma, coadjuvantes, agentes removedores de manchas, agentes de suspensão, silicatos, agentes modificadores de pó,

alcalinizantes, ingredientes menores e substâncias inertes. Suas funcionalidades e composições consistem basicamente em (DE CASTRO, 2009; MORSELLI, 2014):

- Agentes modificadores de espuma: A formação de espuma não é essencial para a eficiência de um detergente, mas pode contribuir para o aumento de sua ação. Para isso são adicionados componentes à formulação, de modo a reduzir a espuma, sem afetar a detergência do produto, visto que o aumento de espumas pode também prejudicar a produtividade do equipamento. Componentes como o tensoativo cocoamidopropil betaína, dietanolamida de ácido graxo de coco e laurilpoliglicosídeo podem ser utilizados em associação a detergentes aniônicos, estabilizando a espuma.
- Agentes coadjuvantes: para aumentar a eficiência na remoção de sujeiras e ajustar o pH adiciona-se certos sais como tripolifosfato de sódio, fosfato trissódico, pirofosfato de sódio, carbonato de sódio.
- Agentes removedores de manchas: podem agir por oxidação, redução ou ação enzimática, sendo o mais empregado o perborato de sódio que em solução aquosa fornece peróxido de hidrogênio, sendo que atualmente também há a tendência de adicionar-se enzimas como proteases, lipases, amilases e celulasas.
- Agentes de suspensão: estabilizantes coloidais como sal sódico de carboxi-metilcelulose, hidroetilcelulose, metilcelulose.
- Silicatos: combatem corrosão nas máquinas de lavar, mantêm em suspensão sujeiras argilosas. São usados geralmente o silicato de sódio neutro, silicato de sódio alcalino e metassilicato de sódio.
- Agentes modificadores do pó: componentes que ocasionem a melhoria de alguma propriedade, como da coloração, por adição de corantes.
- Branqueadores ópticos: substâncias que ao depositarem-se sobre a roupa, recebendo a radiação de luz ultravioleta (visível), emitem luz visível na região azul-violeta de modo a mascarar o amarelado dos tecidos e dar mais brilho ao tecido.

Alguns parâmetros físico-químicos da água proveniente da lavagem de roupas estão listados na Tabela 2. Os tensoativos aniônicos são os componentes principais do detergente, por sua funcionalidade, simplicidade de síntese e custos baixos de produção,

sendo os mais frequentemente encontrados no efluente da máquina de lavar o sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) e o sulfonato de alfa-olefina (AOS) (SCHOUTEN *et al.*, 2007).

A concentração de surfactantes aniônicos na água proveniente da máquina de lavar roupas é maior do que em águas dos lavatórios, chuveiros e outras frações (CHRISPIM, 2014). A elevada concentração de surfactante no tratamento biológico pode levar à inibição de microrganismos responsáveis pela biodegradação, ao excesso de espuma, à adesão nas paredes dos reatores e ao *fouling* nas membranas, entre outros fatores (OLIVEIRA, 2010).

Tabela 2. Características da água proveniente da lavadora de roupas.

Parâmetros	SUMISHA <i>et al.</i> (2015)	LI, WICHMANN; OTTERPOHL (2009)
pH	7,68	8-10
DQO (mg/L)	753	725-1.815
Turbidez (NTU)	41,4	14-444
Condutividade (µS/cm)	1,2	-
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	603,3	68-465

2.2.2 Água do banho, banheira e lavatórios

A água cinza combinada dessas três fontes corresponde a 26% do total de consumo residencial (CHRISTOVA-BOAL; EDEN; MCFARLANE, 1996). Algumas características das águas provenientes do banho e banheira são listadas na Tabela 3.

Tabela 3.Características da água cinza do banho e banheira.

Parâmetros	CHAILLOU; GÉRENTE; ANDRÈS (2011)	LI; WICHMANN; OTTERPOHL (2009)
pH	7,34 (22,9°C)	-
Condutividade (µs/cm)	627 (25,4°C)	-
Turbidez (NTU)	125	33-240
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	115	43-120
DQO (mg_{O2}/L)	421	100-633
DBO₅ (mg_{O2}/L)	200	50-300
N_T (mg_N/L)	15,9	5-17
P_T (mg_P/L)	0,20	0,11- 2
Surfactante aniônico (mg/L)	10,5	-
Contagem total em placa (CFU/100 mL)	9,6 x 10 ⁸	103-2.4 x 10 ⁷
<i>E. coli</i> (CFU/100 mL)	2,07 x 10 ⁶	-
<i>Enterococcusfaecalis</i>	2,6 x 10 ¹	170-3300

Além da presença de surfactantes aniônicos, em alguns trabalhos destacou-se a presença de alquilfenóis, que são surfactantes não iônicos extensivamente usados como aditivos em detergentes, e na produção de alquilfenóis etoxilados, sendo também encontrados na formulação de cosméticos, produtos de cabelo e de higiene corporal, tintas e solubilizantes (DESHAYES *et al.*, 2015).

Os surfactantes presentes em cada efluente, sua concentração e literatura da qual as informações foram retiradas, encontram-se nas tabelas do Anexo A.

2.3 Tratamento da água cinza

Dentre os métodos encontrados em literatura para o tratamento da água cinza, destacam-se os processos físicos, biológicos e químicos apresentados resumidamente na Figura 4.

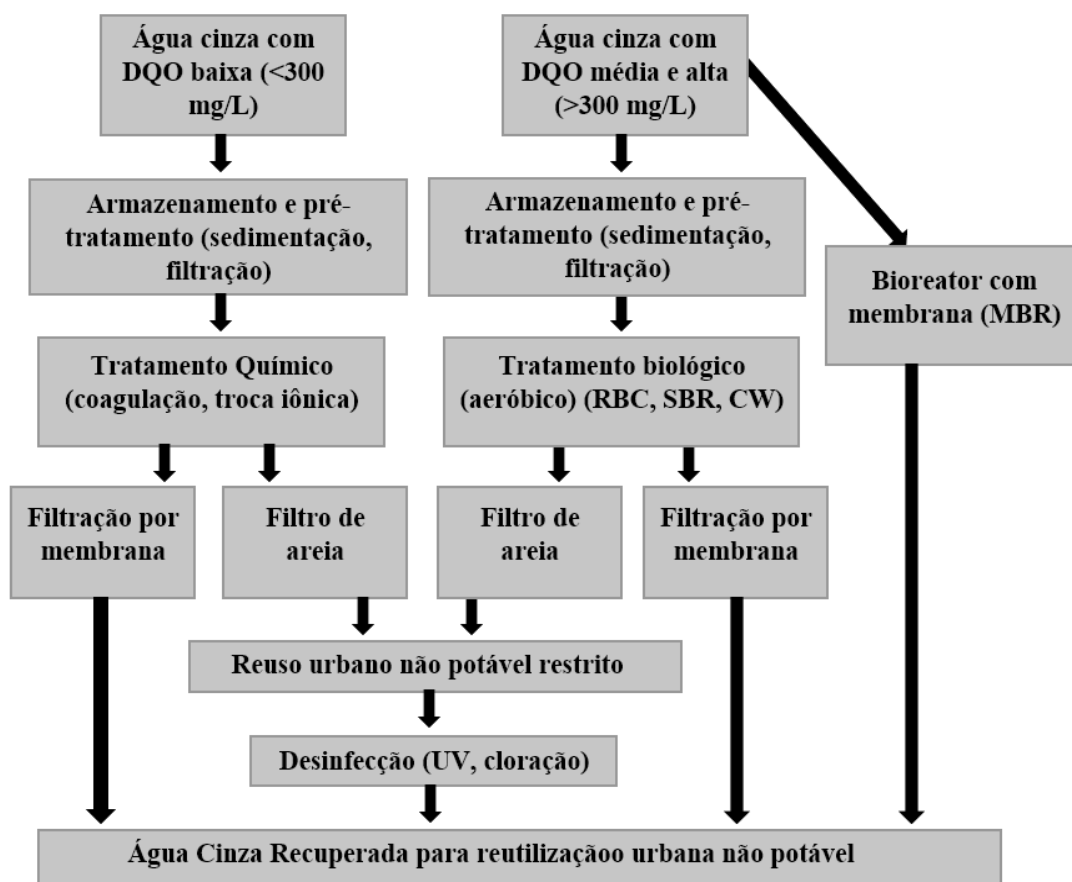


Figura 4. Meios de tratamento da água cinza (Adaptado de LI; WICHMANN; OTTERPOHL, 2009).

A eficiência das técnicas de separação física, basicamente filtração, depende do tamanho de partícula, da distribuição dos poluentes na água cinza e da porosidade dos filtros. Em geral, quanto menor o diâmetro médio de poros dos filtros, melhor sua eficiência, por reter maior gama de componentes (GUMNI *et al.*, 2013).

Alternativamente, processos químicos aplicados para o tratamento da água cinza podem incluir a coagulação, oxidação fotocatalítica, troca iônica e adsorção em carvão ativado granular. Como tratamentos biológicos, tem-se o contactor biológico rotativo, o reator em batelada sequencial, o reator anaeróbio de fluxo ascendente, filtros biológicos com macrófitas e o biorreator com membranas, que são geralmente precedidos por uma

etapa de separação de sólidos suspensos e podem ser seguidos por processos de desinfecção e processos físicos de separação de modo a atingir a qualidade de uso não potável (LI; WHICHMANN; OTTERPOHL, 2009). Outra possibilidade é o uso de processos de separação com membranas para o tratamento desta classe de efluentes, o que será detalhado a seguir com foco principal na remoção de surfactantes.

2.4 Processos com membranas e particularidades da Nanofiltração

Uma das operações unitárias mais antigas é a filtração, cuja função é a separação sólido/fluido, utilizando-se meios filtrantes como grânulos, filtros de papel, telas filtrantes e meios porosos como as membranas. O modo de operação dos processos com membranas pode ser feito com alimentação perpendicular ao filtro, como na filtração convencional, ou tangencialmente, como observado na Figura 5.

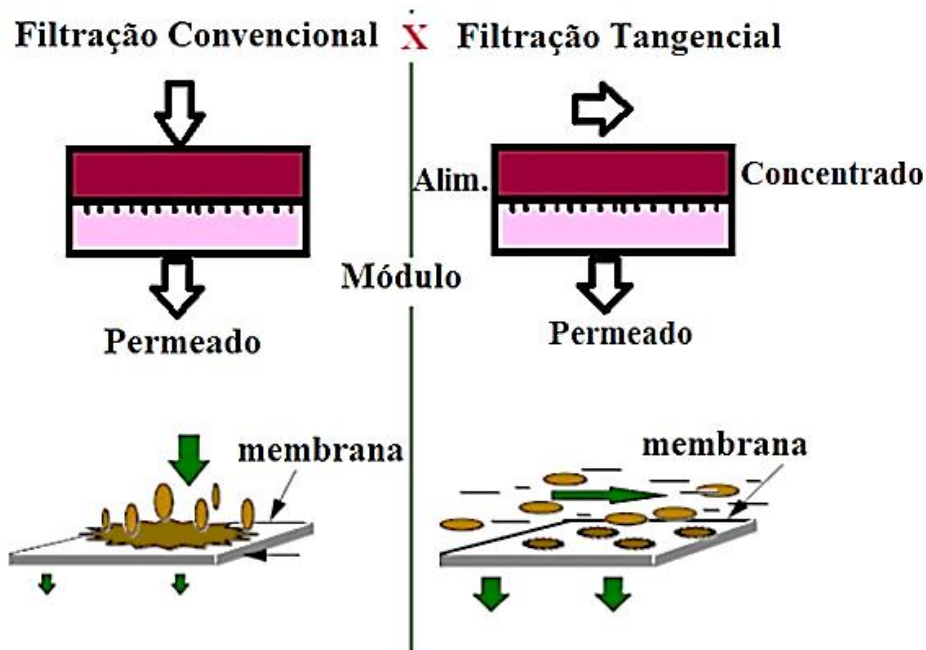


Figura 5. Representação do comportamento do fluxo na filtração convencional e tangencial (Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Na Nanofiltração, a força motriz é o gradiente de pressão, o material permeado consiste de água e sais solúveis, e o material retido consiste de colóides, macromoléculas e íons divalentes (SCOTT, 2006). Neste estudo, será aplicada a técnica de Nanofiltração, destacada a seguir.

Os mecanismos de transporte que ocorrem na Nanofiltração são os de difusão (como na Osmose Inversa), a exclusão molecular (como na Ultrafiltração) com a retenção de pequenos solutos, as interações eletrostáticas, que resultam na retenção seletiva a íons multivalentes, e também os mecanismos de exclusão dielétrica (SCOTT, 2006).

Os principais parâmetros que podem afetar o fluxo de permeado na Nanofiltração são pressão, temperatura, concentração da solução de alimentação e velocidade tangencial. O fluxo varia de forma diretamente proporcional à pressão, e quanto maior a viscosidade da solução a ser permeada, menor a mobilidade das moléculas e, conseqüentemente, menor é a sua difusividade (RIBEIRO *et al.*, 2005; CHERYAN, 1998).

A velocidade tangencial também pode favorecer o fluxo do permeado por provocar maior turbulência, desorganizando a concentração de solutos na superfície da membrana, reduzindo a espessura da camada limite, correspondendo a um dos métodos mais efetivos para a redução da polarização por concentração (SCOTT, 2006).

A polarização por concentração ocorre devido ao aumento da concentração de solutos na superfície da membrana, devido à rejeição ao longo do processo, provocando um aumento na pressão osmótica na interface membrana/solução de alimentação, diminuindo o fluxo de permeado com a diminuição na força motriz efetiva (pressão efetiva torna-se a pressão operacional menos a pressão osmótica) (NAGY; KULCSÁR; NAGY, 2011). A Figura 6 representa a polarização de concentração.

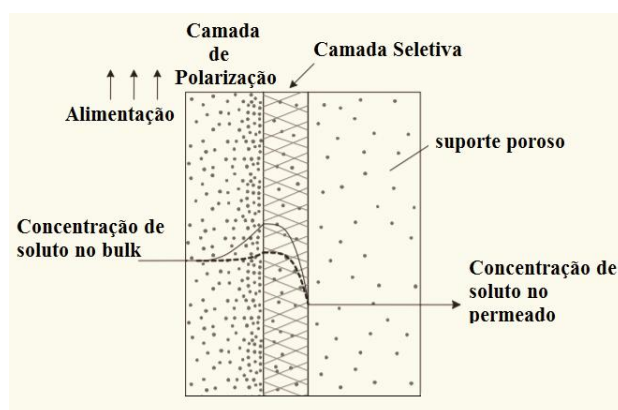


Figura 6. Distribuição de concentração entre a membrana e a camada limite de polarização (Adaptado de NAGY; KULCSÁR; NAGY, 2011).

A escolha da melhor configuração da unidade de Nanofiltração pode favorecer o desempenho do processo com membranas, visto que está relacionado à densidade de empacotamento do sistema, à facilidade de limpeza e à forma de substituição das membranas (SCOTT, 2006).

Há duas configurações principais utilizadas na Nanofiltração, o módulo de membrana plana, e o módulo em espiral. O módulo de membrana plana com fluxo tangencial é uma opção viável para testar-se a membrana apropriada, em escala laboratorial, visto que após seu uso a membrana pode ser descartada e substituída, e apresenta menor custo do que o módulo em espiral. Em escala industrial, a configuração espiral é a mais utilizada, fornecendo uma maior densidade de empacotamento, um maior controle do *fouling* e da razão de permeação, com facilidade de operação (RIBEIRA *et al.*, 2013; SCHWINGE *et al.*, 2004).

Os módulos podem ser arranjos de formas diferentes, em processos com vários estágios, sendo o número de módulos conforme a recuperação desejada, podendo estes módulos serem arranjos com única passagem ou recirculação. A escolha da configuração depende dos requisitos do projeto em análise, considerando a eficiência de separação necessária, a qualidade e volume do efluente gerado, e o tamanho do sistema desejado na planta (SCHWINGE *et al.*, 2004).

2.5 Adsorção de surfactantes em membranas

Interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, efeitos eletrostáticos e forças de Van-der-Waals são responsáveis por interações de fracas a fortes entre surfactantes e membranas de Nanofiltração, mesmo em baixas concentrações. Para soluções de surfactantes, as forças mais importantes são as de interação hidrofóbica quando o surfactante está na forma de monômero (MIETTON-PEUCHOT; RANISIO, 1996).

As características do surfactante (tipo de cabeça polar, estrutura e comprimento da cauda) e da membrana (carga, hidrofobicidade, etc.) são fatores principais para o

entendimento do fenômeno de adsorção, assim como alterações no pH, como será detalhado a seguir.

2.5.1 Fatores que afetam a adsorção em interfaces sólidas

O aumento no tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfactante pode levar a alterações em sua hidrofobicidade, favorecendo as interações hidrofóbicas entre estes e a membrana (PARIA; KHILAR, 2004).

A presença de eletrólitos promove uma blindagem das interações eletrostáticas, fazendo com que a adsorção de surfactantes com carga contrária à membrana diminua e a adsorção de surfactantes de mesma carga da superfície aumente. Para os tensoativos não-iônicos, há um aumento de sua hidrofobicidade na presença de sais, favorecendo a adsorção. Por exemplo, no estudo de BOUSSU *et al.* (2007) a presença de sais aumentou a adsorção de um surfactante não iônico a uma membrana de superfície hidrofóbica, deixando-a mais hidrofílica, visto que a cabeça do surfactante ficou voltada para o *bulk*.

As superfícies sólidas podem ser positivamente ou negativamente carregadas em meio aquoso, podendo ser por ionização/dissociação de grupos da superfície da membrana, ou pela adsorção de íons da solução (PARIA; KHILAR, 2004). Esta variação de carga da superfície pode ocorrer conforme o pH da solução, pela adsorção de prótons ou hidroxilas da solução à superfície da membrana. Este fenômeno, em particular, exerce maior influência na adsorção de surfactantes com carga, como os catiônicos e aniônicos (PAVAN *et al.*, 1999).

O entendimento da estrutura dos surfactantes e da forma como estes se conformam sobre a superfície do adsorvente é importante para a avaliação dos fenômenos que ocorrem nos processos nos quais há interação sólido-líquido. Os surfactantes tendem a formar agregados observados no *bulk* da solução, gerando micelas esféricas/cilíndricas ou uma estrutura do tipo bicamada em superfícies hidrofílicas. Em superfícies hidrofóbicas, os tensoativos tendem a formar monocamadas ou agregados hemi-micelares (TIBERG; BRINCK; GRANT, 2000).

A formação de hemimicelas foi proposta por GAUDIN e FUERSTENAU (1955) e resulta da associação dos surfactantes, de modo a remover suas cadeias hidrocarbônicas do *bulk*, reduzindo a energia livre do sistema. As hemimicelas se formam na interface sólido-*bulk* quando a concentração de hemimicela do sistema é excedida, mudando de uma adsorção iônica do surfactante individual para a associação de surfactantes na superfície. Em um estudo da adsorção do SDS na alumina, a concentração hemimicelar do SDS ocorreu em 0,06 mM (17,3 mg/L), segundo CHANDAR, SOMASUNDARAN e TURRO (1987), e em 0,01 mM (3,08 mg/L) para o brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB), conforme descrito no estudo de CHILDRESS e ELIMELECH (2000).

2.5.2 Fatores determinantes do *fouling*

Os processos com membranas objetivam a separação de um determinado componente de uma solução, através de sua retenção pela membrana. O acúmulo deste componente na superfície da membrana pode afetar a retenção intrínseca da membrana, e também o fluxo, que após um tempo torna-se menor do que o fluxo original, devido a polarização concentração. Após atingir condições estáveis, o declínio no fluxo não é mais observado, e o fluxo torna-se constante com o tempo. Embora a polarização de concentração seja fenômeno reversível, na prática, há uma queda contínua no fluxo, que resulta do fenômeno de *fouling*, podendo ser definido como a deposição reversível (ou irreversível) de partículas na superfície ou poros da membrana, incluindo fenômenos de adsorção, bloqueio dos poros, precipitação e formação de uma camada na superfície da membrana (MULDER, 1991).

O *fouling* é um problema inerente a qualquer processo de separação com membranas. Algumas de suas consequências consistem na redução no fluxo de permeado e na diminuição do tempo de vida da membrana, sendo o controle do *fouling* um fator contribuinte para reduzir a necessidade de limpezas químicas (VAN DER BRUGGEN; MÄNTTÄRI; NYSTRÖM, 2008).

O *fouling* nas membranas de Nanofiltração e de Osmose Inversa pode ocorrer pela adsorção de matéria orgânica na superfície da membrana, pelo bloqueio dos poros,

por *scaling* com a precipitação de materiais como CaCO_3 e CaSO_4 (MULDER, 1991), e também por *biofouling*, caso o pré-tratamento não seja suficiente para retenção dos microrganismos (VROUWENVELDER *et al.*, 1998). O *biofouling* abrange todos os organismos biológicos ativos, principalmente bactérias, e em alguns casos fungos, com o crescimento de um biofilme ligado à membrana responsável pela diminuição no fluxo de permeado, podendo até impedir totalmente a passagem de solvente (SCHÄFER *et al.*, 2004). Para a Nanofiltração, os biofilmes podem chegar a uma espessura de 20-30 μm (IVNITSKY *et al.*, 2007).

Fatores que fazem parte da morfologia e estrutura da superfície da membrana, como a rugosidade, também são responsáveis pela deposição de particulados, resultando no entupimento da membrana e, conseqüentemente, na maior queda do fluxo de permeado do que para membranas de superfície mais uniforme, podendo ocasionar o *fouling* coloidal (VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001). VRIJENHOEK, HONG e ELIMELECH (2001) propõem uma explicação para o efeito significativo da rugosidade da superfície no *fouling* coloidal, demonstrando que o fenômeno está fortemente ligado à homogeneidade da superfície de membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa.

2.5.3 Estratégias para controlar o *fouling* e minimizar seus efeitos

O desempenho da Nanofiltração é prejudicado por fenômenos como o *fouling*, onde há redução do fluxo de permeado. De modo a minimizar e controlar este efeito, são utilizados pré-tratamentos como filtrações por filtros de poliéster, a vácuo, podendo reduzir sólidos suspensos e possíveis contaminantes contribuintes para o aumento da DQO, e para a ocorrência do *fouling*, como apresentado por ZAVALA *et al.* (2014).

Algumas opções de pré-tratamento para a Nanofiltração também consistem de outros processos de separação por membranas, como Microfiltração e Ultrafiltração; outras opções envolvem ozonização ou oxidação UV/ H_2O_2 , adsorção por carvão em pó ativado e floculação (VAN DER BRUGGEN; MÄNTTÄRI; NYSTRÖM, 2008).

Um mecanismo para controlar o *fouling* é a determinação do fluxo crítico, que corresponde ao maior valor de fluxo permeado abaixo do qual não ocorre *fouling* (HAN *et al.*, 2005), ou sua ocorrência torna-se desprezível (VIANA, 2004). Acima deste fluxo, há uma maior tendência do *fouling*, devido à maior tendência ao arraste das partículas durante a permeação, de modo que elas se depositam mais rapidamente, sendo as condições hidrodinâmicas ineficientes na redução da torta formada (GIACOBBO, 2010).

Uma das formas de avaliar a pressão crítica é mantendo-se o fluxo constante, e observando-se a pressão operacional, e quando houver aumento na pressão operacional, a pressão crítica é estabelecida; uma outra forma é manter a pressão operacional constante, e medir o fluxo do permeado, sendo o fluxo crítico definido no primeiro momento em que não houver aumento proporcional no fluxo do permeado (HAN *et al.*, 2005).

Segundo BACCHIN, AIMAR e FIELD (2006), o fluxo crítico é o fluxo onde a pressão começa a afastar-se da linha de água pura, representada por uma linha reta, marcando a transição entre um regime de polarização estável e instável. Após atingir o fluxo crítico, as forças de atração superam as forças repulsivas, sendo o aumento na pressão operacional insuficiente para aumentar o fluxo permeado. O fluxo limite corresponde ao fluxo máximo atingido, em regime estacionário, que pode ser alcançado com o aumento da pressão operacional, com uma determinada solução, e em um conjunto de condições hidrodinâmicas (Figura 7).

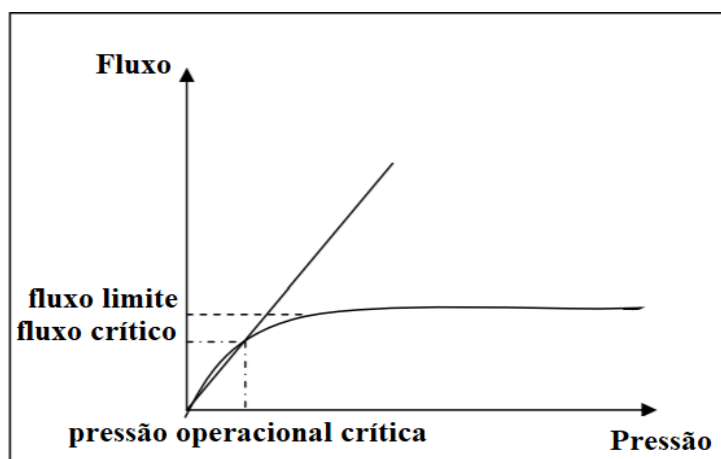


Figura 7. Fluxo de filtração em função da pressão operacional (Adaptado de TARDIEU, 1997).

A remediação da membrana por limpeza química tem como objetivo a recuperação do fluxo máximo, de modo a minimizar o efeito do *fouling*. Entretanto, alguns dos processos de limpeza podem comprometer a seletividade da membrana, diminuindo assim a qualidade do permeado. Por este motivo, é importante conhecer a composição da membrana, de modo a selecionar um método de limpeza apropriado. Alguns agentes de limpeza que podem ser utilizados são: bases, ácidos, agentes quelantes metálicos, surfactantes, agentes oxidantes e enzimas. Parâmetros como temperatura, pH, concentração dos agentes químicos, tempo de contato dos agentes com a membrana e condições operacionais como velocidade do fluxo e pressão podem alterar a eficiência de limpeza (AL-AMOUDI;LOVITT, 2007).

No estudo de AL-AMOUDI e LOVITT (2007), um método eficiente para a avaliação da eficiência do método de limpeza foi a medida do potencial zeta e da permeabilidade da membrana, antes e após as permeações com os agentes de limpeza. Como resultado, observou-se que a carga de superfície não é permanente, e parece retornar ao seu valor inicial quando exposta a uma limpeza básica (NaOH) seguida de uma limpeza ácida (HCl). Ao utilizar o surfactante SDS, entretanto, observou-se que todas as membranas ficaram mais negativas, comparadas as membranas virgens.

Em relação a efluentes com altas concentrações de surfactantes não iônicos, aniônicos e catiônicos (sendo os não iônicos encontrados em maior proporção que os últimos), como o efluente proveniente da indústria de lavagem de carros, o procedimento de limpeza ótimo encontrado foi a utilização de uma permeação com água durante 15 minutos, a 8 bar e temperatura de 20°C, seguida por uma limpeza química básica com pH igual a 12,9 durante 30 minutos, a uma temperatura de 40°C. Observou-se que a permeação com água já foi suficiente para remover o *fouling* em membranas hidrofílicas, assim como no estudo de CORNELIS *et al.* (2005). Entretanto, para membranas hidrofóbicas, foi necessária a etapa de limpeza alcalina (BOUSSU *et al.*, 2007).

Ao ser definida, a limpeza química deve ser realizada periodicamente de modo a prevenir e retardar o acúmulo das incrustações irreversíveis e também para reestabelecer condições iniciais de operação, especialmente o fluxo de permeado. Os principais agentes que podem ser utilizados na limpeza química são os surfactantes, quelantes,

bases e ácidos, dos quais o hidróxido de sódio se mostra eficiente na remoção de *fouling* e *biofouling* causado por matéria orgânica. A limpeza ácida visa a eliminação de cátions multivalentes, causadores do *scaling*, sendo comumente utilizados do HCl e o H₂SO₄, e o ácido cítrico que produz efeito tampão, com boas propriedades quelantes, e menor risco de dano da membrana. O EDTA, um quelante, fornece capacidade de quelação para metais como o cálcio (STREIT, 2011).

2.6 Processos de separação por membranas para remoção de surfactantes

2.6.1 Remoção de surfactantes por Nanofiltração

A Nanofiltração tem sido amplamente utilizada no tratamento de águas residuais, em especial na remoção de surfactantes (remoção de surfactantes aniônicos, remoção de surfactantes não iônicos, tratamento e reúso de água da máquina de lavar, tratamento de água cinza por Nanofiltração, etc.) (ARCHER; MENDES; BOAVENTURA, 1999; CORNELIS *et al.*, 2005; GUILBAUD *et al.*, 2010; HOULIER *et al.*, 2010).

As membranas de Nanofiltração possuem características intermediárias àquelas utilizadas nos processos de Osmose Inversa e Ultrafiltração. As membranas de Nanofiltração, em comparação à Osmose Inversa, permitem maiores fluxos trabalhando-se a pressões menores, e, em relação à Ultrafiltração, possuem poros menores, possibilitando a retenção de surfactantes quando estes estão em pequenas concentrações (na forma de monômeros, e não de micelas) (LEVENSTEIN; HASSON; SEMIAT, 1996; HILAL *et al.*, 2003).

As características de algumas das membranas de Nanofiltração mais utilizadas estão listadas na Tabela 4. Avaliando-se a literatura, os melhores tipos de membrana, condições de processo e coeficientes de rejeição para remoção de diferentes surfactantes estão apresentados na tabela do Anexo B.

Tabela 4.Características de membrana utilizadas para a Nanofiltração (Adaptado de KORZENOWSKI et al., 2012).

Tipo de Membrana	NF90	NF200	NF270
Temperatura máxima de operação	45°C	-	-
Pressão máxima de operação	41 bar	-	-
Tolerância ao cloro livre	-	<0,1 ppm	-
Faixa de pH, operação contínua	2-11	2-11	3-10
Passagem de Solute (%) CaCl₂	5-15	50-65	40-60
Passagem do Solute (%) MgSO₄	<3	<3	<3

Quando a membrana está em contato com uma solução aquosa, esta pode adquirir carga elétrica superficial, podendo ser através da dissociação de grupos funcionais, da adsorção de íons da solução e da adsorção de moléculas carregadas, como surfactantes aniônicos e catiônicos. Estes mecanismos podem ocorrer na superfície da membrana e no interior dos poros. A distribuição de íons na solução faz com que a carga da superfície da membrana seja alterada de modo a assegurar a eletroneutralidade do sistema, levando à formação de uma dupla camada elétrica (SHAEP *et al.*, 2001).

No equilíbrio, a concentração de íons com carga oposta à da membrana é maior na fase da membrana do que no *bulk* da solução, e a concentração de íons de mesma carga é menor na fase da membrana, originando um potencial na interface membrana/*bulk*, chamado potencial de Donnan. O efeito do potencial de Donnan é o de repelir íons de mesma carga da membrana. Para manter a eletroneutralidade, íons de carga oposta serão também rejeitados (SHAEP *et al.*, 1998).

A distribuição de espécies carregadas entre a membrana e o *bulk* da solução pode ser afetada pela interação dos íons com a membrana e por interações entre os diferentes íons presentes em solução. A Figura 8 (a) demonstra o excesso de cargas positivas e negativas próximas à interface membrana/solução (sendo a membrana carregada negativamente), a Figura 8(b) representa o perfil de concentração de ânions (c-) e cátions (c+) na membrana e, por fim, o potencial de Donnan na interface é representado na Figura 8(c) (PEETERS, 1967).

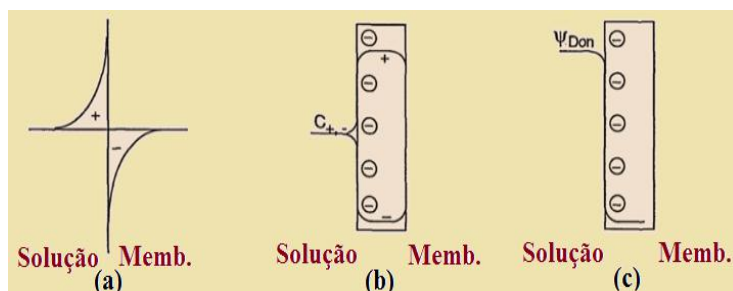


Figura 8. Representação da Distribuição de Donnan (Adaptado de PEETERS,1967).

O equilíbrio de Donnan é influenciado pelos seguintes fatores: concentração de sais, concentração de cargas fixas da membrana, valência de íons de mesma carga e de carga oposta à da membrana. Além do potencial de Donnan, há outro parâmetro importante e que afeta o desempenho da membrana, denominado potencial eletrocinético ou potencial zeta. Esse potencial é medido no plano de cisalhamento entre a parte fixa e a porção difusa da dupla camada elétrica, a uma distância bem pequena (nanômetros) da superfície da membrana em direção ao *bulk*. Embora não seja uma medida direta do potencial na superfície da membrana, o potencial zeta fornece informações valiosas sobre o sinal da carga na superfície da membrana e dá indícios da sua magnitude (PEETERS, 1967).

O potencial de Donnan reflete a diferença na distribuição iônica entre a membrana e a solução, representando a diferença de potencial resultante, enquanto o potencial zeta tem origem na distribuição iônica na camada difusa, na solução próxima à superfície carregada, sendo igual ao potencial no plano de cisalhamento, como representado na Figura 9 (PEETERS, 1967).

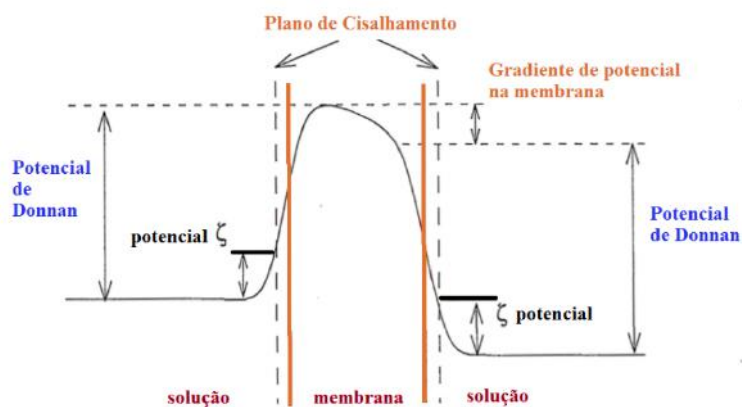


Figura 9. Representação do Potencial de Donnan e do Potencial Zeta (Adaptado de PEETERS, 1967).

O *fouling* durante a filtração de soluções de surfactantes tem sido pouco explorado para a o processo de Nanofiltração. ARCHER, MENDES e BOAVENTURA (1999) estudaram o desempenho de várias membranas de Nanofiltração de um surfactante aniônico, sendo a melhor separação deste componente conseguida através de uma membrana hidrofílica, carregada negativamente. O estudo de CORNELIS *et al.* (2005) indicou que a adsorção de surfactantes não iônicos na superfície da membrana e nos poros é o principal mecanismo de *fouling* da membrana. BOUSSU *et al.* (2007) estudaram o melhor tipo de membrana para o tratamento de uma água proveniente de uma indústria de lavar carros, contendo surfactantes, sendo selecionada a membrana mais hidrofílica. No mesmo estudo foi confirmado um maior efeito do *fouling* para a mistura de surfactantes, em comparação às permeações com as soluções individuais, devido a interações entre surfactantes de cargas opostas, com posterior neutralização, formação de flocos, e bloqueio dos poros da membrana. CHILDRESS e ELIMELECH (2000) estudaram o desempenho de uma membrana de Nanofiltração com diferentes soluções, sendo que para a solução de SDS houve alteração da hidrofobicidade da membrana e diminuição do fluxo, devido a formação de uma camada filtrante de surfactante, sendo este efeito mais predominante em pH baixo.

Embora haja poucas informações em literatura sobre os mecanismos de adsorção dos surfactantes em mebranas de Nanofiltração, é sabido que este fenômeno depende das propriedades da membrana, da solução, e dos surfactantes. Características como pH da solução, ângulo de contato, potencial zeta e variáveis operacionais são fatores que influenciam este fenômeno, sendo o seu estudo importante para avaliação do desempenho da membrana de Nanofiltração.

2.6.2 Remoção de surfactantes por Ultrafiltração

A Ultrafiltração permite a remoção de vírus, macromoléculas (massa molar > 2kDa) e coloides, sendo classificadas pela massa molar de corte, que corresponde a massa molar das moléculas que são retidas em 90 % pela membrana, com um tamanho de poro de aproximadamente 1-100 nm, podendo ser aplicada uma diferença de pressão correspondente a 1-10 bar (MULDER, 1991). A Ultrafiltração pode ser utilizada para

separação, fracionamento e concentração de soluções com macromoléculas, (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os fluxos permeados em Ultrafiltração encontram-se geralmente na faixa de 150 a 250 L/h.m². Entretanto, devido à polarização de concentração e a incrustação, podem ser obtidos fluxos permeados bem menores, considerando-se a natureza da solução a ser tratada e das condições de operação do sistema (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Membranas de Ultrafiltração permitem a passagem quase completa de surfactantes na forma de monômeros, mas rejeitam completamente micelas, sendo a presença destas o fator principal pela ocorrência de polarização de concentração durante o processo. Observa-se pela tabela do Anexo C que a Ultrafiltração é predominantemente utilizada para remoção de surfactantes não iônicos, apresentando coeficientes de rejeição menores do que os da Nanofiltração.

No estudo de BYHLIN e JONSSON (2002), utilizando-se uma membrana de Ultrafiltração de caráter hidrofóbico para remoção de surfactantes não iônicos, houve redução no fluxo em concentrações abaixo da CMC (concentração micelar crítica), em comparação a observada para membranas hidrofílicas, provavelmente pela adsorção de moléculas do surfactante por interação hidrofóbica. Para as membranas hidrofílicas, a retenção do surfactante não iônico em concentrações até a CMC foi zero.

No estudo de LI *et al.* (2008), utilizando-se um módulo em espiral de Ultrafiltração para o tratamento de água cinza, obteve-se uma remoção na DQO correspondente a 83,4%. Entretanto, observou-se que nutrientes solúveis como amônia e fósforo podem passar pela membrana, indo para o permeado, sendo observados valores de nitrogênio e fósforo total correspondentes a 16,7 mg/L e 6,7 mg/L, respectivamente. O permeado obtido por este processo apresentou características de reuso não potável como para irrigação, fertilização do solo ou descarga de vasos sanitários, após passar por uma desinfecção.

2.6.3 Remoção de surfactantes por MF, OI e MBR

2.6.3.1 Microfiltração

A Microfiltração é aplicada na purificação de águas, podendo substituir etapas como a decantação, sendo mais rápido do que o processo convencional (decantador), além de obter uma separação mais seletiva, sendo aplicada geralmente em conjunto a outros processos. Na Microfiltração há a retenção de materiais em suspensão e emulsão, fungos e leveduras, e bactérias, com membranas de tamanho de poro na faixa de 0,1-10 μm , e porosidade superficial que variam de 5-50% (GHIGGI, 2011; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Um fenômeno que ocorre também na Microfiltração é o *fouling*, responsável pelo bloqueio dos poros, resultando na queda do fluxo permeado. O fenômeno de *fouling* também pode ser chamado como incrustação, e não tem como ser evitado, entretanto, para manter o fluxo permeado constante, pode ser realizado um procedimento de retrolavagem e a lavagem física ou química da membrana. Na retrolavagem o fluxo é restaurado em valores próximos do fluxo inicial, porém, há uma redução progressiva na recuperação do fluxo, indicando que há um acúmulo de materiais nas membranas que só podem ser removidos por limpeza química (Figura 10) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

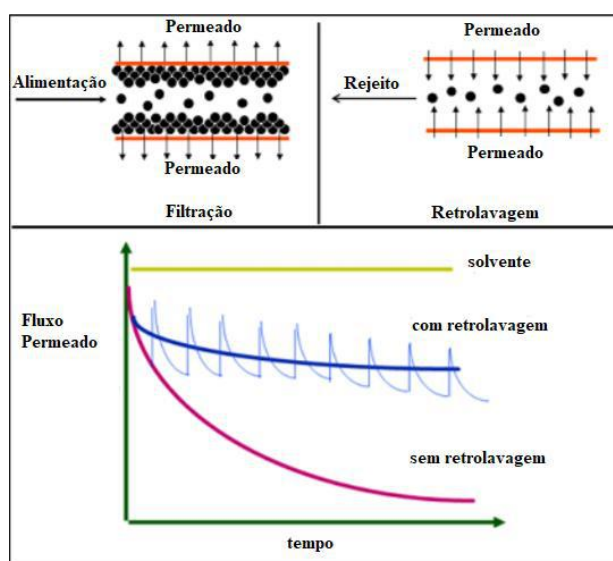


Figura 10. Retrolavagem da membrana de MF (Adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Algumas condições de operação importantes na Microfiltração, tanto para a vida útil da membrana, como para o aumento do fluxo permeado, é a pressão, sendo utilizadas pressões na faixa de 0,5-3 bar na Microfiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Outro aspecto importante é a temperatura, que quanto mais alta, pode resultar em um maior fluxo permeado, sendo importante também trabalhar a temperaturas que não sejam prejudiciais a membrana. A velocidade de escoamento pode proporcionar o aumento de fluxo permeado, devido ao maior controle da polarização de concentração. Além do conceito de fluxo crítico, que já foi apresentado anteriormente, que também corresponde a um fator que pode contribuir para reduzir a possibilidade de formação de incrustações (BARBOSA, 2011).

BASAR *et al.* (2004) utilizaram o processo de adsorção com carvão ativado para a remoção de surfactantes, com a separação das partículas de carvão por Microfiltração. A formação de uma camada dinâmica durante a Microfiltração, devido à presença de surfactantes, ocasionou o aumento da rejeição. O aumento em variáveis como a pressão e o tamanho de poro da membrana colaborou para o declínio na taxa de rejeição, enquanto o aumento na velocidade tangencial proporcionou melhor rejeição. Visto que houve formação de uma camada dinâmica na superfície e nos poros da membrana, a microfiltração mostrou-se mais eficiente do que a adsorção promovida pelo carvão ativado na retenção do surfactante, do que a adsorção. Entretanto, a disposição e saturação destes resíduos ao final do processo pode ser um problema na seleção do tratamento.

Alguns estudos também avaliaram a utilização de coagulação com polímero catiônico, como pré-tratamento para a Microfiltração, de modo a minimizar o *fouling*. No estudo de SHANG *et al.* (2015) foi obtido um maior fluxo crítico na Microfiltração com a aplicação de uma coagulação/sedimentação prévia, e uma maior remoção de contaminantes comparada a obtida para a coagulação/sedimentação sozinha, no tratamento de um efluente de uma lavanderia. Segundo KIM *et al.* (2014), a utilização de uma coagulação como pré-tratamento para a Microfiltração do efluente de uma lavanderia, resultou na diminuição da resistência a filtração e na redução do *fouling*.

2.6.3.2 Osmose Inversa

Assim como as membranas de Nanofiltração, a maioria das membranas de Osmose Inversa (OI) possui camadas de poliamida ou ésteres de celulose, sendo estas carregadas negativamente em pH entre 5 ou 6. Entretanto, a carga resultante da membrana depende da solução que está sendo permeada, e da adsorção de componentes carregados que podem alterar sua carga de superfície (BAUDEQUIN *et. al.*, 2014).

A OI é normalmente empregada a processos cujo objetivo é uma maior retenção de solutos com baixa massa molar, como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, etc.) (CARVALHO; BORGES; NOBREGA, 2001). Além do mais, as pressões de operação da OI são, em geral, muito altas devido à pressão osmótica da solução a ser processada.

A osmose consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, devido a diferença de concentração entre as fases líquidas, separadas pela membrana, e o solvente passa da fase menos concentrada em soluto para a fase mais concentrada em soluto. Caso o sistema não esteja sobre influências externas, há estabelecimento de uma diferença de pressão hidrostática entre as fases, considerada como equilíbrio osmótico, e a correspondente diferença de pressão é a pressão osmótica. Caso seja aplicada uma pressão maior do que a pressão osmótica sobre a solução mais concentrada, o fluxo de solvente pode ser invertido sendo transportado através da membrana da solução mais concentrada para a menos concentrada, caracterizando o fenômeno da Osmose Inversa (VARGAS, 2003).

As variáveis de operação mais importantes para a Osmose Inversa são a vazão de alimentação, a concentração dos solutos dissolvidos, o tipo de soluto, a pressão operacional, a temperatura, o pH e a concentração de sólidos suspensos (HO; SIRKAR, 1992).

No estudo de CHILDRESS e DESHMUKH (1998), houve redução significativa no fluxo da membrana de Osmose Inversa à solução de SDS (0,001M), comparada a solução sem o surfactante, resultante de sua adsorção à superfície da membrana e consequente formação de uma camada filtrante secundária. A formação desta camada

aumentou a resistência ao transporte, resultando em baixos fluxos e altas rejeições à saís, quando permeadas soluções com pH abaixo de 7.

2.6.3.3 Biorreator com Membrana

Os Biorreatores com Membranas (BRM) são processos que utilizam membranas para o tratamento de efluentes com alto teor de matéria orgânica. Um estudo empregando BRM, posteriormente a um tratamento de coagulação e eletroflotação para água residual proveniente de um restaurante (contendo grande concentração de óleo, graxa, sólidos suspensos e detergentes), apresentou alta eficiência na remoção de DQO e de surfactantes, sendo os últimos responsáveis pela diminuição do *fouling* devido à mudança na superfície da membrana (YANG; CHEN; CHEN, 2012). No estudo de LESJEAN e GNIRSS (2006), o BRM também foi utilizado para água proveniente da cozinha, e dos banheiros, obtendo-se uma alta remoção no parâmetro de DQO.

A variedade de composição da água cinza é o que determina o tipo de processo a ser selecionado para seu tratamento. O tratamento da água cinza proveniente de um clube desportivo e de lazer através de BRM apresentou-se eficiente, mesmo com baixa DQO, visto que sua biodegradabilidade, que corresponde a relação DQO/DBO₅, é maior que a de outros efluentes de água cinza retratados na literatura (MERZ *et al.*, 2007).

Além destes, há outros trabalhos que relatam o uso do BRM para tratamento da água cinza, como no estudo de HU *et al.* (2011), que observaram redução da turbidez com o aumento do tempo de retenção hidráulica, alcançando remoção de turbidez e de DBO correspondentes a 93,4% e 98,0%, respectivamente.

2.7 Águas de reúso

O crescimento populacional tem aumentado a demanda por água e enfatizado a importância da busca por novos recursos para o tratamento e a reutilização de efluentes como a água cinza. Na China, por exemplo, o crescimento no reúso total de água

residual municipal foi de 8,8% em 2012, sendo ainda necessário o aumento no desenvolvimento de pesquisas para o progresso no reúso da água, de modo a diminuir a crise atual (ZHU *et al.*, 2017).

A água pode atender a dois tipos de reúso: o reúso indireto, sendo a água utilizada descartada em corpos hídricos para sua diluição e posterior captação para uma nova finalidade, e o reúso direto, onde a água é conduzida do local de produção para o local de utilização sem lançamento ou diluição prévia (RODRIGUES, 2005). O reúso potável direto é a recuperação e tratamento avançado do esgoto recuperado, podendo ser a água reutilizada para usos potáveis novamente. O reúso potável indireto trata-se da diluição do esgoto em águas superficiais, purificação natural e recuperação para tratamento e utilização potável (MORELLI, 2005).

O reúso não potável apresenta-se como uma alternativa de maior potencial de aplicação por não exigir níveis elevados de tratamento, e apresenta várias aplicações: reúso não potável para fins agrícolas, reúso não potável para fins industriais, reúso não potável urbano, reúso para manutenção de vazões, aquacultura ou agricultura e recarga de aquíferos subterrâneos (RODRIGUES, 2005).

Vários países têm aplicado o reúso potável direto, como a Namíbia, onde há um sistema de monitoramento da qualidade da água em diversos pontos de distribuição; nos Estados Unidos, onde o Colorado River Water District, que abastece as regiões do Texas Ocidental, decidiu reciclar 100% de água, durante 100% do tempo; e também, na África do Sul, onde a estação de tratamento de Beaufort recebe efluentes tratados por sistemas terciários convencionais, sendo composta por Ultrafiltração, Osmose Inversa e por um Processo Oxidativo Avançado (peróxido de hidrogênio e UV) (HESPANHOL, 2015).

O tratamento efetivo de contaminantes presentes na água poluída possibilita seu reúso potável indireto em áreas metropolitanas e áridas, sendo o efluente obtido um recurso essencial na manutenção do abastecimento de água potável. Atualmente, 1/3 da população mundial vive em países onde há escassez de água, e o previsto para 2025 é que esta fração aumente para 2/3. O incentivo a pesquisas de tratamento de águas apresenta-se como uma alternativa para a minimização e até eliminação do impacto na

quantidade e na qualidade das águas ao redor do mundo. O desafio é, no futuro, recuperar e reutilizar a água capturada diretamente de fontes industriais ou municipais, restaurando-a para qualidade potável (ELIMELECH, 2006).

2.8 Normas técnicas e legislações para o reúso de águas cinzas residenciais para o Brasil

Poucos regulamentos existem para o reúso da água cinza, e os que existem são estabelecidos por autoridades locais e destacam, em especial, aspectos relacionados a impactos ambientais voltados, em grande maioria, para águas residuais recuperadas. Tais regulamentos podem ser utilizados como base para o estabelecimento das diretrizes voltadas para o reúso da água cinza, com parâmetros como pH, sólidos suspensos totais, DBO₅, turbidez e coliformes fecais. Há também diretrizes que estabelecem limites para componentes como amônia, fósforo, nitrogênio, cloro residual, e detergente (LI; WICHMANN; OTTERPOHL, 2009).

No Brasil há poucas legislações que regulamentam o reúso de águas. A NBR 13.969/1997, no item 5.6, descreve o reúso local onde o esgoto de origem doméstica, após o tratamento pode ser reutilizado para fins de qualidade não potável, mas sanitariamente segura, como irrigação de jardins, lavagem de pisos e veículos automotivos, descarga de vasos sanitários, manutenção paisagística dos lagos e canais com água, irrigação dos campos agrícolas, pastagens, etc. Na Tabela 5 são definidas as classes e parâmetros para esgoto, conforme reúso previsto.

Tabela 5. Parâmetros de qualidade para cada tipo de reúso segundo NBR 13969/1997.

Classes	Parâmetros	Comentários
Classe 1- Lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário com a água, com possível aspiração de aerossóis pelo operador, incluindo chafarizes.	Turbidez: <5 Coliforme fecal: >200 NMP/100 mL Sólidos Dissolvidos Totais: < 200 mg/L pH: 6-8 Cloro residual: 0,5 mg/L-1,5 mg/L	São necessários tratamentos biológicos seguidos por filtração convencional e, finalmente, cloração. A filtração convencional pode ser substituída por membrana filtrante.
Classe 2- Lavagem de pisos, calçadas e irrigação dos jardins, manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes.	Turbidez: <5 Coliforme fecal: < 500 NMP/ 100 mL Cloro residual: > 0,5 mg/L	Nesse nível é satisfatória a utilização de um tratamento biológico aeróbio, seguido de filtração de areia e desinfecção; podendo-se substituir a filtração por membranas filtrantes.
Classe 3- Reúso nas descargas de vasos sanitários	Turbidez: < 10 Coliforme fecal: < 500 NMP/100 mL	As águas de enxágue da máquina de lavar roupa satisfazem estes padrões, sendo necessária apenas uma cloração.
Classe 4- Reúso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através do escoamento superficial ou irrigação pontual.	Coliforme fecal: < 5.000 NMP/ 100 mL Oxigênio dissolvido: >2 mg/L	As aplicações devem ser interrompidas pelo menos 10 dias antes da colheita.

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), na Resolução nº 54 de 28 de novembro de 2005, estabelece diretrizes e critérios para o reúso direto não potável no território nacional, abrangendo as seguintes modalidades, conforme o Art. 3º da Resolução nº54: reúso para fins urbanos, agrícolas e florestais, ambientais, industriais e aquicultura (MAY, 2009).

Em Curitiba há também legislações para o reúso das águas cinzas, com a Lei nº 10.785, de 18 de setembro de 2003 com a regulamentação do Programa de Conservação

e Uso Racional de águas em edificações. O Art. 2º descreve que as águas servidas são provenientes do tanque, da máquina de lavar, do chuveiro e da banheira. O Art. 8º cita que as águas servidas serão direcionadas, por encanamento próprio, a um reservatório destinado às descargas dos vasos sanitários, e após utilização, descarregada na rede pública de esgotos (MAY, 2009).

Em Niterói, foi criada a Lei Municipal 2956/11, que estimula a instalação de sistema de coleta e reutilização das águas cinzas em edificações públicas e privadas. A Lei ainda estabelece parâmetros específicos da água cinza, após passarem por Sistema de Tratamento para eliminação dos poluentes, desinfecção e polimento das mesmas (Tabela 6) (SRA ENGENHARIA, 2018).

Tabela 6. Parâmetros específicos, conforme a Lei Municipal 2956/11 de Niterói (SRA ENGENHARIA, 2018).

Parâmetros	
Turbidez (UT)	Inferior a 5
Cor (UH)	Até 15
pH	Entre 6 e 9
Cloro residual	Entre 0,50 mg/L e 2 mg/L
Coliformes Totais	Ausência em 100 mL
Coliformes Termotolerantes	Ausência em 100 mL
Sólidos dissolvidos totais	Inferior a 200 mg/L
Oxigênio Dissolvido	Acima de 2 mg/L

As águas servidas serão então direcionadas através de tubulações, conexões e bombas, armazenadas em reservatórios distintos e independentes dos reservatórios de águas potáveis, servindo para lavagem de pátios, escadarias, jardinagem e também abastecimento da descarga dos vasos sanitários, sendo descarregadas na rede pública de esgotos, após tal utilização (SRA ENGENHARIA, 2018).

Alguns critérios para reúso para água de processo, de torres de resfriamento e lavagem de pisos e irrigação em áreas verdes industriais, foram apresentados por JUNIOR (2006) (Tabela 7).

Tabela 7. Critérios de reúso para água de processo, de torre de resfriamento, lavagem de pisos e irrigação (Adaptado de JUNIOR, 2006).

Parâmetros e seus requisitos para reúso	Água de torres de resfriamento	Água de Processo	Água para lavagem de pisos, e irrigação
DBO (mg/L)	≤ 30	≤ 50	≤ 10
DQO (mg/L)	≤ 75	≤ 50	≤ 25
Cor (Hazen)	-	≤ 20	≤ 15
Sólidos Totais (mg/L)	≤ 530	≤ 1.005	-
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	≤ 30	≤ 5	-
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	≤ 500	≤ 1.000	≤ 1.000
Turbidez (NTU)	≤ 3	≤ 2	≤ 2
pH	6 – 9	6 - 8	6 – 9
Coliformes termotolerantes (NMP/100 mL)	-	≤ 2,2	-
Coliformes fecais	≤ 200	Ausentes	Ausentes
Condutividade (µS/cm)	800 – 1.200	-	-

2.9 Considerações finais

O aumento da demanda por água, resultante do crescimento populacional e escassez de água, tem destacado a importância de se realizarem pesquisas relacionadas à temática trabalhada neste estudo, de modo a encontrar novos recursos e alternativas para o gerenciamento sustentável de águas residuais, como a água proveniente de lavadoras de roupa.

A água cinza corresponde a grande parte da água gerada em uma residência e o seu reúso é uma opção atraente para a sustentabilidade de recursos hídricos. O foco desta pesquisa em surfactantes se justifica pela maior composição destes em águas provenientes da lavagem de roupas, cujo reúso seria para a própria máquina ou para usos não potáveis como lavagem de pisos, irrigação, entre outros, como visto na revisão da literatura apresentada neste capítulo.

O estudo da interação surfactante-membrana é de suma importância para avaliação das condições operacionais (pressão, fluxo de permeado, vazão de

alimentação, área de membrana, etc), e também para a escolha do melhor processo de separação com membranas, de modo a obter-se um permeado de maior qualidade, e trabalhar-se em condições nas quais as limitações dos processos com membranas (*fouling* e adsorção) podem ser minimizadas.

Embora existam vários parâmetros que influenciem o fenômeno de adsorção de surfactantes nas membranas de Nanofiltração, destaca-se o pH e a concentração deste componente, visto que não se pode afirmar a presença significativa de sais na composição dos produtos utilizados para lavagem de roupas, como observado na Tabela 1.

Outros processos podem ser utilizados em alternativa ou em combinação com a Nanofiltração, como BRM caso a DQO do efluente seja alta, a Ultrafiltração, processos oxidativos avançados baseado em oxidação fotocatalítica com TiO_2 , e UV, além de outros tratamentos biológicos retratados em literatura (LI; WICHMANN; OTTERPOHL, 2009).

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nesse capítulo serão descritas as atividades experimentais realizadas nessa etapa do trabalho. Inicia-se com os materiais e equipamentos utilizados. Depois, é descrita a obtenção das propriedades de transporte das membranas, incluindo o estudo de outros processos de separação por membrana, e um físico-químico.

Posteriormente são apresentadas as técnicas de caracterização das soluções de surfactantes e da superfície das membranas em estudo. Prossegue-se com os testes para caracterização do efluente bruto, e do efluente proveniente dos processos em análise. Encerra-se com o Planejamento Experimental realizado para a membrana NF90.

As análises e testes realizados na metodologia foram realizados nos laboratórios Grifit (Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais), PAM (Laboratório de Processos com Membranas) e LabPol (Laboratório de Controle de Poluição das Águas). A maioria das análises de caracterização das membranas e soluções foi realizada no Grifit, as permeações e propriedades dos processos com membranas no PAM, e por fim, a análise dos parâmetros de qualidade do efluente gerado no LabPol.

3.1.1 Membranas utilizadas

Foram selecionadas cinco membranas distintas com relação ao material e o tamanho de poro. A seguir (Tabela 8) encontram-se algumas especificações das membranas em literatura, e provenientes do fabricante.

Tabela 8.Especificações das membranas utilizadas.

Membrana	NF90	NFS	NP030	BW30 (Osmose Inversa)	SR90
Fabricante	Dow Filmtec	Synder	Microdyn Nadir	Dow Filmtec	Dow Filmtec
Material da camada seletiva	Película Fina de Poliamida Aromática	Película Fina de Poliami da	Película Fina de Polietersulfona	Película fina de Poliamida	TFC poliamida
Pressão Máxima (bar)	41 ^(a)	41 ^(a)	40 ^(a)	41	41
Faixa de pH	2-11 ^(a) ; 4-11 ^(b)	3-10,5	0-14 ^(a)	2-11	5-9
Tamanho de Poros (nm)	0,99 ^(a)	0,1-10	1,48 ^(a)	-	-
Potencial Zeta em pH neutro (mV)	-17,5 ^(b)	-75 ^(d)	-15 ^(c)	-12,1 ^(f)	-35,3
Ângulo de Contato da água	43,2 ^{o(g)}	28,3 ^{o(d)}	62,5 ^{o(g)}	60,8 ^(f)	29,7 ^o
Permeabilidade Hidráulica	5,4 L/(m ² .h) ^(a)	-	1-1,8 L/(m ² .h) ^(e)	2,845 L/(m ² .h)	10,79 L/(m ² .h)

(a) CARVALHO *et al.*, 2011; (b) MUÑOZ *et al.*, 2009; (c) GONDER *et al.*, 2010; (d) D’COSTA, 2015; (e) KOVÁCS; SAMHABER, 2008; (f) MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008; (g) NICOLINI; BORGES; FERRAZ, 2016.

3.1.2 Reagentes e surfactantes

A seguir (Tabela 9), encontram-se apresentadas a pureza e o fabricante dos surfactantes e solutos utilizados para produção das soluções individuais sintéticas, e os reagentes utilizados para ajuste do pH da solução.

Tabela 9. Especificações dos reagentes e surfactantes utilizados.

Reagentes e Surfactantes	Pureza	Fabricante
CTAB	98%	Vetec
SDS	90%	Vetec
Triton X-100	90%	Sigma Aldrich
Tween 80	97%	TEDIA
NaOH	98%	Vetec
HCl	63%	Vetec
KCl	74-78,1%	Reagen
MgCl ₂ .6H ₂ O	98%	Vetec
MgSO ₄ .XH ₂ O	99-102%	Sigma Aldrich
Na ₂ SO ₄	99%	Vetec
NaCl	99%	Vetec
PAC (Policloreto de alumínio)	16-18,5%	Pan-Americana
Ácido Cítrico	99,5%	Vetec

A estrutura dos surfactantes empregados nesse estudo pode ser vista na Figura 11. O dodecil sulfato de sódio (SDS) é um surfactante aniônico, de fórmula molecular NaC₁₂H₂₅SO₄. O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) é um surfactante catiônico, de fórmula molecular C₁₉H₄₂BrN. O Triton X-100 e o Tween 80 são surfactantes não iônicos, com fórmula molecular de C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n e C₆₄H₁₂₄O₂₆, respectivamente.

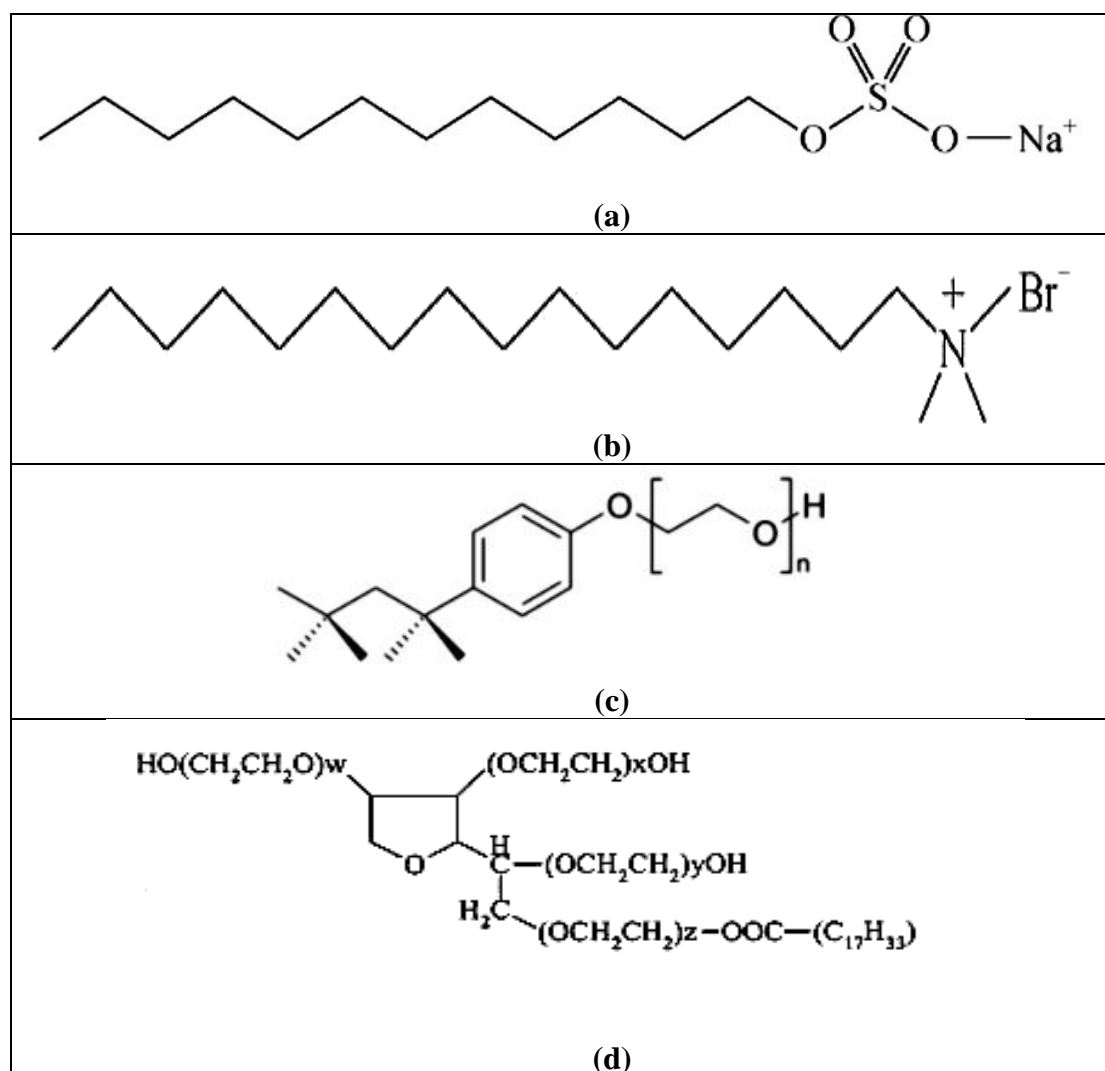


Figura 11. (a) Estrutura dos surfactantes SDS (Adaptado de MAHESH et al., 2011); (b) CTAB (Adaptado de MAHESH et al., 2011); (c) Triton X-10 (Adaptado de RUIZ; HIERREZUELO; MOLINA-BOLIVAR, 2015); (d) Tween 80 (Adaptado de HILLGREN; LINDGREN; ALDÉN, 2002).

3.1.3 Efluente real

O efluente real foi coletado da residência de um estudante do PEQ/COPPE, as roupas utilizadas foram brancas, cinzas (claras), e coloridas, e as dosagens mantidas constantes. Os produtos utilizados e composições do produto encontram-se na Tabela 10. O efluente foi coletado ao início e ao fim da lavagem e do enxágue, e ambos foram misturados simulando-se uma situação real. Estima-se que um ciclo da máquina tenha utilizado aproximadamente 143 L de água.

Foram recebidos 5 efluentes, cada batelada com 20 Litros, que apresentaram características distintas em termos de parâmetros de qualidade, e alguns, ainda foram misturados, de modo a obter o volume necessário para todos os testes de desempenho realizados. Não foi possível utilizar apenas uma batelada para todos os ensaios, sendo assim, foi criada uma faixa com alguns dos parâmetros que foram avaliados a algumas bateladas, sendo apresentados no tópico de Resultados e Discussões do Capítulo 4. A água foi coletada e refrigerada, sendo adicionado ao efluente uma quantidade de aproximadamente 1 grama de azida de sódio antes do armazenamento. As dosagens de amaciante e sabão em pó utilizados na lavagem e enxágue apresentam-se na Tabela 10, assim como as composições destes produtos.

Tabela 10. Composição dos produtos utilizados na máquina de lavar roupa.

Produto	Dosagem	Composição
Sabão em pó Omo Multiação	Aproximadamente 24 gramas	Tensoativo aniônico; Tamponantes; Coadjuvantes; Sinergista; Corante; Enzima; Branqueador óptico; Fragrâncias e água.
Amaciante Ypê Aconchego	1 tampa (aproximadamente 22,5 mL)	Tensoativo catiônico; ceramidas; conservante; umectante; corante; opacificante; fragrâncias e água.

Uma das funções dos amaciantes é reduzir a eletricidade estática e o atrito entre as fibras de tecido, eliminando as cargas negativas geradas na fricção, e conferindo a sensação de maciez ao tecido. Tal fato ocorre devido a adsorção do surfactante catiônico por atração eletrostática, deixando as cadeias hidrocarbônicas expostas à superfície (LEVINSON, 1999).

A formulação destes amaciantes pode ser de duas formas, para os amaciantes concentrados, correspondente a uma faixa de 5-7 % de surfactantes catiônicos, e na formulação dos amaciantes tradicionais, correspondente a 1-5 %. Para surfactantes aniônicos, na composição do detergente, pode haver de 8-15%, como na formulação criada por STENGER *et al.* (2016) (TONEY; WELTE; LAGERMAN, 1996; BLEGNY; GRANDMAIRE, 1989).

3.1.4 Equipamentos

A seguir (Tabela 11), encontram-se o fabricante e modelo dos equipamentos utilizados para a medição dos parâmetros em análise nos experimentos, sendo estes calibrados antes do uso.

Tabela 11. Especificações dos equipamentos utilizados.

Equipamentos	Fabricante	Modelo
pHmetro	Schott Instruments	D-55122
Condutímetro	Quimis	Q485M
Turbidímetro	Quimis	AP-2000
Goniômetro	Dataphysics	OCA15EC
ElectrokineticAnalyzer	Anton Paar	SurPASS
Jartest	SPLABOR	DIGIMED MF-01

3.3 Curvas de calibração por condutivimetria

A condutivimetria mostrou-se como uma alternativa eficaz para a quantificação de surfactantes presentes na amostra, após a técnica de separação por membranas, visto que os surfactantes iônicos possuem carga em suas extremidades, e a condutividade mede a mobilidade das espécies em solução, dependendo diretamente da quantidade destes presentes na amostra em análise (FELIPPE, 2011).

Os surfactantes para formulação das soluções sintéticas individuais foram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o dodecil sulfato de sódio (SDS), o Triton X-100 e o Tween 80.

As curvas de calibração foram geradas medindo-se a condutividade de cada solução nas concentrações de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 e 0,06 (g/L) para o CTAB; de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 (g/L) para o SDS. As medidas foram realizadas em triplicatas. As curvas obtidas para os surfactantes iônicos encontram-se no Anexo D, e em relação ao surfactante não iônico (Triton X-100) e Tween 80, foram realizadas medidas cujas

condutividades apresentaram-se muito baixas, não podendo o método ser utilizado para esta classe de surfactantes, como esperado. O método de colorimetria também não se mostrou eficiente para avaliar-se a faixa de concentração do surfactante, presente no efluente real.

3.4. Nanofiltração

A seguir são descritos os procedimentos para avaliação das melhores condições operacionais dos experimentos de Nanofiltração.

3.4.1 Permeações

Os testes foram realizados numa unidade de Nanofiltração, com membranas distintas, reciclo de permeado e concentrado, um trocador de calor para controle da temperatura, tanque de alimentação e módulo de membrana plano como apresentado na Figura 12. Na maioria dos experimentos a pressão foi mantida constante (15 bar), e a temperatura de 28°C. Os trabalhos encontrados em literatura (ANEXO B) obtiveram maiores fluxos utilizando-se maiores pressões, entretanto, optou-se por trabalhar-se em uma pressão intermediária a pressão utilizada na Ultrafiltração e Osmose Inversa (na Ultrafiltração utiliza-se uma variação de pressão de aproximadamente 1-7 bar, e na Osmose Inversa, de 15 a 85 bar, como força motriz do processo; e na Nanofiltração esta faixa corresponde a 5-25 bar) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006), de modo a minimizar o custo energético.

As vazões na maioria dos experimentos foram mantidas a 48,8 L/h. Foram feitos testes à outras pressões e vazões de alimentação, variando-se a pressão de 5 a 20 bar, e a vazão de 22 a 70 L/h. Para armazenamento das membranas antes do uso, estas foram imersas em soluções aquosas, com uma pequena quantidade de azida de sódio.

De modo a expressar as vazões de escoamento tangencial à membrana utilizadas em termos de velocidade de escoamento, foi feita a conversão da vazão em velocidade

(Tabela 12), e o cálculo do número de Reynolds, conforme a Equação 1 (MONTEIRO, 2016).

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (1)$$

Onde ρ é a densidade do fluido, μ , sua viscosidade dinâmica, v , o módulo da velocidade média de escoamento, e D , o diâmetro hidráulico.

Tabela 12. Dados para cálculo do número de Reynolds e velocidade de escoamento.

Área da seção transversal (cm²)	28
Diâmetro hidráulico (cm)	5,97
Viscosidade dinâmica (g/(cm.s))	0,0109
Densidade	0,99

O escoamento do fluido pode ser considerado laminar se o número de Reynolds for menor do que 2.300, e quando for maior do que 3.000, o fluxo é turbulento (FOX; MCDONALD, 1998). Observa-se que para os testes realizados, o escoamento é laminar, pois o número de Reynolds encontra-se abaixo de 2.300 (Tabela 13).

Tabela 13. Vazão de escoamento expressa em velocidade e valor do número de Reynolds (Re).

Q (L/h)	Q (cm³/s)	v (cm/s)	Re
22	6,11	0,21	113,9
48,8	13,60	0,48	260,3
60	16,70	0,59	319,9
70	19,44	0,69	374,1

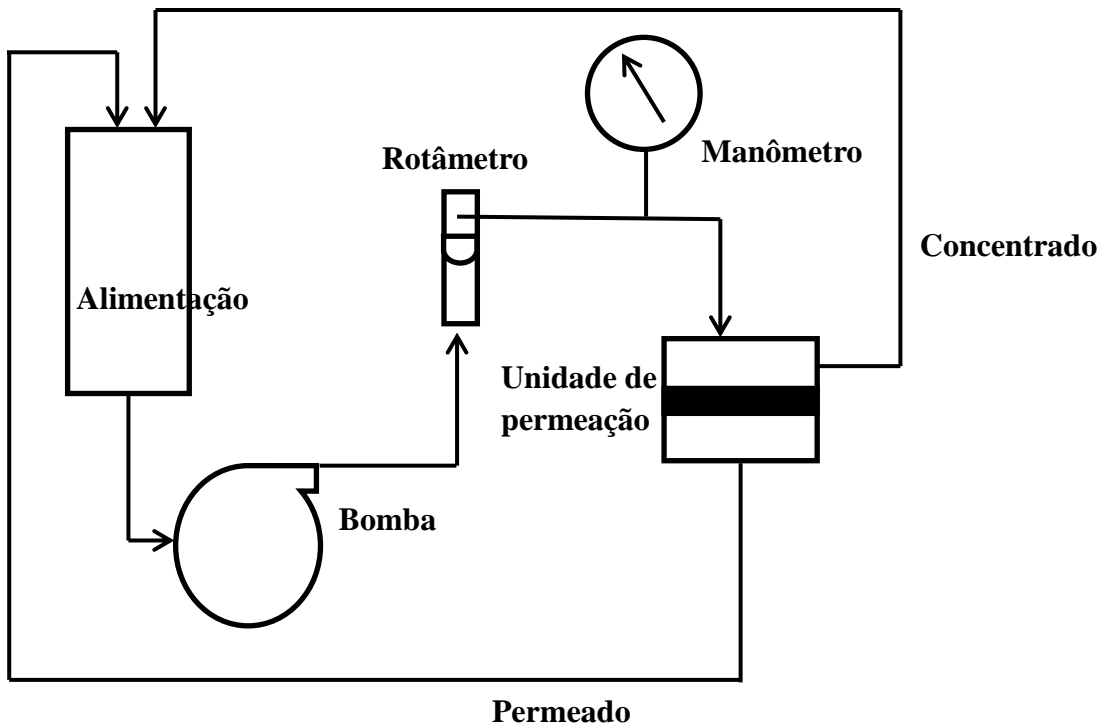


Figura 12. Unidade de Nanofiltração utilizada nos experimentos.

O fluxo de permeado foi obtido como mostra a Equação 2.

$$J_p = \frac{V_p}{\text{tempo} \times A_M} \quad (2)$$

Onde

J_p = fluxo de permeado;

V_p = volume do permeado coletado no tempo de 1 min;

A_M = área da membrana, correspondente a 28 cm².

Há uma proporcionalidade entre o fluxo de permeado e a pressão aplicada, de forma que a permeabilidade da membrana pode ser encontrada a partir da Equação 3 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006):

$$J = P \cdot \Delta P \quad (3)$$

Onde

J = fluxo de permeado

P = permeabilidade

ΔP = diferença de pressão aplicada

Para cálculo da rejeição, foram feitas permeações, na pressão de 15 bar, vazão de alimentação de 48,8 L/h e temperatura ambiente. As rejeições foram calculadas a partir da seguinte Equação 4 (ZANDER; CURRY, 2001).

$$R (\%) = \left(\frac{\text{Condutividade}_{\text{alimentação}} - \text{Condutividade}_{\text{permeado}}}{\text{Condutividade}_{\text{alimentação}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

3.4.2 Compactação da membrana

A compactação da membrana é uma consequência da deformação mecânica a qual estão submetidos os processos onde a força motriz é a pressão. Para um solvente puro, caso a membrana seja inerte ao solvente, ou seja, não se deforme pela ação da pressão, o fluxo do permeado apresentará dependência linear com a pressão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Durante a compactação a membrana torna-se mais densa, resultando em menor porosidade e menor fluxo, dependendo das características da membrana em estudo. Para discriminar o efeito da redução do fluxo de permeado resultante da compactação, da redução correspondente ao fenômeno de *fouling* e/ou polarização de concentração, a membrana deve ser compactada com água Mili-Q antes da realização das permeações (GHIGGI, 2011).

Para verificar se a membrana foi compactada, foram feitas medições do fluxo de água no permeado de 20 em 20 minutos, até que este permanecesse constante na maior pressão de operação a ser empregada. Esse procedimento foi realizado em todos os ensaios.

3.4.3 Permeabilidade hidráulica

O teste de permeabilidade hidráulica foi realizado antes das permeações das soluções sintéticas, e do efluente real, para cada membrana, sendo feitas medidas de fluxo em pressões diferentes. O fluxo de permeado foi medido coletando-se o volume

permeado em 1 minuto de coleta, em proveta graduada. As pressões utilizadas variam de 5 a 20 bar, com uma vazão de 48,8 L/h.

3.4.4 Teste de propensão ao *fouling*

Dois litros de efluente real foram permeados no sistema ilustrado na Figura 12, e a corrente de concentrado foi recirculada ao tanque de alimentação, assim como o permeado. A temperatura foi mantida constante (25°C), e foi utilizada uma membrana plana de 28 cm² de área. O fluxo de permeado foi medido ao longo da permeação, de 1 em 1 hora (PARK *et al.*, 2017). O teste foi realizado na menor vazão possível obtida no sistema de permeação, de modo a induzir o *fouling*, e avaliar sua influência no fluxo de permeado do efluente real.

3.4.5 Processo de limpeza entre as análises

3.4.5.1 Nanofiltração

Após as permeações é feita uma limpeza no sistema, utilizando-se água desmineralizada. As condutividades da alimentação são medidas, e há troca de água e aumento da vazão até que a condutividade da alimentação atinja a condutividade da água utilizada no preparo das soluções sintéticas (aproximadamente 2 µS/cm). Sendo finalizado este procedimento o sistema é utilizado para permeações de outras soluções, e a membrana é substituída quando não alcançada a permeabilidade da membrana original.

3.4.5.2 Microfiltração pressurizada

Após as permeações, as membranas foram descartadas e substituídas devido ao alto potencial de inscrustação do efluente real.

3.4.5.3 Microfiltração submersa

Após as permeações é feita uma limpeza química na membrana. O módulo de membrana submerso era colocado em uma solução de ácido cítrico (pH=4), durante 2 horas, com agitação. E após este procedimento passava por uma limpeza básica (NaOH, pH em torno de 11), durante 2 horas, com agitação. Posteriormente, a membrana era armazenada em água desmineralizada, para a realização de outros testes.

3.4.6 Teste de eficiência do procedimento de limpeza

O teste de eficiência no procedimento de limpeza em estudo foi realizado conforme as seguintes etapas:

-Medir o fluxo de água com a membrana antes da permeação com o efluente real.

-Após a permeação com água da máquina de lavar roupa, lavar o sistema com a solução para limpeza, por 20 minutos.

-Posteriormente, medir o fluxo de água pura e calcular a razão de recuperação de fluxo (FRR) a partir da Equação 5 (SUMISHA *et al.*, 2015):

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (5)$$

Onde FRR é a razão de recuperação de fluxo;

J_{w1} é o fluxo da água pura antes;

J_{w2} corresponde ao fluxo da água pura depois do procedimento de lavagem.

A pressão utilizada corresponde a 15 bar, e a vazão de 48,8 L/h, sendo as membranas descartadas e substituídas após cada teste.

3.4.7 Teste do fator de concentração volumétrico

O fator de concentração volumétrico mostra a relação entre o volume inicial da alimentação e o volume final de concentrado, permitindo conhecer o grau de concentração de um soluto durante um processo de concentração. Tal variável pode ser definida de acordo com a Equação 6, considerando-se uma rejeição de 100% (PALACIO, 2008):

$$FCV = \frac{V_o}{V_f} \quad (6)$$

Onde FCV é o fator de concentração volumétrica;

V_o é o volume inicial da alimentação;

V_f é o volume final de concentrado.

O efluente foi coletado até um volume final onde não ocorreria a entrada de ar na bomba, utilizando-se uma vazão de 48,8 L/h, e pressão de 15 bar.

3.5 Microfiltração

A Microfiltração retém partículas em suspensão, incluindo bactérias e protozoários, substituindo etapas de pré-tratamento como coagulação, floculação e sedimentação (GHIGGI, 2011). Entretanto, na Microfiltração há passagem do solvente e de todo o material solúvel, sendo retido apenas o material em suspensão, havendo a necessidade de um pós-tratamento, como a Nanofiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O sistema de tratamento de Microfiltração pressurizada é composto por uma célula de membrana plana, membrana com 47 mm de diâmetro e poro de 0,45 μm , da Milipore (Nitrato -75-80% e acetato), com área total de membrana de 17,34 cm^2 , porosidade de 79%, espessura de 180 μm , um tanque de alimentação e uma bomba. A filtração é frontal, e o sistema está ilustrado na Figura 13.



Figura 13. Sistema de MF pressurizada de bancada.

Para a Microfiltração submersa utilizou-se um sistema composto por um módulo com 40 fibras, com 0,9 - 1 mm de diâmetro, compostas de Poli(imida), e produzidas na empresa PAM-Membranas Seletivas (Rio de Janeiro, Brasil). A aeração e a retrolavagem não foram avaliadas nos testes. Para o cálculo da área total de permeação, a membrana foi considerada como um cilindro de diâmetro externo de 1 mm, e comprimento útil de 31 cm, com área total de membrana de 389,36 cm². O tamanho médio de poros na superfície externa das fibras, conforme o fabricante, corresponde a 0,4 μm. A filtração dos fios ocorre de fora para dentro das fibras, escoando o microfiltrado pelo interior das fibras. A camada seletiva das fibras é externa, e observa-se a fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fibra, fornecida pelo fabricante, na Figura 14. O sistema de MF é ilustrado na Figura 15.

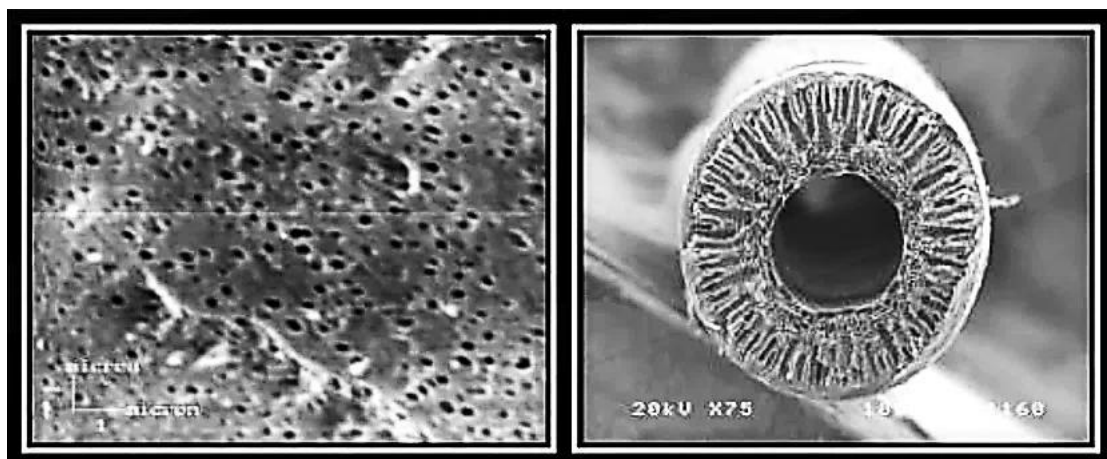


Figura 14.MEV da fibra oca produzido pela empresa PAM.

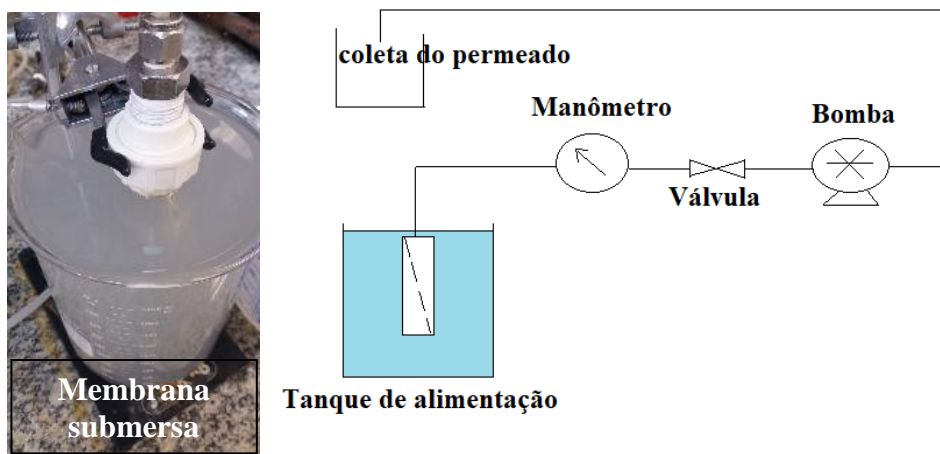


Figura 15. Sistema de MF submersa ilustrado, sem considerar o tipo de operação de retrolavagem.

3.6. Processo físico-químico

Para a coagulação, utilizou-se o sistema de Jar Test, sendo alimentados 2 Litros do efluente real. A concentração de coagulante foi avaliada iniciando-se com a concentração utilizada no estudo de MOOSAVIRAD (2016), sendo posteriormente testadas também diferentes concentrações de coagulante, e diferentes condições de pH. O ácido cítrico foi utilizado no ajuste do pH, visto que o ácido é o mais utilizado para limpeza de membranas de Nanofiltração, uma vez que é capaz de atuar também como quelante (OLIVEIRA, 2007). O policloreto de alumínio é um sal de alumínio polimerizado, apresentando maior concentração do elemento ativo Al_2O_3 (SANTOS, 2011).

O coagulante foi adicionado, utilizando-se rotação de 170 rpm durante o tempo de 1 min, e agitação branda (40 rpm) por 20 minutos (MOOSAVIRAD, 2016). Após esse procedimento, esperou-se 40 minutos para decantação dos flocos formados, e posterior filtração a vácuo em uma membrana de fibra de vidro, para separação destes do efluente tratado (Figura 16).

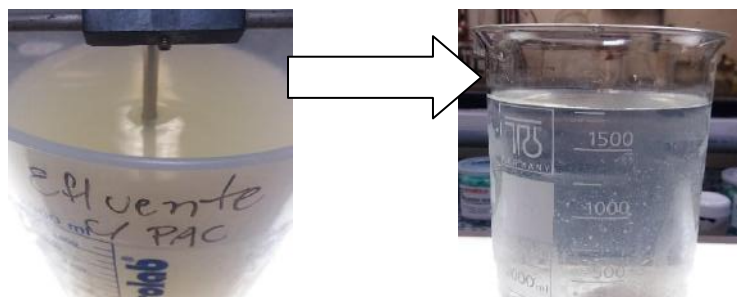


Figura 16.Efluente real, tratado nas condições ótimas de coagulação.

3.7. Caracterização das membranas e das soluções

3.7.1 Ângulo de contato

O goniômetro permite a medida do ângulo de contato de um fluido sobre uma superfície, e é obtido pela observação do perfil de uma gota do fluido quando em contato com o material em análise (SOARES, 2015). Uma gota de água, quando depositada na superfície de um sólido, pode se espalhar uniformemente, molhando a superfície e formando um ângulo de contato igual a zero, indicando assim uma superfície hidrofílica, ou pode formar uma gota sobre a superfície (BRISOLARI, 2008).

O ângulo de contato como um indicativo de hidrofilicidade e molhabilidade da superfície, pode ser utilizado como um parâmetro para maior entendimento do comportamento do fluxo de permeado (KAYA *et al.*, 2006). As medidas de ângulo de contato foram realizadas triplicatas, no Goniômetro OCA15EC (Dataphysics), à temperatura ambiente (Figura 17). O ângulo de contato de avanço foi assim determinado.

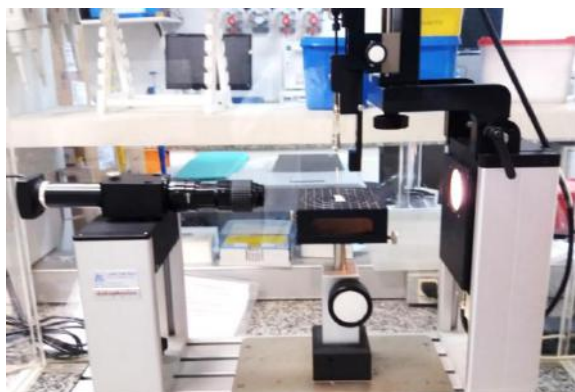


Figura 17.Goniômetro OCA15EC utilizado para medição do ângulo de contato.

3.7.2 Tensão superficial das soluções de surfactante

No método da gota pendente, a tensão superficial é medida por caracterização do perfil da gota pendente em ar, em equilíbrio. A técnica é baseada no balanço entre a força da gravidade e as forças de superfície, tendo como dados o raio de curvatura, e ângulo entre o raio de curvatura, e o eixo z. As gotas são formadas com uma seringa micrométrica, as imagens da gota são registradas por uma câmera e há a iluminação de uma lâmpada. (MORITA *et al.*, 2000; BHATIA *et al.*, 1985).

3.7.3 Potencial zeta

A medida do potencial zeta das membranas foi realizada no equipamento SURPASS (Anton Paar, Áustria). O equipamento utiliza o fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento para calcular o potencial zeta usando a Equação de Fairbrother-Mastin. Para cálculo do potencial zeta em função do pH, utiliza-se um titulador automático que adiciona HCl 0,1M ou NaOH 0,1M à solução eletrolítica, variando o pH entre 2 e 10. O ensaio de adsorção é realizado pela adição de surfactante, permitindo o registro do potencial zeta em função da concentração final do surfactante em solução.

As medições de potencial de fluxo podem ser feitas de duas maneiras diferentes: uma pelo fluxo através dos poros das membranas (potencial de fluxo transmembranar), o que significa que o fluxo é direcionado perpendicularmente à membrana, e outro, pelo fluxo através da superfície da membrana (potencial de fluxo tangencial), onde o fluxo é dirigido horizontalmente para a superfície da membrana. Os dados obtidos a partir do primeiro método dão apenas evidência qualitativa como resultado da membrana multicamada (suporte + camada seletiva), enquanto que os dados obtidos a partir do segundo método fornecem informação diretas sobre a camada seletiva da membrana (AL-AMOUDI; LOVITT, 2007).

As medidas do potencial zeta das membranas foram realizadas na presença de uma solução de KCl (1 Mm), em temperatura ambiente, sendo as membranas previamente equilibradas no efluente ou solução sintética em análise, por 24 h, a fim de

se estabelecer o equilíbrio das cargas. Para o ensaio de adsorção de surfactante, as membranas foram equilibradas na solução eletrolítica por 24 h a fim de atingir o equilíbrio das cargas, sendo adicionada à solução eletrolítica, durante a análise, a solução sintética ou efluente em estudo. As alterações no sinal e magnitude do potencial zeta, permitem estimar-se a interação eletrostática entre a superfície sólida e uma espécie carregada dissolvida na solução eletrolítica circundante.

3.7.4 Viscosidade das soluções

As viscosidades cinemáticas foram medidas no Laboratório Coppecomb, utilizando um viscosímetro rotacional da Anton Paar, de modelo SVM 3000. O método baseia-se no Princípio de Couette com um tubo de rotação externo e um pêndulo de medição interno. De modo a calcular a viscosidade cinemática a partir da viscosidade dinâmica, a densidade da amostra precisa ser conhecida. Por este motivo, o equipamento também possui uma célula de medição da densidade que utiliza o princípio de um tubo em U. Ambas células são preenchidas em um ciclo e as medidas são feitas simultaneamente. O teste foi realizado à temperatura ambiente.

3.8 Análises de caracterização do efluente real e tratado

De modo a caracterizar o efluente real, e após os tratamentos em estudo, foram realizadas as análises de controle de qualidade da água no laboratório de Controle de Poluição das Águas (LabPol) da COPPE.

3.8.1 Índice de densidade de sedimentação (SDI-*Silt Density Index*)

O índice de densidade de sedimentação ou *Silt Density Index* é um índice de medida da incrustação e ajuda a prever a tendência do *fouling* (ALHADIDI *et al.*, 2012). Neste método o fluxo do permeado é medido inicialmente e comparado ao fluxo após um tempo determinado, utilizando uma membrana de Microfiltração padrão. O

valor do SDI não é uma medida absoluta, mas auxilia no entendimento de uma possível ocorrência de *fouling* (FRICK, 2013).

Neste método padronizado, mede-se o tempo inicial requerido para filtrar 500 mL do efluente em análise, através de uma membrana de 0,45 µm, a uma pressão constante (30 psig), e o tempo necessário para realizar a mesma filtração após um intervalo de tempo. O cálculo é feito segundo a ASTM D 4189-95 e realizado com a Equação 7 (FRICK, 2013):

$$SDI = \frac{100}{t} \left(1 - \frac{t_1}{t_2} \right) \quad (7)$$

Onde t_1 = tempo inicial para recolher os 500 mL de amostra;

t = tempo decorrido entre as coletas, que pode ser de 5, 10 ou 15 minutos;

t_2 = tempo necessário para coletar o mesmo volume de amostra depois de decorrido o tempo t .

3.8.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de demanda química de oxigênio foi realizada segundo o procedimento descrito no método colorimétrico 5220 D (APHA, 2005). A matéria orgânica é oxidada em meio ácido com $K_2Cr_2O_7$, sendo o cromo reduzido de Cr^{6+} a Cr^{3+} . Considerando que estas espécies possuem cores diferentes, absorvem em diferentes comprimentos de onda do espectro visível. Para valores de DQO baixos, como igual ou menor do que 90 mg/L, é medido o decréscimo de $Cr_2O_7^{2-}$ no comprimento de onda de 420 nm. E para valores de DQO mais altos, como na faixa de 100-900 mg/L, é avaliado o aumento de Cr^{3+} lendo-se a absorbância no comprimento de 600 nm.

Após atingir a temperatura de 150°C no digestor Cienlab, modelo CE-350, as amostras são colocadas por um tempo de 2 horas, sendo posteriormente retiradas, e medidas ao atingirem a temperatura ambiente. As medições foram feitas em

espectrofotômetro HACH, modelo DR 2800, sendo a absorvância relacionada à DQO através de curvas de calibração obtidas com padrões de biftalato de potássio.

Para a análise de DQO solúvel é feita uma filtração em membrana de nitrato de celulose (diâmetro médio de poro de 0,45 μm). Todas as análises foram realizadas em triplicata, de modo a obter resultados estatísticos representativos. Segundo o manual de métodos para avaliação de águas residuais (APHA, 2005), recomenda-se que sejam realizadas duplicatas no método colorimétrico de refluxo fechado (5220D), de modo a obter representatividade estatística.

3.8.3 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

A concentração de carbono orgânico total é dada pela diferença entre a concentração de carbono total (CT) e a concentração de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos. Após a oxidação a 680°C, a concentração de carbono total é dada (CT), e após a acidificação com HCl (2M) é dada a concentração de carbono inorgânico (CI). Em cada etapa o CO₂ liberado é quantificado pelo detector de infravermelho, através de uma relação desta quantificação com o teor de carbono (CT ou CI da amostra).

A quantificação de carbono orgânico total (COT) e de nitrogênio total (NT) foi feita em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-VCPN, com amostrador automático ASI-V acoplado a um módulo de nitrogênio total, modelo TNM-1.

Para obtenção da curva de calibração de carbono total, foram utilizadas soluções padrão de biftalato de potássio, e para a curva de calibração de carbono inorgânico, soluções padrão de bicarbonato de sódio, ambas na faixa de 0-100 mgC/L. O equipamento faz a determinação do (NT) através de uma oxidação catalítica a 720°C, com detecção por quimiluminescência, e a curva de calibração foi obtida com soluções padrão de nitrato de potássio (0-100 mgN/L).

Vale-se ressaltar que um coeficiente de variação de 1% é estabelecido na análise de TOC, de modo que o equipamento faz de x a y determinações até que se encontre um valor estabelecido dentro desta faixa, não havendo a necessidade de se realizar triplicatas como a DQO.

3.8.4 Sólidos suspensos totais (SST)

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) foi determinada com base no procedimento descrito no método padronizado 2540 D (APHA, 2005). Foi realizada a filtração de um volume determinado de amostra (20 a 50 mL) em uma membrana de fibra de vidro, sendo a membrana com os sólidos colocada em um cadinho e levada para secar na estufa, em uma temperatura de 105°C, durante 24 horas. Por fim, a massa do conjunto membrana e cadinho foram mensurados em uma balança analítica.

3.9 Planejamento experimental

Com o objetivo de avaliar mais precisamente a influência de uma determinada variável sobre a rejeição, com soluções sintéticas de surfactantes aniônicos e catiônicos, foi programado um Planejamento Estatístico **Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)**, para as permeações da Nanofiltração, com a membrana NF90, envolvendo as seguintes etapas:

(a) Escolheu-se como método de planejamento experimental DCCR, 2^2 (de duas variáveis variando em dois níveis) com triplicata no ponto central sendo necessário realizar-se 11 ensaios a fim de se obter os valores para a análise estatística de regressão múltipla. As variáveis independentes foram o pH e a concentração de surfactantes, e a variável de resposta foi a rejeição individual a cada surfactante.

(b) O delineamento foi realizado no software Action Stat Pro, versão 3.1, resultado da combinação fatorial dos valores de pH e concentração de surfactante dos códigos ± 1 , bem como de três repetições experimentais do ponto central (código 0) e 4 tratamentos

nas condições axiais. As tabelas apresentadas abaixo exemplificam o intervalo de estudo das variáveis (Tabela 14), codificação dos pontos (superiores e inferiores) e termos axiais (Tabela 15) e delineamento e planejamento experimental empregados nas reações (Tabela 16).

(c) A seleção dos valores máximos e mínimos das variáveis independentes foi realizada através de um levantamento bibliográfico em literaturas (CHILDRESS; ELIMELECH, 2000; KAYA *et al.*, 2006; DESHAYES *et al.*, 2015; BRAGA, 2014; ARCHER; MENDES; BOAVENTURA, 1999). As variáveis pH e concentração de surfactantes foram variadas conforme o delineamento, e as demais variáveis foram mantidas fixas: a pressão (15 bar), a vazão de alimentação (48,8 L/h).

(d) Os valores obtidos nos experimentos foram avaliados estatisticamente através de uma regressão múltipla por MSR (Metodologia de superfície de resposta) no programa estatístico Action Stat Pro, versão 3.1, com o objetivo de verificar a influência do pH e da concentração de surfactante no parâmetro de processo de rejeição aos surfactantes.

Tabela 14. Intervalo de estudo das variáveis.

Variáveis	Nível Negativo	Nível Positivo	Ponto Central
pH	4	10	7
Concentração de Surfactantes (mg/L)	58	1.000	529

Tabela 15. Valores reais e codificados utilizados no planejamento.

	Códigos	-1,41	-1	0	1	1,41
pH	x1	4	4,9	7	9,1	10
Concentração(mg/L)	x2	58	195,0	529,0	863,0	1.000

Tabela 16.Matriz do Planejamento Experimental.

Experimentos	x₁	x₂	x₁(pH)	x₂(concentração em mg/L)
1	-1	-1	4,9	195
2	1	-1	4,9	863
3	-1	1	9,1	195
4	1	1	9,1	863
5	-1,41	0	7	58
6	1,41	0	7	1.000
7	0	-1,41	4	529
8	0	1,41	10	529
9	0	0	7	529
10	0	0	7	529
11	0	0	7	529

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE SURFACTANTES SOBRE AS PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DAS MEMBRANAS

Membranas de Nanofiltração apresentam carga elétrica líquida em meio aquoso, sendo este um dos mecanismos que regulam a exclusão de espécies carregadas, como ocorre na presença de surfactantes. Por isso, esta classe de membranas foi escolhida para se avaliar o efeito dos surfactantes sobre o desempenho do processo de separação.

Nesse capítulo apresentam-se, inicialmente, os resultados obtidos na caracterização das membranas de Nanofiltração selecionadas para o tratamento do efluente da lavagem de roupas. A caracterização das soluções individuais de surfactantes foi utilizada como base para o entendimento do comportamento do efluente real, visto que não se sabe as concentrações/composições dos elementos usados na formulação dos produtos. O efeito da presença dos surfactantes na superfície das membranas de Nanofiltração foi investigado por meio do estudo da adsorção e pelo monitoramento do potencial zeta.

4.1.1 Caracterização interfacial das membranas e soluções individuais

As soluções dos surfactantes foram caracterizadas quanto à tensão superficial, e os resultados encontram-se na Tabela 17. A concentração das soluções foi escolhida em função da sua concentração típica presente em água cinza.

Tabela 17. Tensão superficial das soluções aquosas dos surfactantes.

Surfactante	Massa molar (g/mol)	CMC (mg/L)	Concentração molar (mmol/L)	Concentração (mg/L)	Tensão superficial (mN/m)
CTAB	364,5	400	0,16	58	68,2
SDS	288,4	2.000	3,47	1.000	52,0
TRITON X-100	625,0	150,0	0,09	58	30,5
TWEEN 80	1.310,0	15,0	0,04	58	47,2

*A CMC do CTAB e SDS foi feita em laboratório, e a do Tween 80 e Triton X-100 foi retirada das informações fornecidas pelo fabricante. A massa molar foi calculada conforme fórmula molecular

fornecida no tópico de Metodologia. A concentração molar foi encontrada dividindo-se a concentração pela massa molar.

Observa-se que, exceto para o Tween 80, a concentração dos surfactantes está bem abaixo da CMC, então a presença de micelas é improvável. A menor tensão superficial foi obtida com o surfactante Triton X-100, que possui menor CMC que o CTAB e SDS. O dodecil sulfato de sódio (SDS), na concentração comumente encontrada em água cinza, também reduz significativamente a tensão superficial da solução.

O CTAB obteve a maior tensão superficial entre os surfactantes estudados, visto que sua concentração está mais afastada da CMC. Entretanto, segundo DA ROSA (2012), a menor tensão superficial que pode ser alcançada pelo CTAB corresponde a 36,022 mN/m, e pelo SDS, de 39,079 mN/m. Sendo assim, o CTAB possui maior eficiência na redução da tensão superficial em relação ao SDS, visto que sua CMC é menor, e sua cadeia carbônica é maior.

Em relação aos surfactantes não-iônicos, observa-se que a tensão superficial do Triton X-100 é a menor de todas, o que pode ser atribuído à longa cadeia hidrofóbica e à presença dos grupos óxido de etileno na porção hidrofílica (ROSEN, 2004). No caso do Tween 80, observa-se também que a tensão superficial obtida, de 47,2 mN/m, é bem reduzida, já que a CMC já foi excedida.

As membranas foram caracterizadas quanto ao potencial zeta e o ângulo de contato da água sobre a membrana. Avaliou-se, também, o efeito da adsorção de surfactantes sobre o ângulo de contato da água com a membrana. Para tanto, amostras das diferentes membranas foram previamente submersas na solução dos surfactantes e de um efluente real por 2 horas. Depois foram retiradas das soluções, deixando-se secar, e em seguida o ângulo de contato da água foi novamente medido.

Os resultados dessa análise são mostrados na Tabela 18. As Figuras das gotas obtidas com o goniômetro encontram-se no Anexo E.

Tabela 18. Potencial Zeta em pH 7 e ângulo de contato entre as soluções aquosas e as membranas.

Membrana	Potencial zeta (mV)	ÁGUA	CTAB (58 mg/L)	SDS (1 g/L)	Triton X-100 (58 mg/L)	Tween 80 (58 mg/L)	Efluente Real Microfiltrado
NF90	-17,5 ^(a)	^(d) 43,2°	60,5°	58,2°	14,1°	55,5°	25,8°
NFS	-75,0 ^(c)	^(c) 28,3°	39,0°	8,3°	14,7°	57,0°	44,9°
NP030	-15,0 ^(b)	^(d) 62,5°	72,8°	78,8°	7,5°	92,4°	82,4°
BW30	-12,1 ^(e)	53,7°	60,1°	41,3°	24,0°	53,2°	43,7°
SR90	-35,3	29,7°	10,3°	18,2°	20,1°	48,3°	27,8°

(a) MUÑOZ *et al.*, 2009; (b) GONDER *et al.*, 2010; (c) D’COSTA, 2015; (d) NICOLINI; BORGES; FERRAZ, 2016; (e) MONDAL; WICKRAMASINGHE, 2008.

*Composição do efluente está apresentada na Tabela 24.

As membranas apresentaram comportamento diverso no que diz respeito à avaliação do ângulo de contato após sua imersão em soluções de surfactantes. De modo geral, as membranas que apresentaram um aumento no ângulo de contato após a imersão em determinada solução encontram-se na Figura 18.

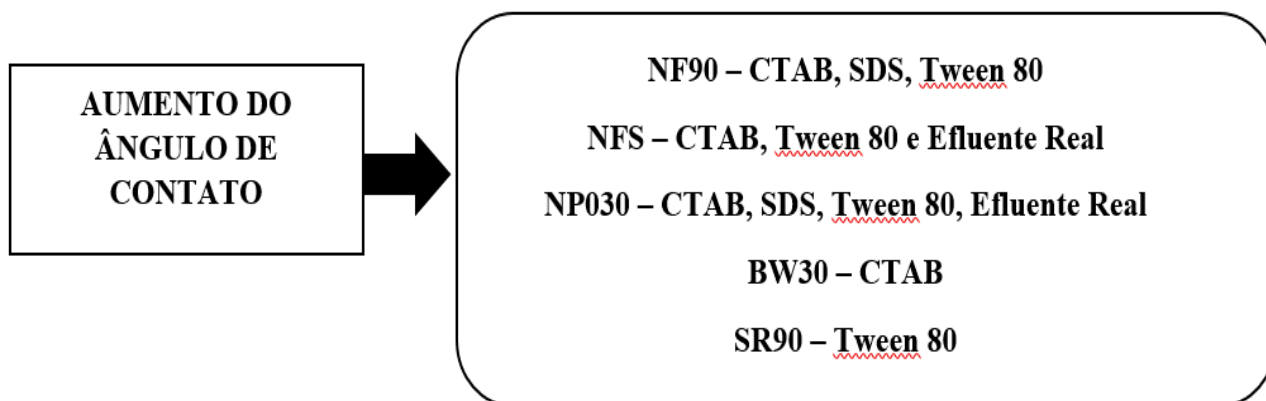


Figura 18. Membranas que apresentaram aumento no ângulo de contato e soluções de imersão.

A maioria das membranas apresentou aumento do ângulo de contato após adsorção do CTAB, comparando-se com os valores do ângulo sobre a membrana original, tendo como exceção a membrana SR90. Todas as membranas selecionadas apresentam um potencial zeta original negativo, indicando uma densidade de cargas negativa na superfície. Como o CTAB é um surfactante catiônico, a atração eletrostática entre o surfactante e a membrana é favorecida, o que pode resultar na exposição da

cauda apolar do surfactante na superfície da membrana e, conseqüentemente, aumenta o ângulo de contato quando comparada com a membrana sem adsorção (Figura 19 (a)).

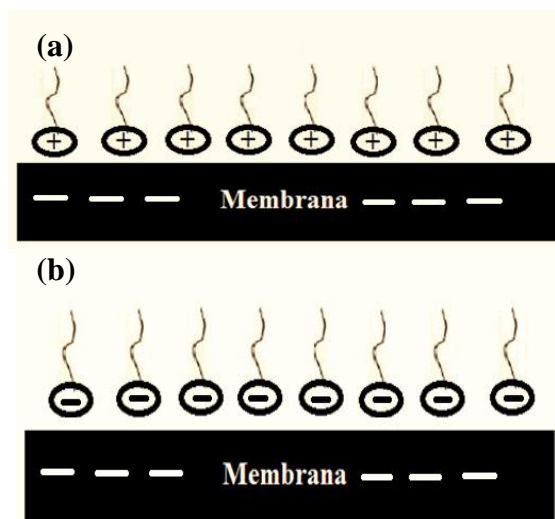


Figura 19. Adsorção do surfactante catiônico com exposição da cauda hidrofóbica (a); adsorção do surfactante aniônico com exposição da cauda hidrofóbica (b).

Em relação ao surfactante SDS, o ângulo de contato aumentou para a membrana NF90 e NP030, após a adsorção deste surfactante na superfície das membranas, enquanto as membranas NFS, BW30 e a SR90 não apresentaram o aumento do ângulo de contato. Esta mudança no ângulo de contato indica que a adsorção do surfactante aumentou a hidrofobicidade da membrana, após sua imersão em solução de surfactante. O SDS possui a cabeça polar negativa, e as membranas selecionadas são negativamente carregadas, o que poderia provocar uma repulsão eletrostática. A adsorção do SDS pela porção negativa em uma superfície também com carga negativa pode ocorrer por forças não específicas, de Van der Waals, principalmente levando-se em conta o baixo valor do potencial zeta das membranas NP030 e NF90. Como resultado, há a exposição da cauda hidrofóbica e adsorção da porção polar negativa (Figura 19(b)).

As membranas apresentaram um aumento significativo do ângulo de contato após a adsorção do Tween 80, com exceção da membrana de Osmose Inversa (BW30), onde não houve adsorção significativa deste surfactante (visto que o ângulo de contato variou de 53,7- 53,2°). Sabe-se que o Tween 80, por estar numa concentração acima da CMC, apresenta-se em forma de micelas. O formato destas micelas pode ter favorecido a adsorção de suas caudas apolares sobre a superfície da membrana, com formação de uma camada dupla na superfície da membrana, com conseqüente exposição das caudas,

para o *bulk*, e ocasionando o aumento no ângulo de contato, como observado na Figura 20.

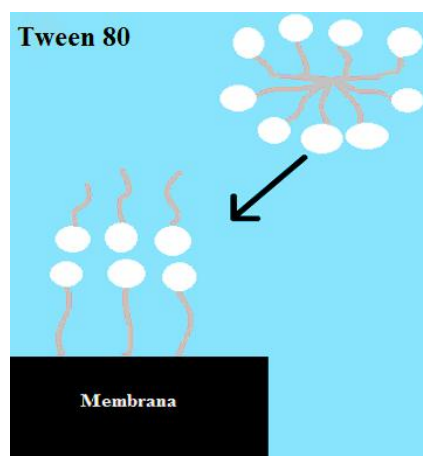


Figura 20. Esquema plausível de adsorção do Tween 80 sobre a superfície das membranas NFS, NF90, SR90, NP030 (Adaptado de NGUYEN; SCHWARZ; SCHOMÄCKER, 2015).

As membranas nas quais houve diminuição do ângulo de contato após imersão em soluções específicas encontram-se listadas no esquema da Figura 21.

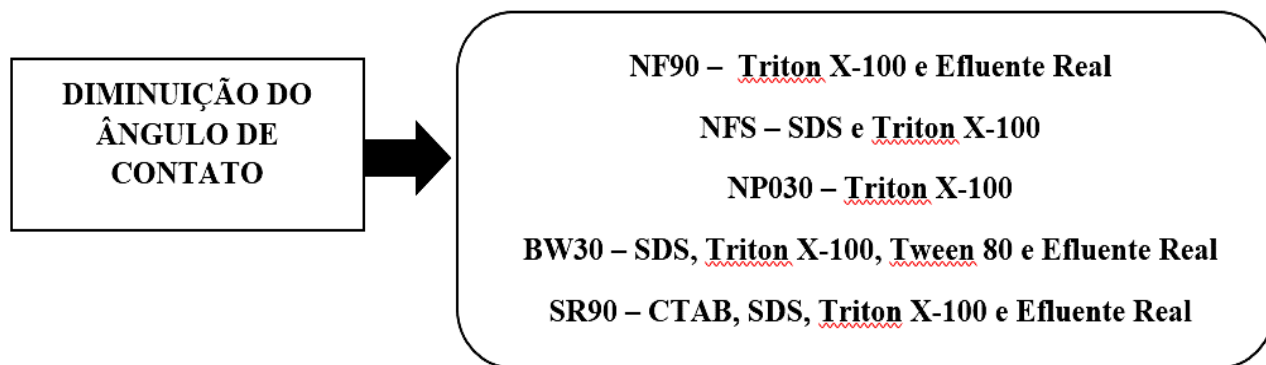


Figura 21. Membranas que apresentaram diminuição no ângulo de contato e soluções de imersão.

Houve diminuição do ângulo de contato para as membranas NFS, BW30 e SR90 após imersão em solução de surfactante SDS. A adsorção do SDS pela porção hidrofóbica pode ocorrer por forças não específicas, de Van der Waals. Como resultado, há a exposição da porção polar negativa do surfactante, aumentando a hidrofilicidade da superfície das membranas NFS, BW30 e SR90 após o contato com a solução de SDS (Figura 22) (CHILDRESS; ELIMELECH, 2000).

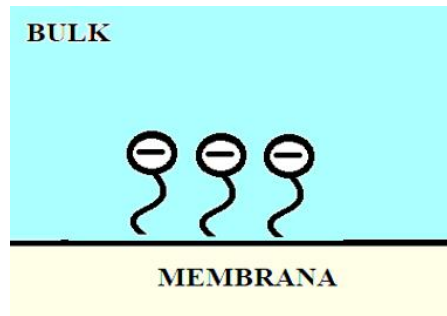


Figura 22.Esquematização da adsorção do SDS nas membranas NFS, BW30 e SR90 (Adaptado de CHILDRESS; ELIMELECH, 2000).

A redução do ângulo de contato promovido pela adsorção de Triton X-100, quando se compara com a membrana antes da adsorção, indica que houve uma orientação das moléculas de Triton X-100 na superfície da membrana, de forma a expor a cabeça polar, como mostrado na Figura 23. Isso resultaria na maior molhabilidade desta membrana, como de fato foi observado. Como as membranas são negativamente carregadas, e o Triton X-100 é um surfactante não-iônico, a adsorção deve ter ocorrido por forças não-específicas do tipo Van der Waals. O menor ângulo observado para a membrana NP030 após adsorção do Triton X-100 indica que houve maior interação do surfactante com esta membrana, o que pode ser explicado por seu maior caráter hidrofóbico (TIBERG; BRINCK; GRANT, 2000).

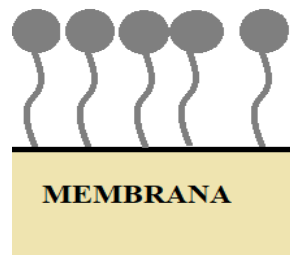


Figura 23.Adsorção do Triton X-100.

Em relação ao efluente real, houve aumento do ângulo de contato para as membranas NFS e NP030, enquanto para a NF90, BW30 e SR90 houve uma diminuição do ângulo de contato. Tal fato evidencia a menor hidrofiliçidade das membranas NFS e NP030 após o contato com a solução do efluente, e maior hidrofiliçidade das membranas NF90, BW30. A SR90 apresentou diminuição quase insignificativa, não cooperando para o aumento substancial de sua hidrofiliçidade.

4.1.2 Efeito da adsorção dos surfactantes na carga da membrana NF90

Com base nos resultados anteriores, que evidenciam a adsorção dos surfactantes nas membranas, optou-se por um aprofundamento da avaliação desse efeito através do estudo do potencial zeta. Selecionou-se a membrana NF90 para testes de adsorção com soluções de SDS, CTAB e Tween 80 e suas misturas. Na Figura 24, o potencial zeta está representado em função da concentração de surfactante adicionada ao meio.

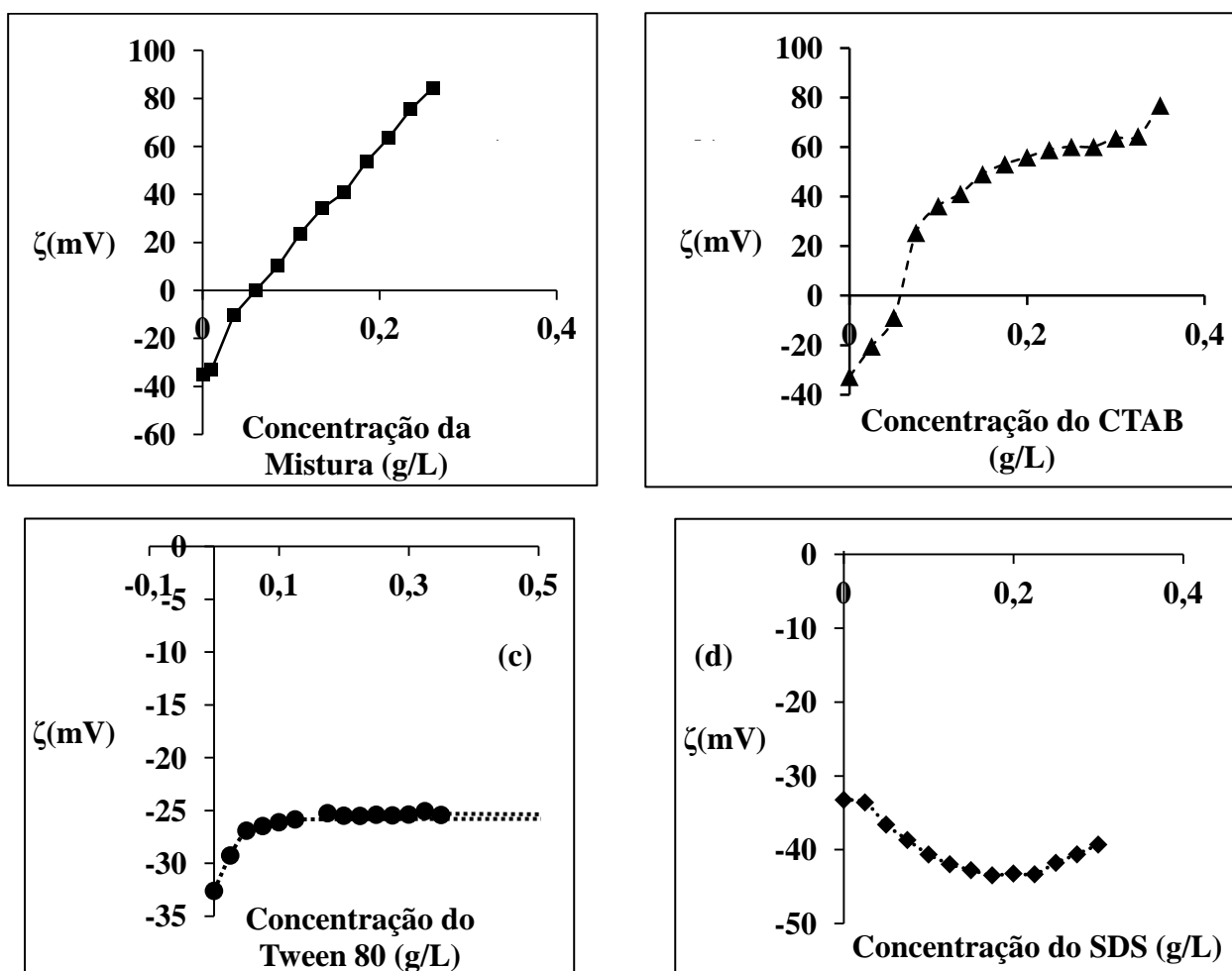


Figura 24. Variação do Potencial Zeta da membrana NF90 em função da concentração total de surfactantes (a) mistura de surfactantes, (b) CTAB, (c) Tween 80, (d) SDS (pH 6-7).

Nota-se que, quando a adsorção ocorreu a partir da mistura de surfactantes (Figura 24(a)), houve uma inversão potencial na membrana NF90, que passou de negativo, na membrana original, a positivo, após adição dos surfactantes. Comprando-se essa curva com as curvas para as soluções de cada surfactante individualmente, observa-se que esse comportamento é muito similar ao comportamento observado para o CTAB

puro (Figura 24(b)). O CTAB, por ser positivamente carregado (contra-íon para a membrana), vai reduzindo a magnitude do potencial zeta até invertê-lo, conforme observado. Aparentemente, nas condições estudadas, a maior adsorção observada é do CTAB, já que o comportamento do potencial zeta para a mistura foi similar ao comportamento da adsorção do CTAB quando puro em solução.

Para o Tween 80 puro (Figura 24(c)), não houve alteração substancial do potencial original da membrana, que permaneceu negativo, já que este surfactante é não iônico. A redução da magnitude do potencial pode ser atribuída à contração da dupla camada elétrica possivelmente pela presença de impurezas como sais, presentes na formulação do surfactante.

No caso do SDS puro, um surfactante aniônico, observou-se que a membrana ficou mais negativamente carregada, coerente com a adsorção de co-íons. A partir de uma determinada concentração, em torno de 0,2 g/L, adições de SDS resultam apenas na contração da dupla camada elétrica da membrana, provavelmente pela saturação da superfície (Figura 24(d)).

4.1.3 Efeito da composição das soluções individuais sobre o desempenho da membrana

Com base nos resultados anteriores que evidenciam a adsorção dos surfactantes nas membranas de Nanofiltração, e para o maior entendimento do efeito dessa adsorção sobre o desempenho das membranas na filtração de soluções de surfactantes, prosseguiu-se com o estudo da membrana NF90 com o auxílio de um planejamento de experimentos para facilitar a compreensão de cada variável.

4.1.3.1 Planejamento experimental para a membrana NF90

De modo a compreender a influência das variáveis pH e concentração de surfactantes sobre o desempenho da membrana em termos de rejeição, foi realizado o planejamento experimental para os surfactantes CTAB e SDS, separadamente, com os

resultados apresentados na Tabela 19 e 20. O surfactante neutro não exerceu influência significativa no potencial original da membrana, como observado no tópico 4.2, quando permeado o Tween 80 na membrana NF90, não sendo selecionado para o Planejamento. A diferença de pressão utilizada no teste corresponde a 15 bar, e a vazão de escoamento da alimentação, a 48,8 L/h. Os dados de rejeição foram utilizados para as regressões e Análise de Variância, cujos resultados encontram-se em Tabelas do Anexo F.

As regressões foram realizadas em função dos valores codificados dos fatores que se encontram na Metodologia. Os valores codificados substituem de forma padronizada os fatores para que as análises estatísticas não sejam impactadas negativamente pela faixa diversificada que podem possuir.

4.1.3.1.1 Planejamento realizado para o dodecil sulfato de sódio

Os experimentos foram realizados seguindo-se os valores de concentração e de pH do delineamento encontrado na seção de Metodologia, obtendo-se os resultados de rejeição ao SDS apresentados na Tabela 19. Observa-se que todas as concentrações utilizadas no Planejamento para o SDS se encontram abaixo de sua CMC.

Tabela 19. Resultados do Planejamento Experimental para o SDS.

Ensaio	x ₁ (mg/L)	x ₂ (pH)	REJEIÇÃO AO SDS
1	195	4,9	78,16%
2	863	4,9	92,9%
3	195	9,1	88,2%
4	863	9,1	80,3%
5	58	7	60,0%
6	1.000	7	95,9%
7	529	4	96,4%
8	529	10	98,1%
9	529	7	96,6%
10	529	7	95,1%
11	529	7	97,0%

Sobre a variável de desempenho rejeição, segundo a Equação 8 ($R^2 = 0,72$), apenas a concentração (termos quadrático e linear) apresentou efeito significativo, com p-valor-abaixo de 0,05, e o p-valor representa o resultado da análise estatística, podendo ser interpretado como a probabilidade de a resposta não ser afetada pelas variáveis independentes (concentração e pH) analisadas, lembrando que o nível de significância foi selecionado como 95%.

A Análise de Variância (ANOVA) realizada após a geração do modelo permitiu concluir que este é estatisticamente significativo. As Tabelas com os valores da primeira regressão, da segunda regressão e também da Análise de Variância encontram-se no Anexo F.

A regressão foi realizada duas vezes, sendo que na segunda regressão foram excluídos os efeitos que não exerceram influência sobre a variável resposta, objetivando-se encontrar a equação matemática mais simples para descrever os dados experimentais em relação a variável que mais influenciou significativamente a rejeição ao surfactante (Equação 8). E a Análise de Variância foi realizada para verificar se a equação gerada é estatisticamente significativa, comparando-se o $F_{calculado}$ com o $F_{tabelado}$ (ANEXO F).

$$\text{Rejeição ao SDS (\%)} = 96 - 9,8(x_1)^2 + 7(x_1) \quad (8)$$

Onde x_1 = concentração (em termos de variável codificada)

O aumento da concentração de surfactantes influenciou significativamente a rejeição ao SDS, podendo observar pelo modelo que aumentando-se esta variável, aumenta-se a rejeição até um valor de concentração onde há diminuição novamente da rejeição.

A partir da Figura 24(d), observa-se que a carga negativa superficial aumenta em módulo até uma faixa de concentração correspondente a aproximadamente 150-230 mg/L. Abaixo e acima desta faixa de concentração, ou seja, diminuindo-se e aumentando-se a concentração de surfactante além desta faixa, há uma redução no potencial zeta, em módulo, o que pode ter facilitado a adsorção de surfactantes de mesma carga da membrana, diminuindo-se a sua rejeição. Possivelmente nessa faixa a adsorção de SDS é maior, levando à redução da sua concentração no permeado e ao consequente aumento da rejeição.

4.1.3.1.2 Planejamento realizado para o brometo de cetiltrimetil amônio

Para o surfactante catiônico, os experimentos foram realizados seguindo-se os valores de concentração e de pH do delineamento encontrado na Metodologia, obtendo-se os resultados de rejeição ao CTAB apresentados na Tabela 20.

Tabela 20.Resultado do Planejamento Experimental para o CTAB.

Ensaio	x₁ (mg/L)	x₂ (pH)	REJEIÇÃO AO CTAB
1	195	4,9	89,4 %
2	863	4,9	93,7 %
3	195	9,1	92,6%
4	863	9,1	89,3%
5	58	7	81,0%
6	1.000	7	86,0%
7	529	4	88,9%
8	529	10	86,6%
9	529	7	94,5%
10	529	7	93,8%
11	529	7	95,4%

Sobre a variável de desempenho de rejeição ao CTAB, apenas a variável concentração quadrática apresentou efeito significativo, com p-valor abaixo de 0,05, na primeira regressão realizada. Entretanto, realizando-se uma nova regressão, e excluindo-se os fatores que não influenciaram a variável resposta, com p-valor acima de 0,05, observou-se que a concentração quadrática não afeta significativamente e estatisticamente a rejeição ao CTAB.

O valor obtido para o R^2 foi de 0,04251, sendo este valor considerado insatisfatório para obtenção de um modelo válido. A falta de correlação pode estar atribuída ao fato de que foram utilizados 3 pontos no Planejamento, onde a concentração do surfactante está abaixo da CMC, sendo que nos outros pontos, os surfactantes encontram-se em forma de micelas, dificultando-se assim o ajuste do modelo aos dados experimentais. Confirma-se pela Tabela 20, que na menor concentração utilizada, de 58 mg/L, a rejeição foi consideravelmente menor do que as observadas para as concentrações onde o surfactante se apresenta em forma de micelas.

Por fim, as regressões realizadas possibilitaram verificar que a concentração do surfactante aniônico afeta significativamente sua rejeição pela membrana NF90, podendo ser atribuído à sua adsorção, resultante de sua interação com a superfície da

membrana. Enquanto para o surfactante catiônico, sua concentração não exerceu influência significativa sobre a variável relacionada à seletividade da membrana NF90.

4.1.4 Efeito da adsorção dos surfactantes presentes no efluente real na carga das membranas SR90, BW30, NFS e NF90

De modo a avaliar a interação de componentes presentes no efluente real, foram realizados testes de adsorção com o efluente real, encontrando-se os resultados da Figura 25, para as membranas NFS, SR90, BW30 e NF90.

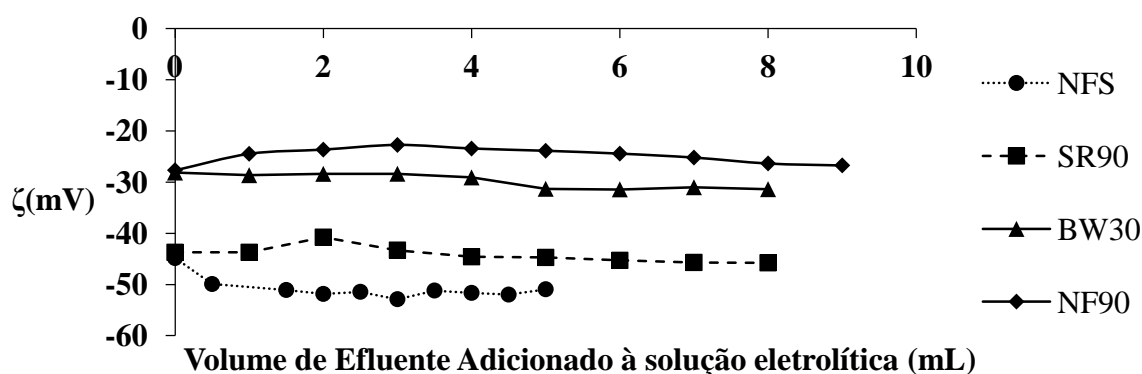


Figura 25. Variação do potencial zeta com o volume de efluente real adicionado.

Para a maioria das membranas, não houve variação significativa do potencial zeta conforme o aumento da concentração de efluente na solução eletrolítica, o que pode ser atribuído a uma competição na adsorção dos surfactantes com diferentes características, presentes na formulação do amaciante e sabão em pó, de modo que a variação da carga da membrana não foi tão significativa. BOUSSU *et al.* (2007) verificaram ao avaliar a concentração de surfactantes que os surfactantes catiônicos e aniônicos interagem formando flocos, e dificultando a quantificação destes surfactantes individualmente quando misturados. Pode ter ocorrido então a adsorção de surfactantes com diferentes características, ou neutralização destes surfactantes, com a formação de flocos, e adsorção destes na superfície da membrana.

Para a membrana NFS, houve uma pequena variação no início, passando de um potencial zeta de -44,85 mV para -49,92 mV com a adição de 0,5 mL de efluente. Para a

membrana SR90, houve uma variação de -43,73 mV para -40,78 mV adicionando-se 1 mL, e após este volume, os potenciais tornam-se constantes. A membrana NF90 apresentou uma pequena diminuição no potencial, em módulo, de -27,7 mV para -23,9 mV com a adição de 5 mL de efluente, a partir da qual o potencial se aproxima do inicial, estabilizando-se em torno de -27 mV.

Em relação à membrana BW30, o fenômeno de adsorção também não afetou a carga líquida da membrana, havendo um pequeno aumento em módulo no potencial zeta após a adição de 5 mL de efluente, saindo de um potencial de -29,10 mV para -31,32 mV.

4.1.5 Conclusões Parciais

O estudo da influência da presença de surfactantes sobre as propriedades de superfície das membranas auxiliou na escolha da membrana apropriada para o efluente em estudo.

Através das análises de tensão superficial, e dos valores obtidos de ângulo de contato para as membranas após imersão nas soluções sintéticas, e no efluente real, demonstrou-se a ocorrência de adsorção estática, podendo observar-se também a mudança na hidrofobicidade das membranas.

As análises de potencial zeta com as soluções de surfactantes individuais na membrana NF90 comprovaram a ocorrência da adsorção por interação destes componentes com a superfície da membrana, tendo-se como indicativo a mudança no potencial da membrana. Notou-se também, ao permear-se a mistura dos surfactantes, que a adsorção do CTAB na membrana NF90 pareceu predominar.

O Planejamento Experimental mostrou como a concentração dos surfactantes afeta sua rejeição pela membrana NF90. Notou-se que para a membrana NF90, a concentração do SDS exerceu influência sobre a rejeição, enquanto para o CTAB, esta variável não afetou a variável resposta em análise.

Por fim, ao realizar-se a análise de potencial zeta para o efluente real, notou-se que não houve mudança significativa na carga de superfície das membranas avaliadas, indicando uma competição na adsorção dos surfactantes com diferentes características, presentes no efluente real.

4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL UTILIZANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Foram investigadas diferentes estratégias de tratamento do efluente real, começando pela Nanofiltração direta, seguida pela Microfiltração, coagulação, e combinação dos processos em estudo.

4.2.1 Nanofiltração direta

Inicialmente, para caracterização das membranas de Nanofiltração selecionadas, foram realizadas permeações com água com pressões aplicadas entre 5-20 bar, calculando-se o fluxo de permeado a partir da Equação 2. Como comparação, inclui-se também uma membrana de Osmose Inversa, para a qual se espera rejeição total aos solutos. A Figura 26 mostra as curvas obtidas para todas as membranas.

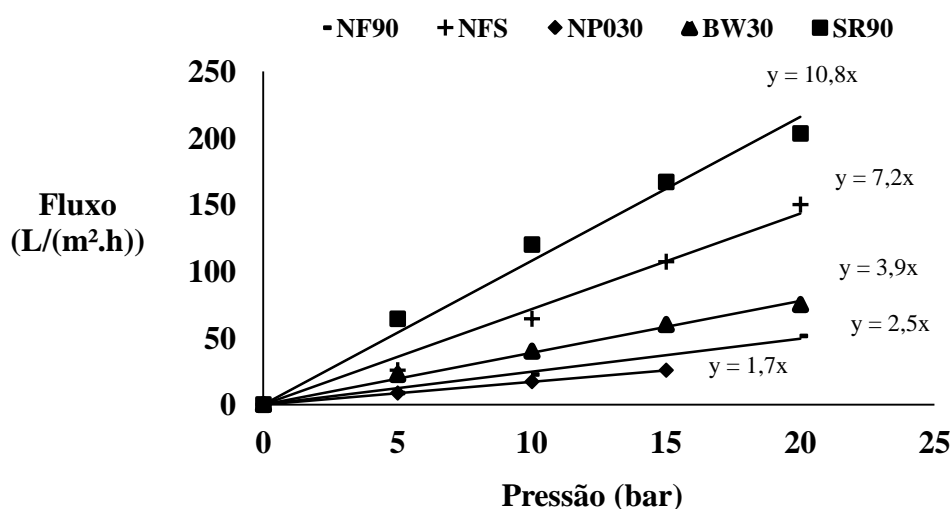


Figura 26. Fluxo de água em função da pressão operacional. Vazão de alimentação de 48,8 L/h.

As permeabilidades foram encontradas através do coeficiente angular gerado pelas retas, e correspondem a: aproximadamente 1,7 L/(m².h.bar) para a NP030; 2,5 L/(m².h.bar) para a NF90; 3,9 L/(m².h.bar) para a BW30; 7,2 L/(m².h.bar) para a NFS e 10,8 L/(m².h.bar) para a SR90. Observa-se que o maior fluxo de água foi obtido para a membrana SR90 seguido da NFS, BW30, NF90 e, por fim, a NP030, com menor fluxo dentre as três. A maior permeabilidade da membrana SR90 pode ser atribuída ao seu

material da camada seletiva, bem como às suas características como espessura da camada seletiva, e resistência ao transporte exercida pelo suporte da membrana. A Tabela 18 mostra o ângulo de contato obtido para a água sobre as membranas. A membrana SR90 é mais hidrofílica que a NP030, resultando em um fluxo comparativamente maior.

Observa-se que a permeabilidade hidráulica da membrana NF90 apresentou-se diferente da encontrada em literatura, correspondente a aproximadamente $11,12 \pm 0,64$ L/(m².h.bar) (TANG; KWON; LECKIE, 2009). Considerando que foi retirada uma amostra com pequena área do módulo de filtração, e que existem variações das propriedades ao longo da área total deste módulo, esta diferença na permeabilidade pode ser atribuída à variação destas propriedades de transporte. Deve ser considerada também a natureza altamente não homogênea da camada seletiva em escala nanométrica (TANG; KWON; LECKIE, 2009).

4.2.2 Rejeição a soluções individuais de surfactantes

A Figura 27 mostra a rejeição das membranas aos solutos a partir de soluções sintéticas individuais. Para o preparo das soluções salinas foi utilizada uma concentração de 2.000 mg/L, e para os surfactantes CTAB e SDS, de 1.000 mg/L, visto que foi a maior concentração encontrada nas faixas observadas para estes surfactantes, em literatura. O pH das soluções encontra-se entre 7-8, e conforme a literatura, o ponto isoelétrico das membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa são em torno do pH 5-6, de forma que o pH das soluções trabalhadas está acima do ponto isoelétrico das membranas. Inicialmente as membranas foram compactadas, e posteriormente foram feitas as permeações, nas condições de 15 bar e vazão de alimentação de 48,8 L/h.

Como esperado, em todas as membranas, a maior rejeição é ao sal sulfato de sódio, por se tratar o sulfato de um co-íon da membrana, de carga negativa e bivalente. A rejeição ao sulfato de magnésio é similar ao cloreto de magnésio, devido ao contra-íon comum (Mg²⁺). A membrana NF90 apresentou rejeição ao NaCl similar à observada no estudo de TANG, KWON e LECKIE (2009), utilizando a mesma membrana, correspondente a $94,4 \pm 1,5$ (%).

A membrana de Osmose Inversa, em geral, apresentou altas rejeições a íons monovalentes e bivalentes, por se tratar de uma membrana densa, que não possui poros fixos, e cuja separação se dá por processos difusivos do fluido pelas cadeias poliméricas que constituem a membrana (BUENO *et al.*, 2016).

A rejeição ao surfactante CTAB variou de cerca de 52,50 a 91,92%, enquanto a rejeição ao SDS variou de 67% a 97%. A maior rejeição ao SDS, de menor massa molar, pode ser justificada pela sua carga líquida negativa, ao passo que o CTAB é positivamente carregado. Tendo em vista que as membranas também têm carga negativa, para assegurar a eletroneutralidade do sistema, a exclusão de Donnan explica este comportamento (SHAEP *et al.*, 2001).

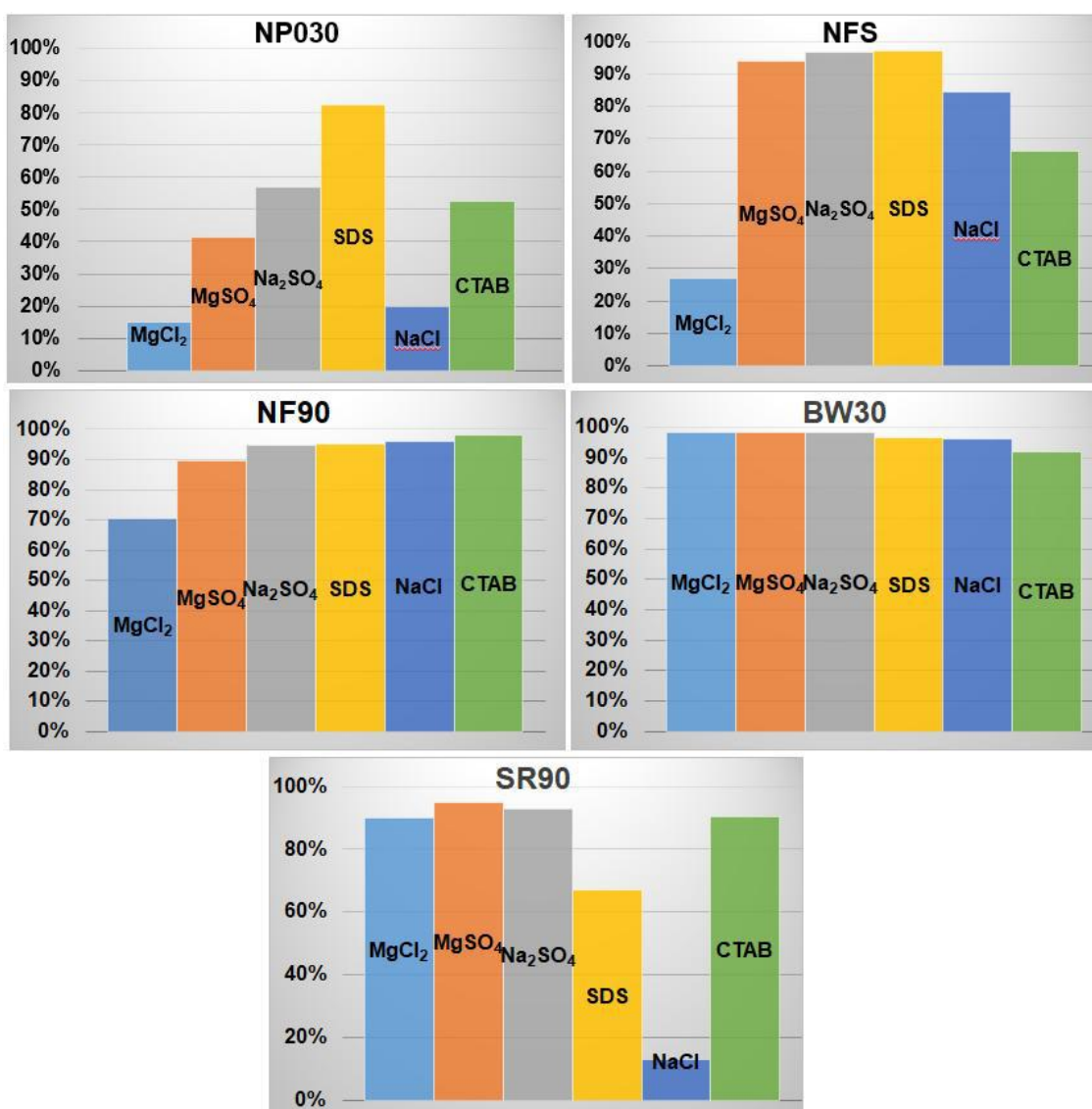


Figura 27. Rejeição aos surfactantes e sais. Pressão de operação 15 bar, vazão de alimentação de 48,8 L/h.

Observa-se pela Figura 27 que a rejeição ao CTAB pela membrana SR90 foi maior do que ao SDS, em comparação às outras membranas, com exceção da membrana BW30 que apresentou uma alta rejeição tanto a surfactantes aniônicos, como a catiônicos.

O CTAB está em forma de micelas nas soluções de permeação em análise (em uma concentração acima de sua CMC), ao contrário do SDS, que está abaixo de sua CMC. Quando na forma de micelas, há interações entre o surfactante e a membrana, e também interações laterais, entre as micelas, de forma que a membrana SR90, por sua maior hidrofiliçidade, e características de superfície como rugosidade, podem ter favorecido a ocorrência de interações laterais, com formação de uma camada filtrante, aumentando-se a resistência ao transporte deste soluto, e, portanto, sua rejeição pela membrana. Em relação ao surfactante SDS, a análise de ângulo de contato mostrou que houve um aumento na hidrofiliçidade da membrana SR90 após sua imersão em solução de SDS, numa concentração abaixo da CMC. Este aumento na hidrofiliçidade da membrana, pode ter favorecido a passagem do SDS, diminuindo assim a sua retenção pela membrana, e justificando sua menor rejeição para a membrana SR90.

Entretanto, pelo fato de a seletividade da membrana de Nanofiltração não estar relacionada apenas às interações eletrostáticas, este fenômeno de interação interfacial não consegue justificar, sozinho, a alteração na seletividade da membrana, sendo necessário estudos posteriores relacionados ao desempenho das membranas, em termos de permeabilidade. Para isso, foi selecionada a membrana SR90, que apresentou a maior permeabilidade hidráulica e hidrofiliçidade, em relação as outras membranas, como uma membrana em potencial para a aplicação do tratamento do efluente em análise, através da Nanofiltração.

4.2.3 Tratamento de efluente sintético por Nanofiltração com a membrana SR90

Depois de investigar os surfactantes separadamente, foram realizados experimentos com o efluente sintético, com o amaciante, e o sabão em pó, e também a mistura destes. A água com amaciante e a água com sabão em pó simulam a água de enxágue e de lavagem, podendo avaliar-se a contribuição individual e global destes na

alteração do fluxo e seletividade da membrana. As membranas foram compactadas com água, e posteriormente permeadas na pressão de interesse, correspondente a 15 bar, avaliando-se a alteração do fluxo com o tempo nesta pressão, e numa vazão de 48, L/h. Para cada ensaio foram utilizadas amostras distintas de um mesmo módulo, que apresentaram diferentes fluxos hidráulicos, dadas as variações pontuais nas propriedades de transporte encontradas ao longo do permeador, conforme já citado anteriormente. Nas Figuras 28, 29 e 30 encontram-se os resultados de fluxo e rejeição em termos de DQO.

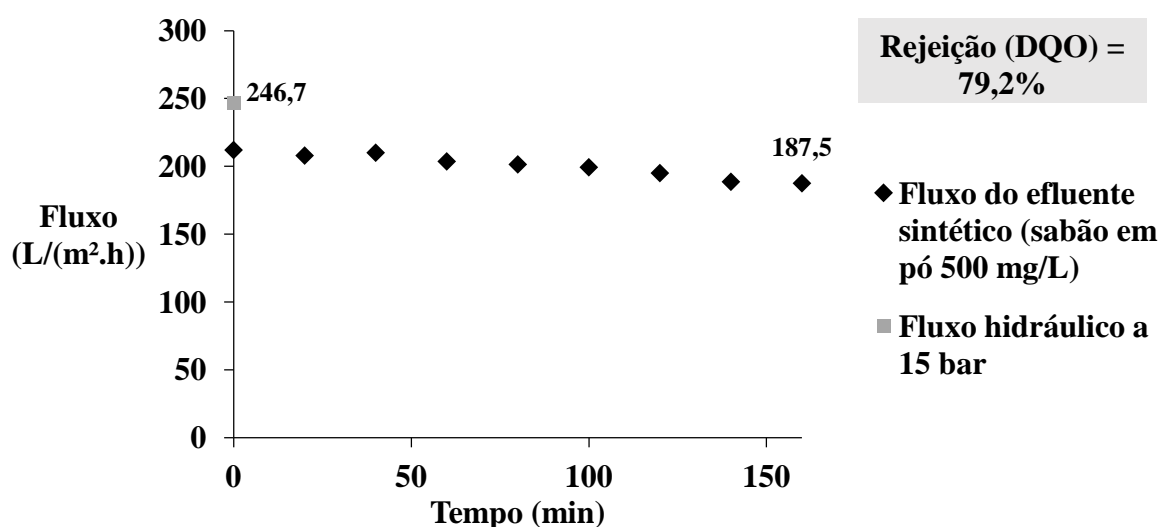


Figura 28. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com sabão em pó da marca X, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.

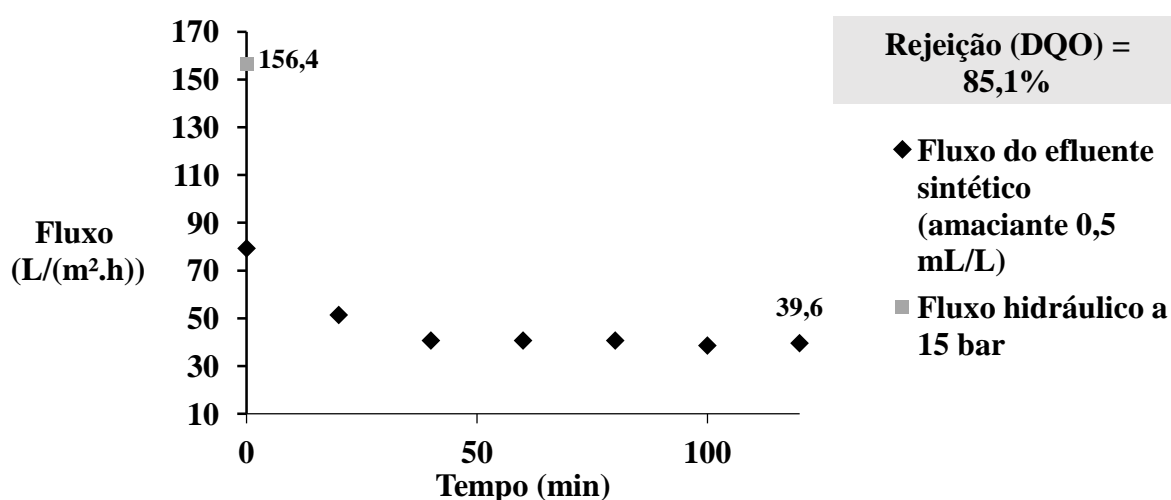


Figura 29. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com o amaciante da marca Y, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.

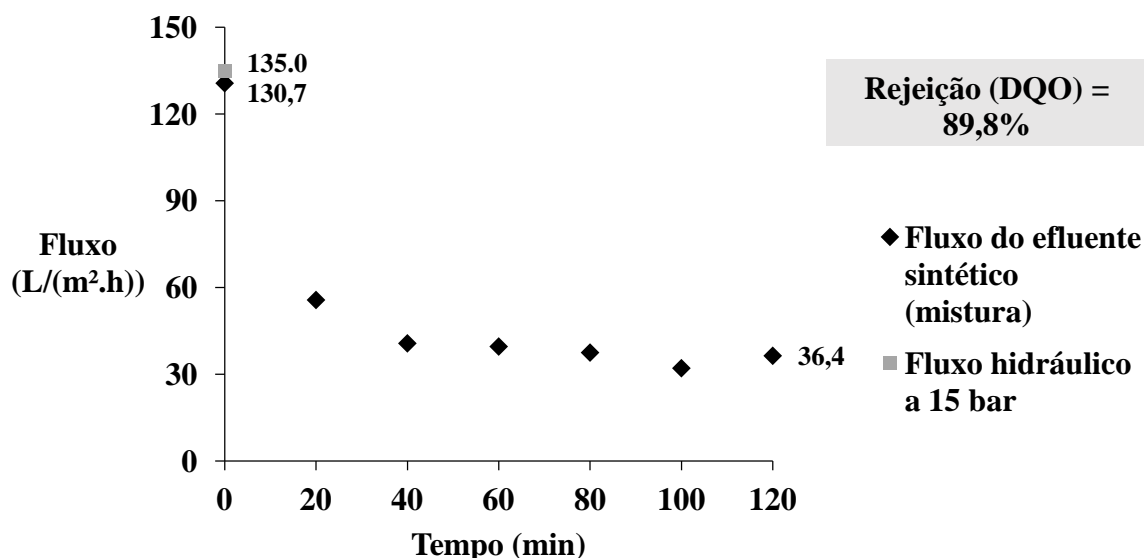


Figura 30. Fluxo com o tempo do efluente sintético produzido com a mistura do amaciante da marca Y e sabão em pó da marca X, mantendo-se as concentrações anteriores de amaciante e sabão em pó, na pressão de 15 bar, e vazão de 48,8 L/h.

O fluxo do efluente sintético com o amaciante foi menor do que com o sabão em pó. Considerando-se que na formulação do amaciante predomina-se o surfactante catiônico, conclui-se que este é o maior responsável pela diminuição do fluxo e aumento na rejeição, utilizando-se a membrana SR90. A solução inicial de sabão em pó apresentou uma DQO de 115 mg/L, e o permeado, uma DQO correspondente a 23,9 mg/L; a solução de amaciante apresentou uma DQO inicial de 83 mg/L, e ao final da permeação, uma DQO de 12,3 mg/L; por fim, a solução da mistura de amaciante e sabão em pó apresentou uma DQO inicial correspondente a 340,6 mg/L, e ao final do tratamento, uma DQO de 34,9 mg/L.

Observa-se que o valor de DQO com a mistura aproximou-se do menor valor da faixa encontrada para o efluente real (471 - 881 mg/L), indicando que além da presença de sabão em pó e amaciante que não adsorveram nas roupas, pode haver a presença de corantes, fragrâncias, e outros componentes usados no dia-a-dia que possam ter aderido às roupas, sendo liberados no processo de limpeza, que podem contribuir para o aumento da DQO.

O fluxo obtido com a mistura foi mais próximo do fluxo com o efluente do amaciante, justificando a maior influência do surfactante catiônico no desempenho da membrana.

4.2.4 Tratamento do efluente real

Os dados de fluxo do efluente real, permeado diretamente na membrana SR90, selecionada por apresentar os maiores fluxos e rejeições em relação às membranas de Nanofiltração, nas condições de 48,8 L/h de vazão de escoamento, e pressões de 5 a 20 bar, encontram-se na Figura 31(a). Foi feita a medida direta, correspondente à permeabilidade do efluente real.

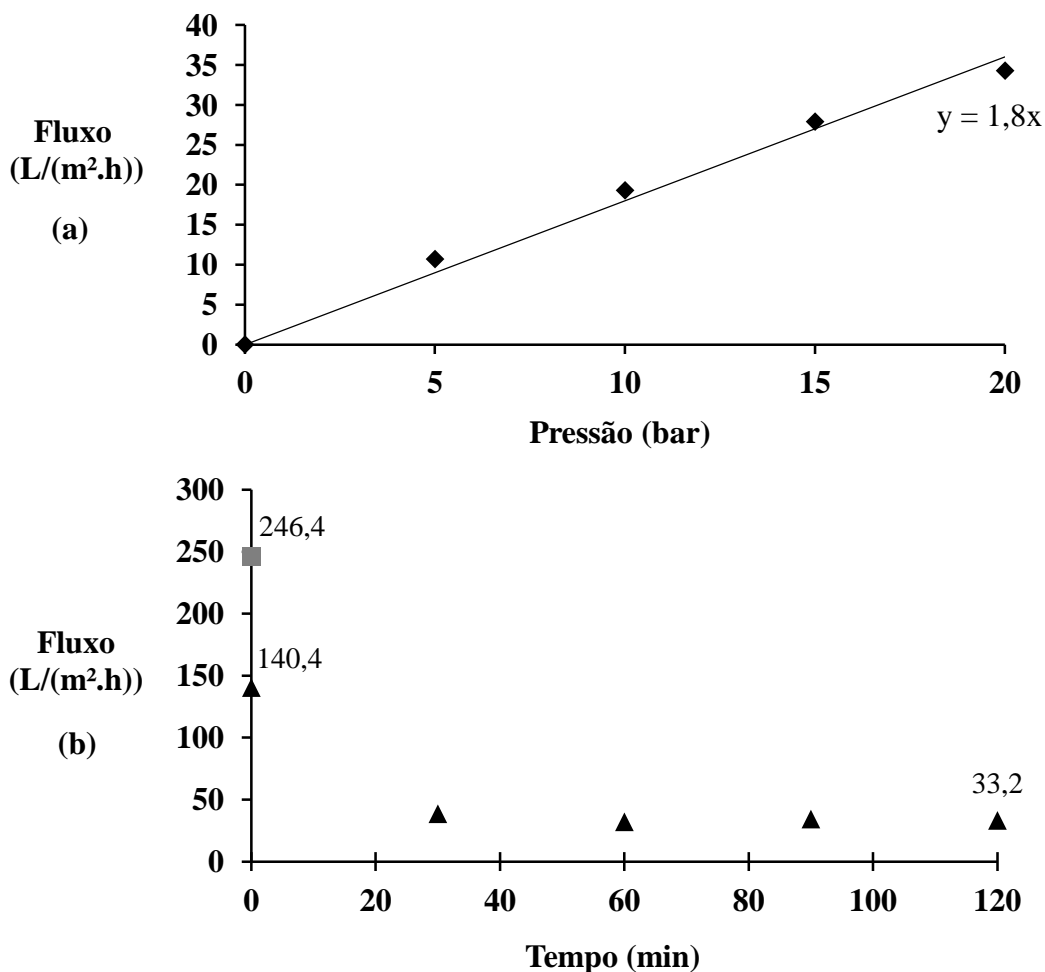


Figura 31. Fluxo do efluente real, na Nanofiltração direta com a membrana SR90 em função da pressão operacional (a); e com o tempo, na pressão de 20 bar, e vazão de 48,8 L/h (b).

Observando-se a Figura 31, nota-se menor valor de fluxo do efluente real (33,2 L/(m².h)), comparado ao fluxo hidráulico da membrana, correspondente a 246,4 L/(m².h). Houve queda no fluxo permeado inicial, em comparação ao fluxo com água pura, devido ao efeito de polarização de concentração. Entretanto, ao longo da

permeação, há uma queda subsequente e contínua do fluxo, que pode ser atribuída à formação de incrustações.

Tabela 21. Características do efluente real e após a Nanofiltração direta.

Parâmetros	Efluente Real	Após Nanofiltração
DQO (mg/L)	575	87,0
COT (mg/L)	107,0	0,5
CT (mg/L)	179	18
CI (mg/L)	72	17
NT (mg/L)	16	11
pH	9,5	9,5
Condutividade (µS/cm)	1.230	305
Turbidez (NTU)	71,0	1,2
SDI	15	-

*O parâmetro de SDI para o efluente após a Nanofiltração direta não foi avaliado.

Esta queda no fluxo do efluente, comparado ao fluxo hidráulico, pode ser atribuída ao alto potencial de incrustação do efluente, indicado pelo seu elevado valor de SDI (Tabela 21), impossibilitando sua permeação direta sem um tratamento prévio, visto que contribui para um menor tempo de vida útil da membrana.

A análise da Tabela 21 também indica boas rejeições aos parâmetros de DQO, COT, CT, CI, e condutividade, e baixa rejeição ao parâmetro de NT. A presença de nitrogênio em excesso nas formas de amônia, nitrito e nitrato pode criar problemas de toxicidade ao ambiente, aumentando a concentração de oxigênio dissolvido e causando doenças como a síndrome do bebê azul que ocorre em águas com concentrações altas de nitrato, quando este reduz a nitrito (HE; XUE; WANG, 2009). Entretanto, a água proveniente do processo de Nanofiltração também poderia ser reutilizada para a irrigação de jardins, visto que contém nutrientes essenciais às plantas, como o nitrogênio.

Um fator que deve ser destacado sobre a desvantagem de utilizar-se a Nanofiltração direta, está relacionado à ocorrência de menores fluxos e maior frequência de limpezas químicas, de modo a reestabelecer as condições de fluxo iniciais, devido à formação de incrustações, havendo a necessidade de se aplicar um pré-tratamento para eliminação de componentes da formulação dos produtos utilizados na lavagem de roupas, que contribuam para aumentar o SDI do efluente real, como componentes coloidais.

4.3 Pré-tratamentos

Devido à queda no fluxo permeado, comparada ao fluxo hidráulico, obtido pela membrana SR90 de Nanofiltração direta, foram avaliados outros processos com membrana, e um processo físico-químico, de modo a minimizar o efeito do *fouling*, atenuado pelo alto potencial de incrustação do efluente real.

4.3.1 Microfiltração

4.3.1.1 Microfiltração pressurizada com o efluente real

Foi feita a caracterização da membrana, em termos de fluxo do efluente real ao longo da permeação, e da água, variando-se a pressão operacional. Os dados obtidos encontram-se na Figura 32 e 33.

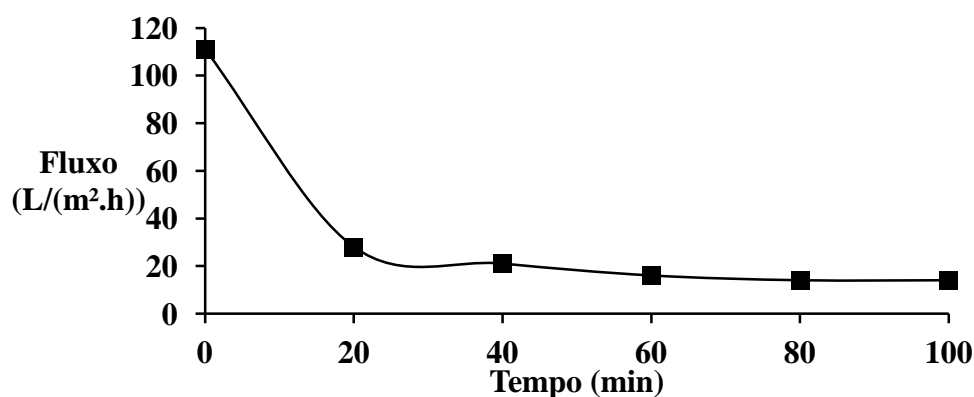


Figura 32. Fluxo do efluente real ao longo do tempo na membrana de Microfiltração pressurizada (0,45 μm), a uma pressão operacional de 2,1 bar.

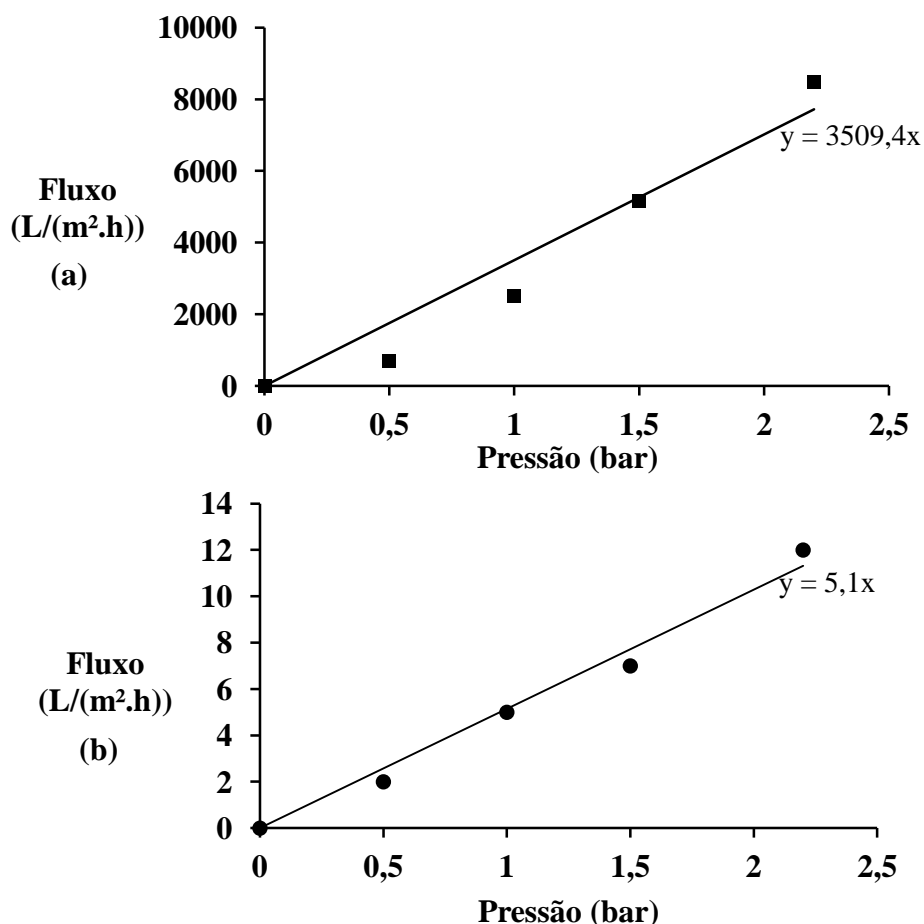


Figura 33. Fluxo hidráulico da membrana de Microfiltração pressurizada com a membrana virgem (a) e após permear o efluente real (b) (0,45 µm).

Pela Figura 32, observa-se que houve uma queda significativa no fluxo do efluente real, ao longo da permeação, saindo de um fluxo de 111 L/(m².h) para um fluxo correspondente a 28 L/(m².h), em 20 minutos de permeação. Após a permeação com o efluente real durante o período de aproximadamente 2 horas, foi feita uma nova medição do fluxo hidráulico. Observa-se pela Figura 33 (b), que houve uma diminuição significativa nesta variável, confirmando a ocorrência do *fouling*, devido ao alto potencial de incrustação do efluente real.

4.3.1.2 Microfiltração submersa com o efluente real

A MF submersa com módulo de fibra oca apresenta maior área de permeação por volume de módulo, de cerca de 1.000 m²/m³, correspondendo a uma de suas vantagens, em termos de área ocupada do módulo de membrana (SCHNEIDER;

TSUTIYA, 2001). O fluxo hidráulico da membrana virgem foi medido, variando-se a pressão, e, após a permeação com o efluente real, foram feitas novas medidas de fluxo hidráulico de modo a avaliar o efeito do *fouling*, sem a aplicação de retrolavagem ou aeração.

Para a Microfiltração submersa, foi utilizado o módulo de fibra oca apresentado no tópico de Metodologia, e os dados de fluxo do efluente real e fluxo hidráulico variando-se a pressão, encontram-se na Figura 34 e 35.

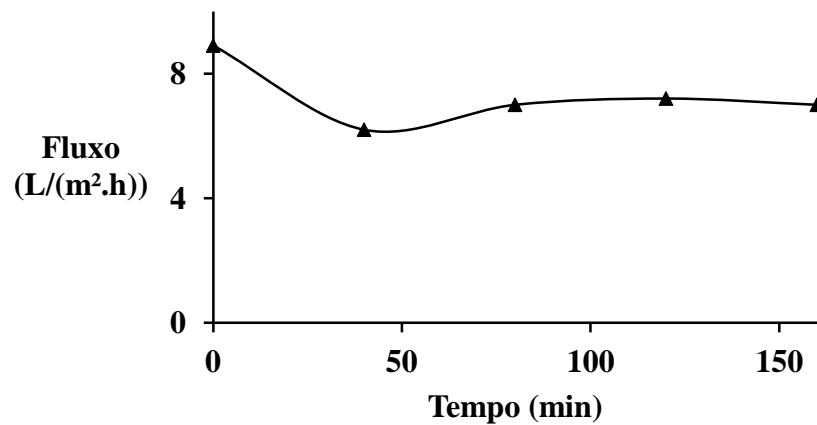


Figura 34. Fluxo da MF submersa ao efluente real, a uma pressão de 0,3 bar.

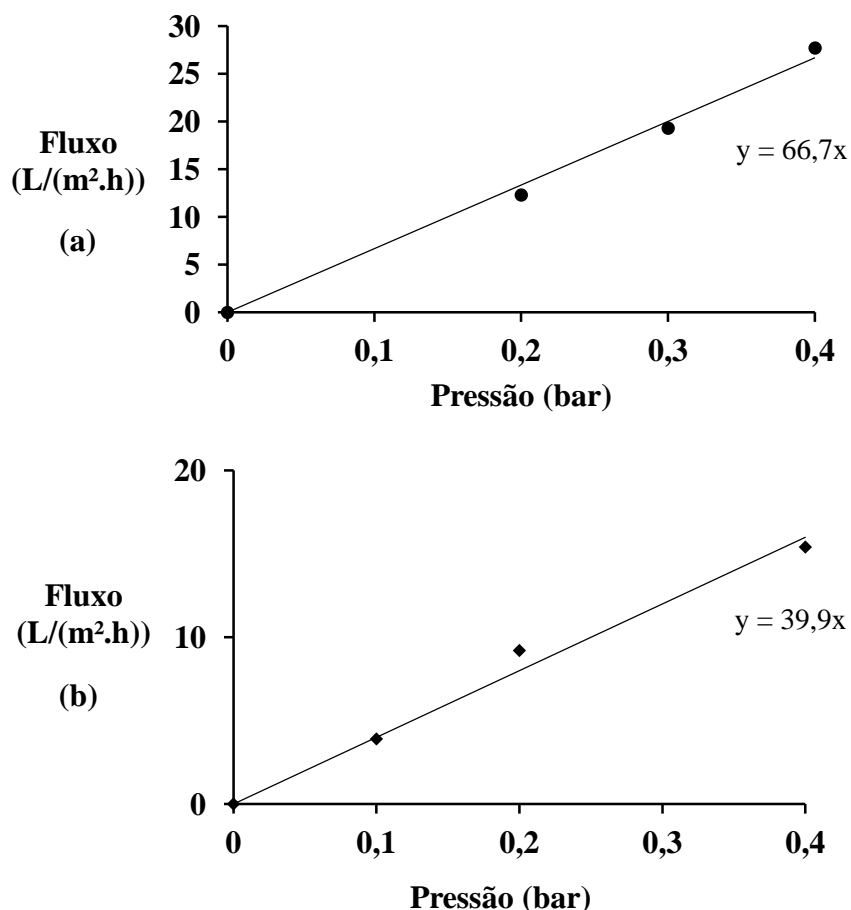


Figura 35. Fluxo hidráulico da MF submersa com a membrana virgem (a) e após a permeação com o efluente real (b).

Nota-se pela Figura 34 que a queda no fluxo ao efluente ao longo da permeação, utilizando-se a MF submersa, foi consideravelmente menor do que a encontrada pela Microfiltração pressurizada. Esta diferença pode ser atribuída a porosidade (embora a porosidade da membrana da Microfiltração submersa não tenha sido fornecida pelo fabricante), e também à fatores como a tortuosidade, e hidrofiliicidade da membrana, considerando que a composição das membranas é diferente. Deve ser levado em consideração também que a pressão de operação da Microfiltração submersa pode estar abaixo da pressão de fluxo crítico (VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001; BUENO *et al.*, 2016; BARBOSA, 2011).

A queda no fluxo hidráulico na membrana utilizada para permear o efluente é menor do que no caso da Microfiltração pressurizada, o que pode ser atribuído a ocorrência de um *fouling* mais atenuado para a membrana de Microfiltração pressurizada (Figura 35).

4.3.1.3 Microfiltração pressurizada como pré-tratamento para as membranas de Nanofiltração e de Osmose Inversa

Para as análises de fluxo a seguir, o efluente real foi previamente microfiltrado em membrana de nitrato – 75-80% e acetato (0,45 μm), em um sistema de filtração pressurizada. A Nanofiltração e Osmose Inversa foram realizadas nas condições de 15 bar e vazão de escoamento de 48,8 L/h.

Os fluxos das soluções de surfactante foram calculados conforme a Equação 2, e os resultados são apresentados na Tabela 22. O fluxo com o tempo das soluções individuais nas respectivas membranas encontra-se na Figura 36 e foi realizado para fins de comparação com o efluente real apenas para as membranas NFS, BW30 e SR90.

Tabela 22. Concentração e fluxo das soluções individuais, na pressão de 15 bar.

Solução	Concentração (mg/L)	Fluxo Final (L/m ² .h)					Viscosidade Dinâmica (cP)
		NF90	NFS	NP030	SR90	BW30	
ÁGUA PURA	-	37,5	106,5	25,5	162,0	58,5	0,96
SDS	1,0 x 10 ³	21,0	51,0	21,0	145,5	16,5	0,96
CTAB	58,0	19,5	25,5	13,5	9,0	13,5	0,92
TRITON X-100	58,0	4,5	16,5	4,5	-	-	0,96
EFLUENTE REAL	-	-	76,5	-	85,5	21,0	1,09

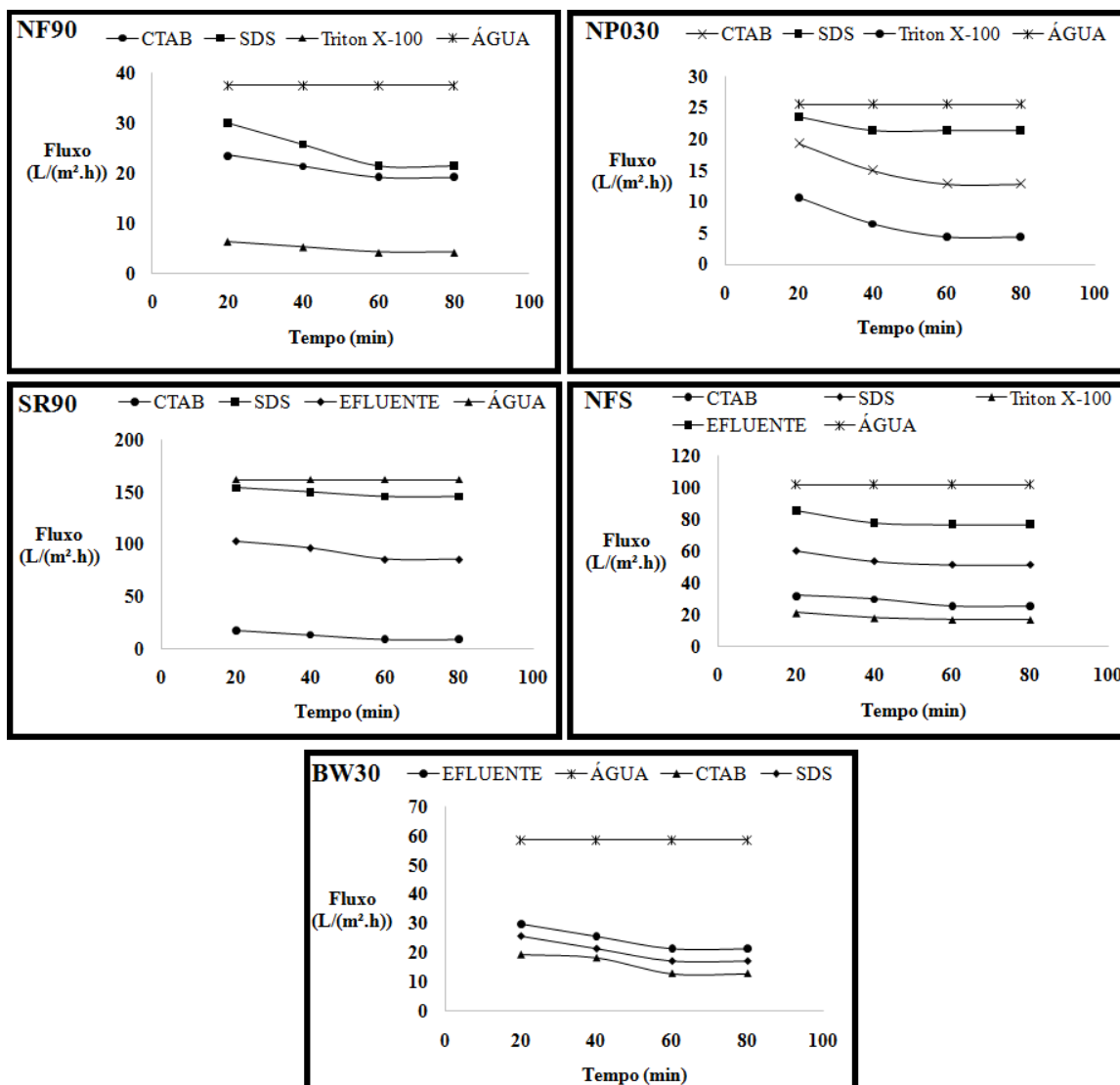


Figura 36. Fluxos das soluções sintéticas nas respectivas membranas em estudo. Pressão de 15 bar e vazão de escoamento de 48,8 L/h.

Para todas as membranas, a maior redução no fluxo ocorreu na solução de Triton X-100, seguida pelo CTAB. O SDS provou a menor queda no fluxo, aproximando-se do fluxo de água para a maioria das membranas, com exceção da NFS e BW30. O efeito do Triton X-100 na queda do fluxo pode estar relacionado à adesão irreversível de surfactantes não-iônicos, especialmente um alquil etoxilado linear, como o Triton X-100, ao material das membranas (KINGMA, 2015). Uma maior adsorção do Triton X-100 pode também contribuir para diminuição no fluxo, pelo aumento da resistência à transferência de massa através da membrana. A mudança no fluxo não pode ser atribuída à viscosidade, já que se mantiveram iguais para as soluções individuais e para o efluente real, visto que a corrente de permeado era permanentemente reciclada ao tanque de alimentação (Tabela 22).

A membrana que apresentou a menor queda no fluxo de permeado (efluente), em relação ao fluxo hidráulico, foi à membrana NFS, seguida pela SR90, e por último, a que apresentou maior queda foi a BW30, podendo este fato ser atribuído à diferença no material e na porosidade das membranas em estudo, além de distintas espessuras da camada seletiva e resistências fornecidas pelo suporte da membrana (DIEL, 2010).

Sabe-se que numa mistura os surfactantes interagem de forma diferente de quando estão em soluções individuais, entretanto, pode-se indicar uma maior influência de determinado surfactante sobre outros através do estudo das soluções individuais, de forma a auxiliar o entendimento do comportamento do efluente como um todo durante o processo.

As permeações com surfactante catiônico e não iônico resultaram em uma queda de fluxo de 50%, ou acima de 50%, comparada ao fluxo hidráulico. Tendo em mente este fator, é possível atribuir ao surfactante catiônico e não iônico a maior contribuição à queda no fluxo do efluente proveniente da lavadora de roupas, seja por sua adsorção e/ou pelo efeito da polarização de concentração, em relação às classes de surfactantes presentes na formulação deste produto.

A variedade de componentes na formulação do amaciante e sabão em pó dificulta a especificação do componente que está contribuindo para o *fouling*, seja ele orgânico ou coloidal. Entretanto, a possível ocorrência de *fouling* orgânico e coloidal simultâneo pode resultar na queda brusca do fluxo, comparado ao efeito do *fouling* coloidal e orgânico separadamente. Tal fator está relacionado a retrodifusão dificultada de cada componente (LI; ELIMELECH, 2006).

Observando-se o fluxo do CTAB e o fluxo do efluente real para a membrana SR90, e para a NFS, esta última obteve uma menor diminuição do fluxo com a permeação da solução de surfactante catiônico. Considerando que a queda no fluxo do efluente real foi menor para a NFS do que para a SR90, pode atribuir-se a membrana NFS um menor potencial de incrustação na presença de surfactantes catiônicos.

Outros fatores que podem afetar o fluxo, além do material da camada seletiva são: a espessura da membrana, podendo aumentar ou diminuir o fluxo; a rugosidade e

estrutura da membrana, podendo ser responsável por um aumento na adsorção e deposição de componentes; a porosidade, que sendo maior, proporciona um maior fluxo; a pressão, que aumentada pode proporcionar maiores fluxos, e entre outras variáveis (RIBEIRO *et al.*, 2005; CHERYAN, 1998; VRIJENHOEK; HONG; ELIMELECH, 2001; HAMZAH *et al.*, 2014).

Em ambos os casos, é preferencial a escolha da membrana SR90, por sua alta permeabilidade hidráulica e altas rejeições à surfactantes e sais. A BW30 apresentou altas rejeições, entretanto o fluxo do efluente real e das soluções individuais demonstrou-se bem menor, não sendo selecionada para o tratamento do efluente em estudo.

4.3.2 Processo físico-químico

Investigou-se, também, a possibilidade de pré-tratar o efluente por um processo físico-químico de coagulação/floculação. Para a coagulação, foram feitos testes em variadas concentrações de coagulante e faixas de pH até encontrar-se as melhores concentrações de PAC e o pH adequado para uma maior redução na turbidez. Observa-se os valores de turbidez encontrados para cada faixa de pH e concentração testadas (Tabela 23).

Os valores de concentração e pH foram selecionados em torno da faixa ótima, correspondente a 1.200 mg/L de coagulante, e pH em torno de 4. O valor de 1.2000 mg/L foi retirado da literatura, assim como as condições de rotação e tempo de agitação da mistura (MOOSAVIRAD, 2016).

Tabela 23. Testes de coagulação variando-se o pH e a concentração de coagulante.

pH	Concentração de PAC (ppm)	Turbidez (NTU)
4,3	2.400	41,6
5,3	2.400	53,6
11,7	2.400	70,4
4,1	1.200	6,5
4,1	600	34,4
7,3	300	59,6
4,1	150	42,7

Nota-se pelos resultados de turbidez que a melhor faixa de pH e de concentração de PAC para alcançar-se a maior eficiência na remoção de turbidez, correspondeu a 4,1 e 1.200 ppm respectivamente. Acima ou abaixo desta faixa de pH e concentração de PAC, é observado um aumento significativo no parâmetro de turbidez.

O aumento da turbidez pode ser atribuído à inversão de carga e reestabilização de partículas coloidais pela superdosagem de coagulante, ou à ineficiência na desestabilização das cargas dos contaminantes (DUAN; GREGORY, 2003).

4.4 Avaliação das estratégias de pré-tratamento

Após a realização das permeações, foram feitas análises de parâmetros de qualidade da água gerada, de modo a avaliar o desempenho dos tratamentos em análise. Em termos de parâmetros de qualidade, a Tabela 24 fornece os dados avaliados antes e após a realização dos tratamentos.

Tabela 24. Parâmetros de qualidade do efluente real antes e após os tratamentos. Os dados apresentados para o efluente real são as faixas de valores encontradas pela caracterização de 5 amostras distintas.

Análises	Efluente Real (5 efluentes diferentes)	Efluente da MF pressurizada	Efluente da MF submersa	Efluente da coagulação	Efluente da coagulação + MF submersa
Cor (PtCo)	149 - 492	15 - 39	14 - 16	15 - 27	10 - 30
Turbidez (NTU)	42,0 - 81,0	0,9 - 8,2	0,8 - 1,3	0,2 - 3,1	0,2 - 0,3
DQO (mg/L)	471 - 881	250 - 430	41 - 138	358 - 1.075	12 - 48
COT (mg/L)	107 - 198	34 - 89	17 - 26	175 - 779	<1 - 2
NT (mg/L)	3,0 - 27	2,0 - 22	3,0 - 15	14,0 - 26,0	0,3 - 0,5
SST (mg/L)	14 - 24	0	0	0	0
pH	8,5 - 9,5	7,5 - 9,4	7,5 - 8,4	3,7 - 4,2	7,6 - 9,3
Condutividade (μS/cm)	215 - 1.230	273 - 1.043	81 - 408	1.430 - 3.252	5 - 738
γ (mN/m)	38	63	67	69	71

*MF(Microfiltração).

Nota-se que a Microfiltração proporcionou uma diminuição significativa nos parâmetros de turbidez, cor, NT e de sólidos suspensos, comparando-se ao efluente bruto, entretanto, não removeram eficazmente compostos orgânicos dissolvidos sendo necessária a aplicação da Nanofiltração.

Nutrientes como nitrogênio e fósforo podem colaborar para a ocorrência de eutrofização quando introduzidos no ambiente aquático, sendo de grande importância a sua remoção, caso o efluente seja lançado em corpos de água (MACEDO; TAVARES, 2010). E a concentração alta de sólidos suspensos totais pode cooperar para a ocorrência do *fouling* em processos com membranas.

A cor pode ser aparente, ou seja, conferida à amostra pelas substâncias dissolvidas e pelas substâncias em suspensão. E pode ser real, resultante da amostra da qual foram removidas as substâncias em suspensão, causadoras de turbidez (LIRA, 2016). Para o efluente real, os dados de cor correspondem à cor aparente, e para os efluentes provenientes dos processos de Microfiltração e coagulação, a cor representada é a real, visto que o efluente se encontra ausente de substâncias em suspensão (Figura 37). Considerando que houve diminuição significativa na cor, principalmente utilizando-se a Microfiltração submersa, nota-se a eficiência da Microfiltração na remoção das substâncias em suspensão.

A maior parte da DQO se origina de produtos químicos utilizados, como detergentes, e quanto menor a DQO, menor a presença de surfactantes e de outros componentes como corantes, fragrâncias, entre outros, presentes na formulação dos produtos utilizados na lavagem de roupas. Após a Microfiltração não houve redução significativa da DQO, podendo concluir que este processo sozinho não é suficiente para a remoção dos surfactantes e de outros componentes relacionados a este parâmetro, como a Nanofiltração.

Em relação aos resultados obtidos com a Microfiltração submersa, a redução da DQO foi maior. Entretanto, ainda que o pré-tratamento por coagulação ou Microfiltração remova todo o material particulado, materiais coloidais e componentes orgânicos dissolvidos podem ainda estar presentes em solução. Sendo assim, as

membranas de Nanofiltração estão sempre expostas a tais componentes (LI; ELIMELECH, 2006).

Pelos resultados da Tabela 24, notou-se uma baixa remoção de DQO para a coagulação, comparada aos outros pré-tratamentos utilizados. De fato, houve aumento da DQO pela adição de componentes orgânicos como o ácido cítrico. A coagulação indica a presença de componentes da formulação dos produtos utilizados para a lavagem de roupas e de outros componentes presentes nas roupas, liberados após o processo de lavagem, visto que houve redução da turbidez e outros parâmetros, comparados aos parâmetros do efluente real. Após a passagem do efluente da coagulação pela Microfiltração submersa houve maior remoção, e o efluente poderia ser reutilizado sem precisar passar por um tratamento posterior como a Nanofiltração. Entretanto, é sugerida a realização da análise de coliformes totais, mesmo sabendo que na Microfiltração há a retenção destes microrganismos, de forma que seja comprovada a possibilidade de reúso do efluente.

No geral, a tensão superficial do efluente real mostrou-se mais baixa do que após os tratamentos em análise, comprovando a predominância de tensoativos. A diminuição na tensão após os pré-tratamentos em análise pode estar relacionada a redução de coloides e de macromoléculas presentes na composição do efluente, responsáveis pela diminuição da tensão.

Por fim, os tratamentos em análise proporcionaram boas rejeições, entretanto, sozinhos, não atingem os parâmetros de qualidade de reúso necessários (Figura 37).



Figura 37.Efluente antes e após os tratamentos em análise.

4.5 Desempenho da NF e OI após pré-tratamentos

Foram realizados testes de desempenho das membranas de Nanofiltração SR90 e NFS, e de Osmose Inversa, BW30, com os pré-tratamentos em estudo, de modo a estabelecer as melhores combinações de processos para o efluente real.

4.5.1 Parâmetros de Qualidade do efluente após a NF e OI

Foram realizadas análises de qualidade, após o tratamento do efluente por Nanofiltração e Osmose Inversa, utilizando-se membranas diferentes (Tabela 25), de modo a avaliar a eficiência das membranas e processos no tratamento do efluente em estudo.

Tabela 25. Parâmetros de qualidade do efluente real após as combinações de processos indicadas.

Análises	Efluente Real (5 efluentes diferentes)	MF pressurizada + NF (NFS)	MF pressurizada + NF (SR90)	MF pressurizada + OI (BW30)	MF submersa + NF (SR90)	Coagulação + NF (SR90)
Cor (PtCo)	149 - 492	4	4	4	2 - 11	1 - 13
Turbidez (NTU)	42 - 81	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
DQO (mg/L)	471 - 881	79 ± 5	59 ± 5	37 ± 7	24 ± 8	41 ± 15
COT (mg/L)	107 - 198	45	17	20	18	14
NT (mg/L)	3,0 - 27,0	0,9	1,3	0,4	6,0	6,0
pH	8,5 - 9,5	9,0	9,0	8,0	8,0	4,0
γ(mN/m)	38,0	68,6	67,7	69	69,6	65,0
Condutividade (μS/cm)	215 – 1.230	43	54	9	154	628

Os parâmetros de tensão, que representam a presença de tensoativos, e também de sólidos suspensos e até mesmo a DQO mostraram que o efluente, após a Nanofiltração ou Osmose Inversa, encontra-se apropriado para fins de reúso não potáveis.

A membrana SR90 apresentou eficiência similar à da membrana BW30, em termos de remoção da DQO, e também em termos de rejeições a soluções individuais de surfactantes e sais, como apresentado na Figura 27. Tal fator pode ter ocorrido devido ao fato de a membrana de osmose ter sido operada uma pressão de operação muito menor do que a recomendada pelo fabricante (15 bar) (OGAWA; KIMURA; WATANABE, 2010).

Em termos de remoção de cor, turbidez, condutividade e nitrogênio total, as membranas de Nanofiltração e de Osmose Inversa obtiveram resultados melhores do que apenas a utilização da Microfiltração, como esperado.

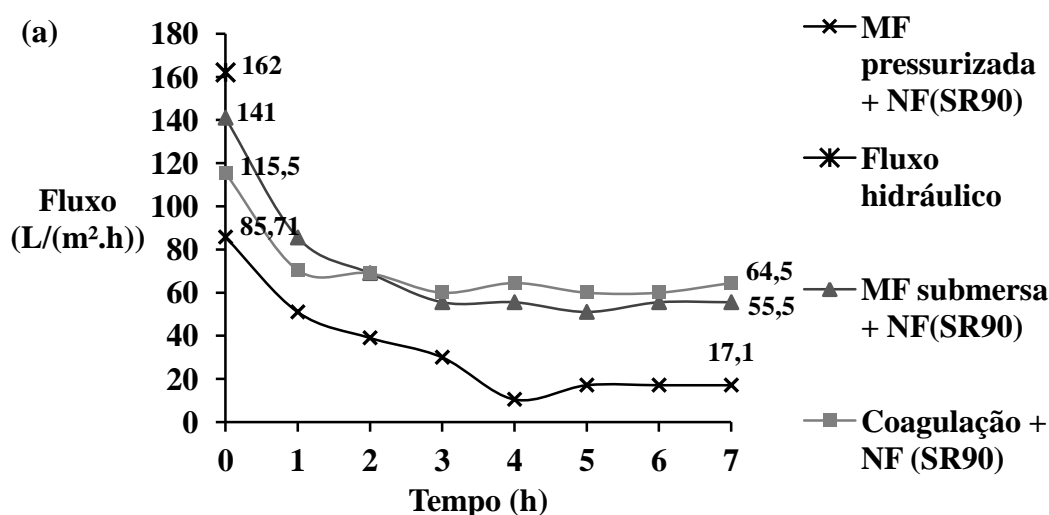
O efluente, após a combinação de Microfiltração submersa e Nanofiltração, apresentou parâmetros que se adequam ao reúso por irrigação, lavagem de carros e pisos e descarga dos vasos sanitários. O efluente proveniente da coagulação + Nanofiltração

apresentou um pH muito baixo, o que impossibilitaria o seu reúso em irrigação, somando-se ao fato de apresentar ainda uma alta condutividade e DQO comparadas as do efluente proveniente da combinação Microfiltração submersa + Nanofiltração.

A Microfiltração submersa + Nanofiltração foi selecionada, por fornecer um efluente com melhores parâmetros de qualidade, quando comparada a outras combinações, após a combinação coagulação + Microfiltração submersa, que não foi selecionada por não atender à grande variabilidade do efluente, sem a necessidade do ajuste de pH e da adição de coagulantes. A água produzida pode ser utilizada para fins não potáveis, apresentados no tópico de Revisão Bibliográfica.

4.5.2 Potencial de incrustação

Para avaliar o potencial de incrustação das duas membranas selecionadas para prosseguir o estudo, a NFS e a SR90, acompanhou-se a queda no fluxo de permeado com o tempo, após a realização dos pré-tratamentos em estudo. Nesse teste, a menor vazão de alimentação selecionada foi de 22 L/h , a uma pressão de 15 bar, de modo a induzir o efeito do *fouling*, considerando que a baixas vazões, as condições hidrodinâmicas não são suficientes para minimizá-lo (Figura 38).



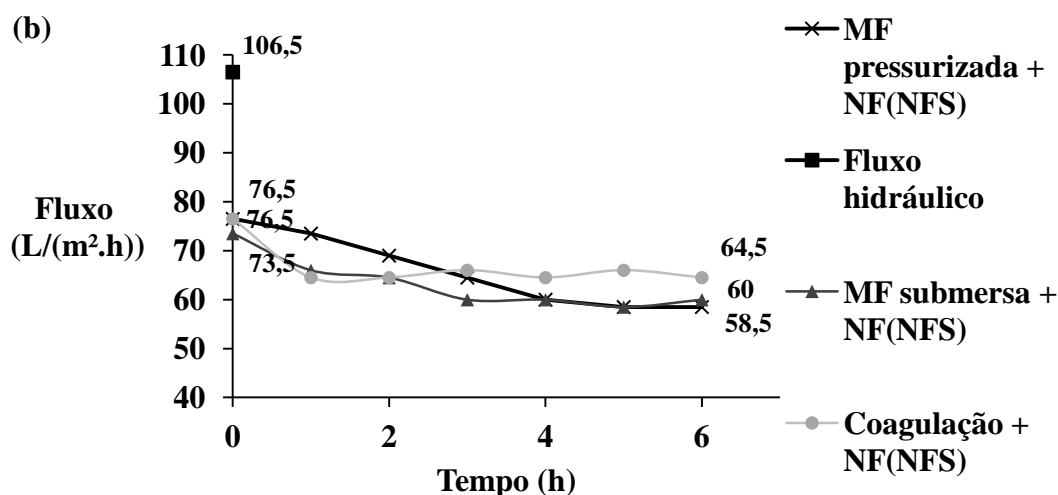


Figura 38. Avaliação da eficiência dos pré-tratamentos em análise para as membranas SR90 (a) e NFS (b), em uma pressão de 15 bar, e vazão de alimentação de 22 L/h.

Observa-se na Figura 38 a ocorrência do *fouling*, sendo este fenômeno mais atenuado na membrana SR90 do que na NFS, que forneceu fluxos mais estáveis ao longo da permeação. Entretanto, sem a utilização de um pré-tratamento para a SR90, o fluxo na pressão de 15 bar e vazão de 48,8 L/h correspondeu a 27,9 L/(m².h) (Figura 31 (a)), sendo os tratamentos por Microfiltração submersa e coagulação os que forneceram fluxos acima deste valor para esta membrana, provando-se eficientes na minimização do efeito do *fouling*.

A utilização de uma menor vazão comprovou também que em baixas condições hidrodinâmicas, o efeito da interação entre os componentes do efluente e a membrana é mais significativo, e torna-se menos predominante à medida que há o aumento da vazão de alimentação (velocidade de escoamento) (ZAMANI *et al.*, 2016). Após o pré-tratamento por Microfiltração submersa, o efluente permeado na Nanofiltração com a membrana SR90, utilizando-se uma vazão de 48,8 L/h (Figura 36), apresentou um fluxo 48% maior do que o obtido nas condições de 22 L/h (de 55,5 L/(m².h) para 107,4 L/(m².h)).

Pela análise dos resultados é possível concluir que a MF submersa e a coagulação proporcionaram um menor efeito do *fouling* nas condições experimentadas. Por outro lado, a Microfiltração pressurizada proporcionou menores fluxos, tanto para a membrana NFS como para a SR90, o que pode ser atribuído ao efeito atenuado do *fouling* neste processo, para o efluente em análise, como comprovado no teste de

permeabilidade hidráulica da membrana de Microfiltração pressurizada antes e após a permeação do efluente real. Considerando-se a grande variabilidade do efluente, foi selecionado o processo de Microfiltração submersa para a membrana de Nanofiltração SR90, visto que elimina a necessidade de ajuste do pH e da adição de componentes como o coagulante.

4.5.3 Estabilidade do fluxo da Nanofiltração

A fim de avaliar o efeito dos pré-tratamentos sobre a estabilidade do fluxo no processo de Nanofiltração, foram feitos testes de fluxo versus tempo com a MF submersa, com a coagulação, e com a coagulação + Microfiltração submersa (Figura 39), utilizando a membrana SR90. Os testes foram realizados numa vazão de escoamento maior do que a apresentada no teste anterior, de 48,8 L/h, e na pressão de 15 bar.

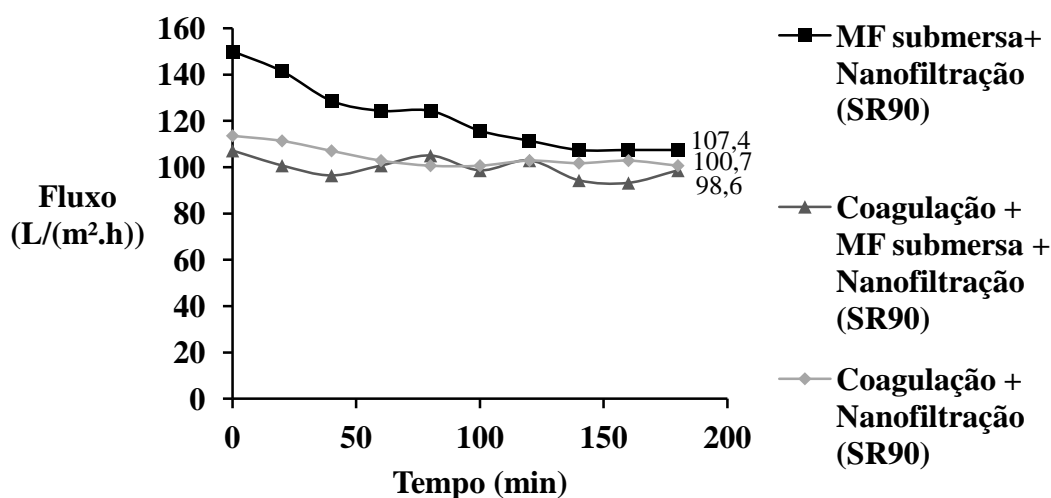


Figura 39. Variação do fluxo com o tempo em pré-tratamentos diferentes, a vazão de 48,8 L/h, e pressão de 15 bar.

Mais uma vez o fluxo da Nanofiltração após o pré-tratamento por Microfiltração submersa mostrou-se maior do que o observado para os outros tratamentos. A combinação coagulação + Microfiltração submersa, entretanto, apresentou o menor fluxo, o que pode estar relacionado à interação do polímero catiônico (PAC) com a superfície da membrana, que é carregada negativamente, intensificando o fenômeno de *fouling* nas condições utilizadas.

Para o pré-tratamento mais promissor, o por MF submersa, foram feitos testes variando-se a pressão e a vazão de escoamento, com vazões acima da utilizada até então, correspondente a 48,8 L/h (Figura 40). Após compactação da membrana e estabilização do fluxo com o efluente real, aumentou-se a vazão, nesta mesma pressão, avaliando-se a alteração no fluxo, devido ao efeito da polarização de concentração. Este procedimento foi realizado para as 4 pressões, e para as vazões de 60 L/h e 70 L/h.

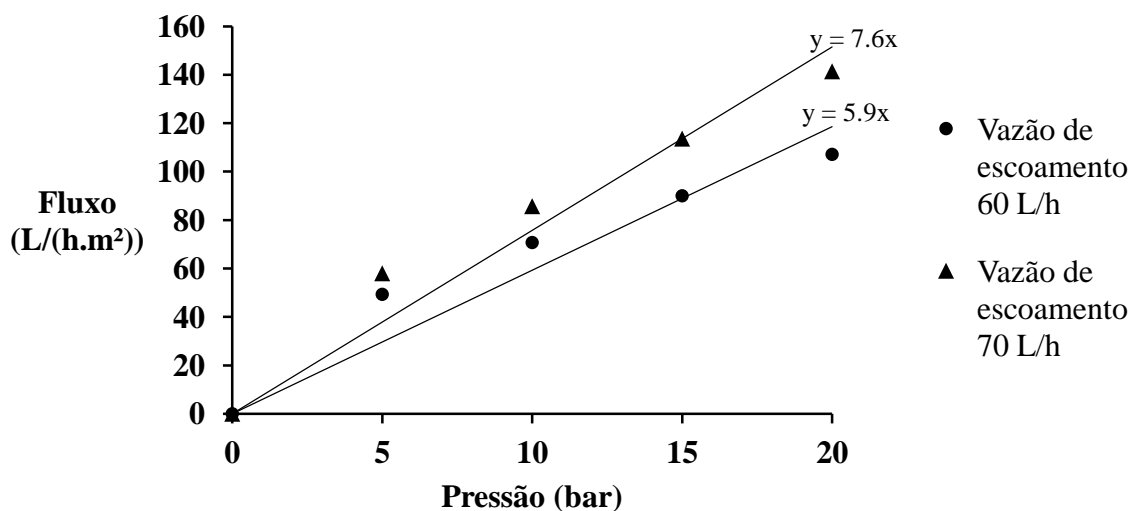


Figura 40. Variação da vazão de escoamento e da pressão, com o efluente proveniente da MF submersa + Nanofiltração com a membrana SR90.

Nota-se que, em geral, o aumento da pressão e da vazão de escoamento proporcionou uma maior permeabilidade (22,4% maior), o que pode ser atribuído ao efeito da polarização de concentração. Quando há um aumento na vazão de escoamento, melhoram-se as condições hidrodinâmicas, diminuindo assim a concentração de soluto na superfície da membrana, e permitindo a obtenção de maiores fluxos (ZAMANI *et al.*, 2016).

4.5.4 Potencial de incrustação da membrana em teste de concentração

Após a seleção da Microfiltração submersa como pré-tratamento, foram realizados testes de desempenho do processo em condições para se atingir alto grau de concentração (Figura 41). Neste teste, o permeado é coletado e não retorna para a alimentação, fazendo com que a solução de alimentação fique cada vez mais concentrada, e intensificando o efeito do *fouling*.

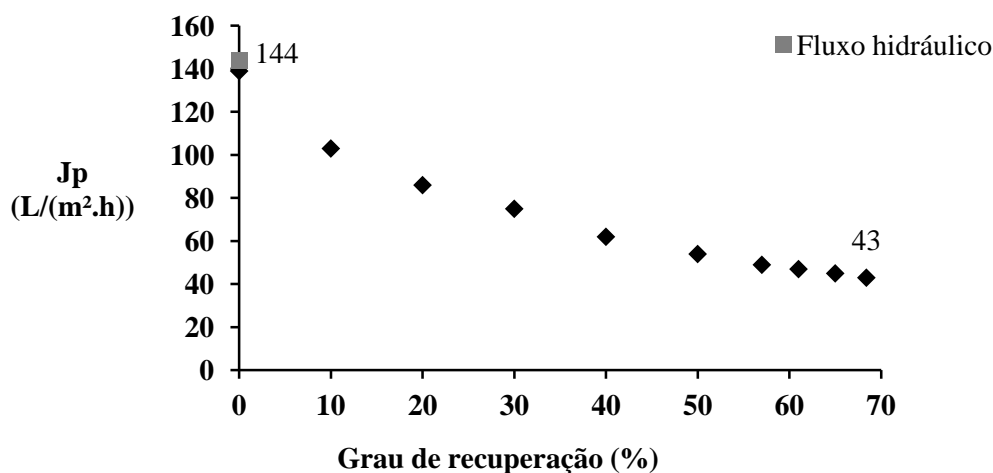


Figura 41. Teste do grau de recuperação com o efluente real após MF submersa + Nanofiltração com a membrana SR90. na pressão de 15 bar, e vazão de escoamento de 48,8 L/h.

O fator de concentração volumétrico está relacionado ao fluxo do processo, sendo uma variável de importante avaliação. O FCV resultou em 3,26, significando um fator de recuperação de 68,4% do efluente, por módulo de membrana. Tal fator indica que mesmo com o pré-tratamento por MF submersa, o efluente apresenta potencial de incrustação elevado, havendo a necessidade da realização de limpezas frequentes ao módulo de membranas, de modo a recuperar o fluxo inicial de operação. Entretanto, sem a realização de um tratamento prévio, o fluxo cairia de modo mais acentuado, podendo recuperar um volume ainda menor antes de sua queda total. Poderia ser avaliado o uso de Ultrafiltração como um pré-tratamento desse efluente.

4.6 Limpeza da membrana

O teste de eficiência do procedimento de lavagem foi feito lavando-se o sistema inicialmente com água, até que a condutividade da alimentação atingisse a condutividade de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Foram utilizados também amostras diferentes de membrana. O fluxo de água antes da permeação com o efluente real, pré-tratado por Microfiltração submersa, foi de 160,7 L/(m².h), e após a lavagem com água, o fluxo foi de 154,3 L/(m².h). Utilizando a Equação 5 do tópico de Metodologia, a razão de recuperação de fluxo pela lavagem com água corresponde a 96%.

O mesmo teste foi realizado permeando-se uma solução de ácido cítrico (pH = 4), durante 20 minutos, e após isso, permeando-se água pura. Antes da permeação, a membrana apresentou fluxo de água pura correspondente a 162,9 L/(m².h). Após a permeação do efluente real, pré-tratado por Microfiltração submersa, e da limpeza ácida, o fluxo de água pura foi de 122,1 L/(m².h), representando uma razão de recuperação de fluxo correspondente a 75%.

O ácido cítrico é eficiente na remoção de incrustações inorgânicas, como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, óxidos de metais e material coloidal inorgânico. Para uma melhor remoção de compostos orgânicos, como incrustações de origem orgânica/inorgânica, e de material biológico (fungos e biofilme), soluções de elevado pH são recomendadas, como a solução de NaOH (11,5) e 0,03% de SDS (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Para o teste realizado com o NaOH (pH= 11,5), a recuperação do fluxo mostrou-se eficiente. O fluxo de água antes da limpeza correspondeu a 156 L/(m².h), e após a limpeza o fluxo obtido foi de 152 L/(m².h), correspondendo a uma taxa de recuperação de 97,4%, um pouco maior do que a taxa de recuperação obtida pela água. A alta recuperação do fluxo após o tratamento por solução de elevado pH é um indicativo de incrustações de origem orgânica/inorgânica, e também de material biológico, visto que é mais eficiente na remoção deste tipo de incrustação, podendo recuperar o fluxo inicial do processo.

4.7 Conclusões da Parciais

Com os resultados obtidos até então, fez-se uma análise global das combinações de processos que possibilitaram os maiores fluxos, e maiores rejeições em termos das características do efluente gerado (Figura 42).

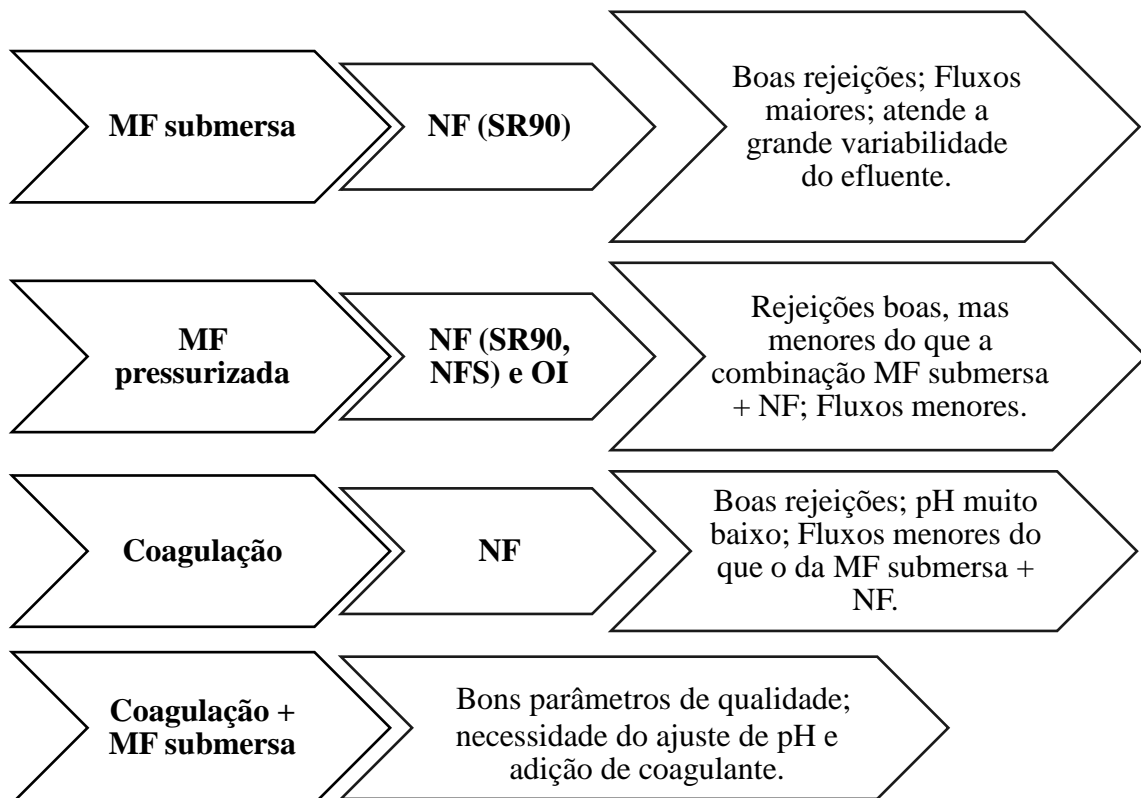


Figura 42. Análise das combinações para o tratamento do efluente proveniente da lavadora de roupas.

Embora a combinação coagulação + Microfiltração submersa tenha obtido as maiores rejeições e fluxos, há ainda a necessidade do ajuste de pH e de adição de componentes como o coagulante, podendo não atender a grande faixa de variabilidade do efluente da lavadora de roupas, em termos de Cor, DQO, COT, NT, e condutividade, como a combinação Microfiltração submersa + Nanofiltração.

Por fim, todos os processos mostraram-se eficientes após o polimento por Nanofiltração, sem a qual, não produziram um efluente dentro dos parâmetros de qualidade exigidos para reúso não potável, como na lavagem de pátios, escadarias, jardinagem e abastecimento da descarga dos vasos sanitários, conforme a Lei Municipal 2956/11 de Niterói.

5.CONCLUSÕES

- Através da caracterização das soluções sintéticas, do efluente real e das membranas, foi possível avaliar a influência dos fenômenos interfaciais sobre o desempenho das membranas de Nanofiltração.
- Após imersão das membranas de Nanofiltração nas soluções sintéticas e no efluente real foi possível observar a mudança na hidrofiliicidade das membranas, resultante da adsorção estática.
- A avaliação da alteração no potencial zeta das membranas auxiliou no estudo da adsorção dos surfactantes presentes nas soluções sintéticas, e no efluente real, sendo a adsorção do CTAB predominante na solução sintética com a mistura de surfactantes, para a membrana NF90.
- Através do Planejamento Experimental para a membrana NF90, com os surfactantes catiônico e aniônico, foi possível observar que a concentração afetou apenas a rejeição do surfactante aniônico.
- A alteração no potencial original das membranas BW30, NFS, SR90 e NF90 mostrou-se insignificativa, devido à competição na adsorção dos surfactantes com diferentes características.
- O surfactante catiônico mostrou-se como o surfactante que mais afetou a variável de fluxo na maioria das membranas.
- Os parâmetros de qualidade do efluente real resultaram em valores aproximados aos encontrados em literatura, além de ter apresentado um alto SDI.
- A membrana SR90 foi selecionada por apresentar maior hidrofiliicidade e permeabilidade hidráulica. Entretanto, a Nanofiltração direta com esta membrana resultou em uma queda de fluxo consideravelmente alta, sendo necessário o estudo de pré-tratamentos para o efluente.

- O fenômeno de *fouling* pareceu mais atenuado para a Microfiltração pressurizada do que para a MF submersa. A MF pressurizada também forneceu fluxos menores à NF e OI, comparados aos obtidos com outros pré-tratamentos.
- Considerando-se a alta variabilidade do efluente em termos de Cor, DQO, COT, NT, e condutividade, optou-se pela aplicação da Microfiltração submersa, como pré-tratamento para a Nanofiltração.
- A ocorrência do *fouling* mostrou-se mais atenuada na membrana SR90 do que na NFS, em vazões menores, sendo este efeito minimizado quando utilizadas maiores vazões.
- O FCV comprovou que o efluente, mesmo após o pré-tratamento, apresenta alto potencial de incrustação, sendo eficiente para recuperação do fluxo inicial a utilização de uma limpeza básica, para a combinação MF submersa + NF (com a membrana SR90).
- Por fim, foi selecionada a combinação MF submersa + NF (com a membrana SR90), por gerar um efluente de melhor qualidade, em termos de Cor, DQO, COT e turbidez, além proporcionar maiores fluxos à Nanofiltração do que os outros pré-tratamentos em análise, sem necessitar do uso de coagulante ou ajuste do pH. O efluente poderia ser utilizado para fins não potáveis, como na lavagem de pátios, escadarias, jardinagem e abastecimento da descarga dos vasos sanitários, conforme a Lei Municipal 2956/11 de Niterói.

6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se que inicialmente seja realizado um estudo do melhor tipo de módulo de membrana a ser utilizado para a o processo de Nanofiltração, assim como as melhores condições de processo para a Microfiltração, envolvendo a retrolavagem, e outras análises de condições operacionais como o fluxo crítico, de modo a minimizar os efeitos do *fouling*.
- Finalmente, propõe-se que com base nos resultados encontrados nesta pesquisa e no estudo das melhores condições para a Microfiltração, seja realizado um estudo técnico-econômico (*scale up*) de modo a conseguir tratar e recuperar grande parte da água produzida nas lavagens de roupas, sendo propostas as ordens de grandeza para os custos energéticos e de processo, além de condições como armazenamento do efluente, de modo a viabilizar a aplicação deste Projeto em residências, hotéis, e edifícios com potencial de reúso.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969**: tanques sépticos: unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos: projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.

ALHADIDI, A. *et al.*, 2012, “Using SDI, SDI⁺, and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant”, *Desalination*, v.285, p. 153- 162.

AL-AMOUDI, A.; LOVITT, R. W., 2007, “Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency”, *Journal of Membrane Science*, v. 303, p.4-28.

AL-AMOUDI *et al.*, 2007, “Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability”, *Separation and Purification Technology*, v. 54, p. 234-240.

ALLEN, L.; CHRISTIAN-SMITH, J.; PALANIAPPAN, M. **Overview of greywater reuse: the potential of Greywater systems to aid sustainable water management.** California. Pacific Institute, 2010.

APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.21st Edition, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, 2005.

ARCHER, A. C.; MENDES, A. M.; BOAVENTURA, R. A. R., 1999, “Separation of an anionic surfactant by Nanofiltration”, *Environ. Sci. Technol.*, v. 33., p.2758-2764.

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

BACCHIN, P.; AIMAR, P. e FIELD, R. W., 2006, “Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications”, *Journal of Membrane Science*, v. 281, p.42-69.

BAGHA, A.R.T; HOLMBERG, K., 2010, “Cationic Ester-containing Gemini surfactants: physical-chemical properties, *Langmuir*, v. 26, p. 9276-9282.

BARBOSA, G. M., 2011, *Processo de clarificação convencional combinado com microfiltração visando ao reúso de efluente da indústria sucralcooleira*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BASAR, C. A.*et al.*, 2004, “Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration”, *Water Research*, v. 38, p.2117-2124.

BAUDEQUIN, C.*et al.*, 2014, “Removal of fluorinated surfactants by reverse osmosis – Role of surfactants in membrane *fouling*”, *Journal of Membrane Science*, v.458, p.111-119.

BAZZARELLA, B. B., 2005, *Caracterização e aproveitamento de água cinza para uso não potável em edificações*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil.

BORGES, L. Z., 2003, *Caracterização da água cinza para promoção da sustentabilidade dos recursos hídricos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.

BOUSSU, K. *et al.*, 2007, “Surfactant fouling of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms”, *Chem. Phy. Chem.*, v.8, p.1836-1845.

BOUSSU, K. *et al.*, 2007, “Applicability of nanofiltration in the carwash industry”, *Separation and Purification Technology*, v.54, p.139-146.

BHATIA, Q. S. *et al.*, 1985, “The measurement of polymer surface tension by drop image processing: application to PDMS and comparison with Theory”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 106, p.353-359.

BLEGNY, J. J.; GRANDMAIRE, J. P. Fabric softener composition containing diesterified long chain fatty acid quaternary ammonium salt. *US Patent # 4.844.823*(1989).

BRAGA, J. K., 2014, *Microbial characterization and anionic surfactant degradation in an anaerobic fluidized bed reactor with laundry wastewater*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos, Brasil.

BRISOLARI, A., 2008, *Estudo da Molhabilidade em Madeiras tropicais ou de Reflorestamento por medidas de ângulo de Contato e Permeabilidade*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Carlos, Brasil.

BUENO, M. Z. *et al.*, 2016, “Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento”, *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 21, p.447-458.

BYHLIN, H.; JONSSON, A.S., 2002, “Influence of Adsorption and concentration polarization on membrane performance during ultrafiltration of a non-ionic surfactant”, *Desalination*, v. 151, p.21-31.

CARVALHO, A.L. *et al.*, 2011, “Separation of potassium clavulanate and potassium chloride by nanofiltration: Transport and evaluation of membranes”, *Separation and Purification Technology*, v.83, p. 23-30.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., 2001, “Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 65-75.

CIABATTIA, I. *et al.*, 2009, “Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater”, *Desalination*, v.245, p.451-459.

Conselho Nacional de Recursos Hídricos (Brasil). Resolução CNRH n°54, de 28 de novembro de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 de março de 2006.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Publicada no Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, Distrito Federal, 18 de mar. 2005. Seção 1. p.58- 63.

COSTA, M. J. C. *et al.*, 2007, “Co-digestão anaeróbia de substâncias surfactantes, óleo e lodo de esgoto”, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 4., p. 433-439.

CORNELIS, G. *et al.*, 2005, “Nanofiltration of nonionic surfactants: Effects of the Molecular Weight Cut off and Contact Angle on Flux Behavior”, *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, p. 7652-7658.

COX, M., NÉGRÉ, P.; YURRAMENDI, L. **Guide book on the treatment of effluents from the mining/metallurgy, paper, plating and textile industries**. INASMET-Tecnalia, Madrid, 2006.

CHANDAR, P.; SOMASUNDARAN, P.; TURRO, N. J., 1986, “Fluorescence probe studies on the structure of the adsorbed layer of dodecyl sulfate at the alumina water-interface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.117, p.31-46.

CHAILLOU, K.; GÉRENTE, C.; ANDRÈS, Y. *et al.*, 2011, “Bathroom Greywater Characterization and Potential Treatments for Reuse”, *Water Air Soil Pollut*, v. 215, p.31-42.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. 2 ed. CRC Press, 1998.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M., 2000, “Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics”, *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p.3710-3716.

CHILDRESS, A. E.; DESHMUKH, S. S., 1998, “Effect of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes”, *Desalination*, v.118, p.167-174.

CHRISPIM, M. C., 2014, *Avaliação de um sistema de tratamento de águas cinzas em edificação de campus universitário*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (Faculdade de Saúde Pública), São Paulo, Brasil.

CHRISTOVA-BOAL, D.; EDEN, R. E.; MCFARLANE, S., 1996, “An investigation into greywater reuse for urban residential properties”, *Desalination*, v. 106, p.391-397.

CRUZ, K. G., 2013, *Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

DA ROSA, C. F. C., 2012, *Avaliação de soluções e micro-espumas de biotensoativo na remediação de solo contaminado com óleo*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

D’COSTA, K., 2015, “Seawater sulfate removal with nanofiltration”, *Filtration + Separation*, v.52, n.2, p. 22-24.

DENTEL, S. K. *et al.* **Effects of surfactants on sludge dewatering and pollutant fate**. Relatório de Projeto- Water Resources Center- University of Delaware, 1993.

DESHAYES, S.*et al.*, 2015, “Alkylphenols and Phthalates in greywater from showers and washing machines”, *Water Air Soil Pollution*, v.226, p.1-12.

DE CASTRO, H. F., 2009, *Sabão e Detergentes*. In: Apostila 6: Processos Químicos Industriais II, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena.

DE JESUS, C. F. A., 2010, “Desenvolvimento de um novo amaciante de roupa”, *Enciclopédia Biosfera*, v.6, p.1-7.

DIEL, J. L., 2010, *Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e Ultrafiltração*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DUAN, J.; GREGORY, J., 2003, “Coagulation by hydrolysing metal salts”, v. 100-102, *Advances in colloid and Interface Science*, p. 475-502.

ELIMELECH, M., 2006, “The global challenge for adequate and safe water”, *Journal of Water Supply: Research and Technology*, p.3-10.

ERIKSSON, E.*et al.*, 2002, “Characteristics of grey wastewater”, *Urban Water*, v.4, p.85-104.

FELIPPE, A. C., 2011, *Complexos supramoleculares formados por associação do biossurfactante colato de sódio e do surfactante dodecil sulfato de sódio com o polímero neutro poli(óxido de etileno) e o polieletrólito poli(etilenoimina)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Florianópolis.

FIORI, S.; FERNANDES, V. M. C.; PIZZO, H., 2006, “Avaliação qualitativa e quantitativa do reuso de águas cinzas em edificações”, *Revista Ambiente Construído*, v. 6, p. 19-30.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 4ª edição. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 662 p. 1998.

FRICK, J. M., 2013, *Avaliação do Pré-tratamento de uma corrente de purga para um sistema de filtração com membranas de osmose inversa descartadas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GADELLE, F.; KOROS, W. J.; SCHECHTER, R.S., 1996, “Ultrafiltration of surfactant and aromatic/surfactant solutions using ceramic membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p.3687-3696.

GANROT, Z., 2005, *Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture*. Tese de Doutorado, Goteborg University, Goteborg, Suécia.

GAUDIN, A. M.; FUERSTENAU, D. W., 1955, “Streaming potential studies. Quartz flotation with cationic collectors”, *Mining Engeneering*, v.7.

GONDER, Z. *et al.*, 2010, “Optimization of filtration conditions for CIP wastewater treatment by nanofiltration process using Taguchi approach”, *Separation and Purification Technology*, v. 70, p.265-273.

GHIGGI, F. F., 2011, *Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de Ultrafiltração*. Trabalho de diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GIACOBBO, A., 2010, *Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GUMNI, L. A. *et al.*, 2011, “Grey Water Treatment Systems: a review”, *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 657-698.

GUILBAUD, J.*et al.*, 2010, “Laundry water recycling in ship by direct nanofiltration with tubular membranes”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 55, p. 148-154.

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

HAMZAH, F. *et al.*, 2014, “High performance of polysulfone ultrafiltration membrane: effect of polymer concentration”, *Journal of engineering and applied sciences*, v. 9, p. 2543-2550.

HAN, S. S. *et al.*, 2005, “Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system”, *Process Biochemistry*, v.40, p. 2393-2400.

HE, S.B.; XUE, G.; WANG, B.Z. ,2009, “Factors affecting simultaneous nitrification and de-nitrification (SND) and its kinetics model in membrane bioreactor”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 704-710.

HESPANHOL, I., 2015, “Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes”, *Revista USP*, n. 106, p.79-94.

HOURLIER, F. *et al.*, 2010, “Membrane process treatment for greywater recycling: investigations on direct tubular nanofiltration”, *Water Science & Technology*, p.1544-1550.

HILAL, N.*et al.*, 2003, “Using atomic force microscopy towards improvement in nanofiltration membranes properties for desalination pre-treatment: a review”, *Desalination*, v.157, p. 137-144.

HILGREN, A.; LINDGREN, J.; ALDÉN, M., 2002, “Protection mechanism of Tween 80 during freeze-thawing of a model protein, LDH”, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 237, p.57-69.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane handbook**. Chapman & Hall, part I e VI, 1992.

HU *et al.*, 2011, “Treatment of Greywater with Shredded-Tire biofilters and membrane bioreactors”. *World Environmental and Water Resources Congress*, 2011.

IM, S. H.; JEONG, Y. H.; RYOO, J. J., 2008, “Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS”, *Analytica Chimica Acta*, v. 619, p. 129-136.

IVNITSKY *et al.*, 2007, “Bacterial community composition and structure of biofilms developing on nanofiltration membranes applied to wastewater treatment”, *Water Research*, v. 41, p.3924-3935.

JAKOBI, G.; LOHR, A. **Detergents and textile washing: principles and practice**. Weinheim, Germany: VHC., 1987.

JEFFERSON, B. *et al.*, 2004, “Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse”, *Water Science and Technology*, v.50, n. 2, p. 157–164.

JONSSON, B.*et al.* **Surfactants and polymers in aqueous solution**.2 ed. Wiley, 1997.

JUNIOR, A. O., 2006, *Avaliação de tecnologias avançadas para reúso de água em industrial metal-mecânica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KARJIBAN, R. A. *et al.*, 2012, “Structural properties of nonionic Tween 80 micelle in water elucidated by molecular dynamics simulation”, *APCBEE Procedia*, v.3, p.287-297.

KAYA, Y. *et al.*, 2006, “Nanofiltration of single and mixture solutions containing anionic and nonionic surfactants, below their critical micelle concentrations (CMCs)”, *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 401-412.

KAYA, Y.; BARLAS, H.; ARAYICI, S., 2011, “Evaluation of fouling mechanisms in the nanofiltration of solutions with high anionic and nonionic surfactant contents using a resistance-in-series model”, *Journal of Membrane Science*, v.367, p.45-54.

KIM, H. C. *et al.*, 2014, “Treating laundry waste water: cationic polymers for removal of contaminants and decreased fouling in microfiltration”, *Journal of Membrane Science*, v.456, p. 167-174.

KINGMA, A. J., 2015, “Compatibility of nonionic surfactants with membrane materials and their cleaning performance”, *Food and Bioproducts Processing*, v. 93, p.304-309.

KORZENOWSKI, C. *et al.*, 2012, “Removal of anionic surfactants by nanofiltration”, *Desalination and Water Treatment*, v. 44, p.269-275.

KOVÁCS, Z.; SAMHABER, 2008, “Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes”, *Membrantechnika*, v. 12, p. 22-36.

KOWALSKA, I., 2008, “Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion exchange”, *Desalination*, v. 221, p. 351-357.

Lei nº 2856 de 25/07/11 – Niterói. SRA Engenharia. Disponível em: <<http://sraengenharia.com/site/legislacao/lei-2856-de-250711/>>. Acesso em: 02 de fev. 2018.

LESJEAN, B.; GNIRSS, R., 2006, “Grey Water treatment with a membrane bioreactor operated at low SRT and low HRT”, *Desalination*, v. 199, p. 432-434.

LEVENSTEIN, R.; HASSON, D.; SEMIAT, R., 1996, “Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 116, p.77-92.

LEVINSON, M., 1999, “Rinse-Added Fabric Softener Technology at the Close of Twentieth Century”, *J. Surfactants Deterg*, v. 2, p. 223–235.

LI, Q.; ELIMELECH, M., 2006, “Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter”, *Journal of Membrane Science*, v. 278, p.72-82.

LI, F.; WICHMANN, K.; OTTERPOHL, R., 2009, “Evaluation of appropriate Technologies for grey water treatments and reuses”, *Water Science & Technology*, p. 249-260.

LI *et al.*, 2008, “Resources and nutrients oriented greywater treatment for non-potable reuses”, *Water Science & Technology*, v. 57, p.1901-1907.

LIRA, M. M. D. S., 2016, *Relatório de Estágio Supervisionado obrigatório controle de águas companhia de águas e esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN)*, Natal, Rio Grande do Sul, 2016.

LUO, J. *et al.*, 2012, “Flux decline control in nanofiltration of detergent wastewater by shear-enhanced filtration system”, *Chemical Engineering Journal*, p.397-406.

LU, W.; LEUNG, A. Y. T., 2003, “A preliminary study on potential of developing shower/laundry wastewater reclamation and reuse system”, *Chemosphere*, v.52, p.1451-1459.

MACEDO, C. F.; TAVARES, L. H. S., 2010, “Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: consequências e recomendações”, *Bol. Inst. Pesca*, v.36, p.149-163.

MADAENI, S. S., 1999, “The Application of Membrane Technology for water disinfection”, *Water Res.*, v. 33, p. 301-308.

MAHESH, K. R. V. *et al.*, 2011, “Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants”, *National Science and Technology library*, v.6, p.153-158.

MAI *et al.*, 2016, “Influence of bulk concentration on the organization of molecules at a membrane surface and flux decline during reverse osmosis of an anionic surfactant”, *Journal of Membrane Science*, v. 499, p.257-268.

MANIASSO, N., 2001, “Ambientes micelares em Química Analítica”, *Química Nova*, v. 24, p.87-93.

MANOUCHEHRI, M.; KARGARI, A., 2017, “Water recovery from laundry wastewater by the cross flow microfiltration process: A strategy for water recycling in residential buildings”, *Journal of cleaner production*, v.168, p.227- 238.

MAY, S., 2009, *Caracterização, tratamento e reúso de águas cinzas e aproveitamento de águas pluviais em edificações*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MERZ, C. *et al.*, 2007, “Membrane bioreactor technology for the treatment of greywater from a sports and leisure club”, *Desalination*, v. 215, p. 37-43.

MIETTON-PEUCHOT, M.; RANISIO, O., 1997, “Study of behavior of membranes in the presence of anionic or nonionic surfactants”, *7th World Filtration Congress in Budapest*, Hungria, Maio 1996.

MIZOGUCHI, K. et al., 2002, “Ultrafiltration behavior of a new type of non-ionic surfactant around the CMC”, *Journal of Membrane Science*, v. 208, p.285-288.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S. R., 2008, “Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes”, *Journal of Membrane Science*, v.322, n.1, p.162-170.

MONTEIRO, F. S., 2016, *Fatores críticos na emulsificação por membranas: caracterização e avaliação do processo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MOOSAVIRAD, S. M., 2016, “Feasibility study of coagulation system for greywater treatment and comparison of economic effects with those of electrocoagulation in mining areas”, *Journal of advances in environmental health research*, v.4, p. 190-198.

MORELLI, E. B., 2005, *Reúso de água na lavagem de veículos*. Dissertação de Mestrado, EPUSP-PHD, São Paulo.

MORITA, A. T. et al., 2000, “Avaliação do método da gota pendente para determinação da tensão superficial de líquidos de baixos pesos moleculares e polímeros fundidos”. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p.47301- 47308, São Pedro, São Paulo.

MORSELLI, L. N. da S., 2014, *Estudos de pré-formulação e desenvolvimento de cosméticos Dimora Del Sole*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2 ed. 1991.

MUÑOZ, M. J. L.*et al.*, 2009, “Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 66, p.194-201.

NAGY, E.; KULCSÁR, E.; NAGY, A., 2011, “Membrane mass transport by nanofiltration: Coupled effect of the polarization and membrane layers”, *Journal of Membrane Science*, v. 368, p.215-222.

NICOLINI, J. V.; BORGES, C. P.; FERRAZ, H. C., 2016, “Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 171, p. 238-247.

NOLDE, E., 1999, “Greywater reuse systems for toilet flushing in multi-storey buildings – over ten years experience in Berlin”, *Urban Water*, v.1, p.275-284.

NGUYEN, L. A. T.; SCHWARZE, M.; SCHOMÄCKER, R., 2015, “Adsorption of non-ionic surfactant from aqueous solution onto various ultrafiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v.493, p.120-133.

OGAWA, N.; KIMURA, K.; WATANABE, Y., “Membrane fouling in nanofiltration/reverse osmosis membranes coupled with a membrane bioreactor used for municipal wastewater treatment”, *Desalination and Water treatment*, v.18, p.292-296.

OLIVEIRA, L. M., 2010, *Remoção de Alquilbenzeno Linear Sulfonado (LAS) e caracterização microbiana em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

OLIVEIRA, D. R., 2007, *Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

PALACIO, D. N. M., 2008, *Concentração de suco clarificado de açaí por osmose inversa*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

PARIA, S.; KHILAR, K. C., 2004, “A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 110, p.75-95.

PARK *et al.*, 2017, “Pre-ozonation for high recovery of nanofiltration (NF) membrane system: Membrane fouling reduction and trace organic compound attenuation”, *Journal of Membrane Science*, v. 523, p.255-263.

PAVAN *et al.*, 1999, “Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength”, *Journal of Colloids and Surfaces*, v. 154, p.399-410.

PEETERS, J.M.M., 1967, *Characterization of nanofiltration membranes*, Tese de Pós-Doutorado, Universidade de Twente, Enschede, Holanda.

PEARCE, G.K., 2008, “UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs”, *Desalination*, v.222, p.66-73.

PIDOU, M. *et al.*, 2008, “Technologies for urban water recycling”, v.3, p.1-9.

RAMON, G. *et al.*, 2004, “Low strength graywater characterization and treatment by direct membrane filtration”, *Desalination*, v. 170, p.241-250.

RIBEIRA, G. *et al.*, 2013, “Comparison of nanofiltration membranes’ performance in flat sheet and spiral wound configurations: a scale-up study”, *Desalination and Water Treatment*, v. 51, p.458- 468.

RIBEIRO, A. P. B. *et al.*, 2005, “Aplicações da Tecnologia de Membranas no processamento de óleos vegetais”, *Sistema Eletrônico de Revistas da Universidade Federal do Paraná*, v. 23, p.1-22.

RODRIGUES, R. S., 2005, *As dimensões legais e institucionais do reúso de água no Brasil: proposta de regulamentação do reúso no Brasil*. Dissertação de Mestrado, EPUSP-PHD, São Paulo.

RODRIGUES, L. C. S., 2005, *Avaliação da eficiência de dispositivos economizadores de água em edifícios residenciais em Vitória-ES*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**. Campinas-SP: Casa do Pão Editora, 2005.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3 ed. 2004.

RUIZ, C. C.; HIERREZUELO, J. M.; MOLINA-BOLIVAR, J. A., 2015, “Analysis of the photophysical behavior and rotational-relaxation dynamics of coumarin 6 in Nonionic micellar environments: the effect of temperature”, *Molecules*, v. 20, p.19343-19360.

SANTOS, G. R., 2011, *Estudo da Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

SOSTAR-TURK, S.; PETRINIC, I.; SIMONIC, M., 2005, “Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration”, *Resources, Conservation and Recycling*, v.44, p.185-196.

SOARES, G. B., 2015, *Desenvolvimento de estruturas poliméricas bioativas macroporosas destinadas à engenharia de tecido ósseo*. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

SUMISHA, A. *et al.*, 2015, “Treatment of laundry wastewater using polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone ultrafiltration membranes”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 121, p. 174-179.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membrane**. 1 ed. Elsevier Advanced Technology, 2006.

SCHAEP, J. *et al.*, 2001, “Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes”, *Separation and Purification Technology*, p. 169-179.

SCHWINGE, J. *et al.*, 2004, “Spiral wound modules and spacers: Review and analysis”, *Journal of Membrane Science*, v. 242, p.129-153.

SHAEP, J. *et al.*, 1998, “Influence of ion size and charge in nanofiltration”, *Separation and Purification Technology*, v. 14, p. 155-162.

SHANG, X. *et al.*, 2015, “Coagulation strategies to decrease fouling and increase critical flux and contaminant removal in microfiltration of laundry wastewater”, *Separation and Purification Technology*, v. 147, p. 44-50.

SCHÄFER, A. I. *et al.* **Nanofiltration- Principles and Applications**.1 ed. Elsevier, capítulo 20, 2004.

SCHOUTEN, N. *et al.*, 2007, “Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water”, *Water Research*, v. 41, p.4233-4241.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**.1. ed. São Paulo: ABES, 2001.

SHANNON *et al.*, 2008, “Science and technology for water purification in the coming decades”, *Nature*, v. 452, p.301-310.

SHREVE, R. N; BRINK JR, J.A. **Indústria de Processos Químicos**.3.ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1980.

STENGER *et al.* Detergent composition comprising bluing agent and rapidly water-soluble brightener. *US Patent # 9.499.775* (2016).

STREIT, K. F., 2011, *Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TANG, C. Y.; KWON, Y. N.; LECKIE, J. O., 2009, “Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers”, *Desalination*, v. 242, p.168-182.

TARDIEU, E., 1997, *Caractérisation du colmatage dans un bioréacteur à membrane recirculé appliqué au traitement d'eau résiduaire urbaine*. Thèse, Université de Montpellier II, France.

TIBERG, F.; BRINCK, J.; GRANT, L., 2000, “Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 4, p. 411-419.

TONEY, C. J.; WELTE, P. S.; LAGERMAN, R. K. Process for the preparation of diethyl ester dimethyl ammonium chloride. *US Patent # 5.523.433* (1996).

ULLMANN'S. **Enciclopédia of Industrial Chemistry**.5 Ed.New York, 1987.

VAN DER BRUGGEN, B.; MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M., 2008, “Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review”, *Separation and Purification Technology*, v.63, p.251-263.

VIANA, P.Z., 2004, *Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VARGAS, G. M. R., 2003, *Investigação de alguns parâmetros operacionais e de rejuvenescimento na performance do processo de osmose inversa*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VRIJENHOEK, E. M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. 2001, “Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 188, p.115-128.

VROUWENVELDER, H.S. *et al.*, 1998, “Biofouling of Membranes for Drinking Water Production”, *Desalination*, v. 118, p. 157-166.

WARMOESKERKEN, M. M. C. G. *et al.*, 2002, “Laundry process intensification by ultrasound”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 210, n.2-3, p. 277–285.

WATANABE, K.; IMAI, S.; MORI, Y. H., 2005, “Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium 65 dodecyl sulfate”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 4846-4857.

YANG, J. S.; BAEK, K; YANG, J. W., 2005, “Crossflow Ultrafiltration of surfactant solutions”, *Desalination*, v. 184, p.385- 394.

YANG, B.; CHEN, G.; CHEN, G., 2012, “Submerged membrane bioreactor in treatment of simulated restaurant wastewater”, *Separation and Purification Technology*, v. 88, p. 184-190.

YOON, Y. *et al.*, 2006, “Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products”, *Journal of Membrane Science*, v.270, p. 88-100.

YUAN, C. L. *et al.*, 2014, “Study on characteristics and harm of surfactants”, *Journal of chemical and pharmaceutical research*, v.6, p.2233-2237.

ZAMANI, F. *et al.*, 2016, “Impact of the surface energy of particulate foulants on membrane fouling”, *Journal of Membrane Science*, v. 510, p. 101-111.

ZANDER, A. K.; CURRY, N. K., 2001, “Membrane and solution effects on solute and rejection and productivity”, *Wat. Res.*, v.35, p. 4426-4434.

ZAVALA, M. A. L *et al.*, 2014, “Pre-filtration for enhancing direct membrane filtration of graywater from washing machine discharges”, *Ecological Engineering*, v. 64, p.116-119.

ZAVALA, M. A. L.; ESTRADA, E. E., 2016, “The contribution of the type of detergent to domestic laundry graywater composition and its effect on treatment performance”, *Water*, v. 8, n. 214, p.1-10.

ZHU, J. *et al.*, 2017, “Feasibility of on-site greywater reuse for toilet flushing in China”, *Journal of Water reuse and Desalination*, p.1-13.

ANEXO A

O Anexo A apresenta o levantamento bibliográfico em relação aos principais efluentes encontrados nos tipos de água cinza presentes em uma residência, e suas respectivas concentrações.

Tabela A. Surfactantes principais e suas concentrações no efluente da máquina de lavar.

Surfactantes principais	Autor	Concentração
LAS (sulfonato de alquilbenzeno linear) e AOS (sulfonato de alfa-oleofina)	SCHOUTEN <i>et al.</i> , 2007	_____
Aniônicos em maior quantidade	ERIKSSON <i>et al.</i> , 2002	_____
LAS	CHRISPIM, 2014	18,65 mg/L
Alquilbenzeno linear sulfonado (C13)	BRAGA, 2014	(12,24-1023,7) mg/L
LAS (C11- undecilbenzeno sulfonato de sódio)	ZAVALA; ESTRADA, 2016	(23,1-31,9) mg/L
Surfactante aniônico	SOSTAR-TURK; PETRINÍC; SIMONIC, 2005	(1-10) mg/L
Surfactante aniônico e não iônico	CIABATTIA <i>et al.</i> , 2009	Não Iônico -> (1-10) mg/L Aniônico -> (1-15) mg/L
Surfactante aniônico	BAZZARELA, 2005	34 mg/L
Surfactante aniônico	CHRISPIM, 2014	51,08 mg/L

Tabela B. Surfactantes principais e suas concentrações no efluente do banho, banheira e lavatórios.

Surfactantes principais	Autor	Concentração
Surfactante Aniônico	CHAILLOU; GÉRENTE; ANDRÈS, 2011	10,5 mg/L
Não Iônicos: Octilfenol (OP) e isômeros do nonilfenol (NP)	DESHAYES <i>et al.</i> , 2015	(1,6-58)mg/L
LAS	IM; JEONG; RYOO, 2008	(26,10-28,39) mg/L para os aniônicos no shampoo e (30,58-33,55) mg/L para os catiônicos no condicionador
SLS(lauril sulfato de sódio)- C12 e C14; SLES(lauril éter sulfato de sódio)- C12 e C14; CTAC(cetiltrimetilamônio); STAC(cloreto de esteariltrimetil amônio); SAPDA(estereamidopropildimetilamina).	PIDOU <i>et al.</i> , 2008	_____

ANEXO B

O Anexo B apresenta as melhores condições de processo da Nanofiltração e Ultrafiltração para remoção dos surfactantes indicados.

Tabela C. Melhores condições de processo para remoção de diferentes surfactantes na NF; onde **RN** (Retenção Nominal); **PI**(Ponto Isoelétrico); **AC**(Ângulo de Contato); **UF**(Ultrafiltração); **PES**(Poliétersulfona).

Surfactantes	Condições do Processo	Autor	Coeficiente de Rejeição
LAS, SLES	NF90- $T_{m\acute{a}x}$ (45°C); $P_{operacional}$ (20 bar); pH(2-11); Membrana Composta; Poliamida (PA)	KORZENOWSKI <i>et al.</i> , 2012	LAS- 98%; SLES-97%; SLES/5LAS-98%; SLES/LAS-98%; SLES/20LAS-97%
SDS + LAS +2- Bronopol+ Limoneno+ Cloreto de Sódio+ Sulfato de Sódio	NF270- Propriedades <i>antifouling</i> ; $T_{m\acute{a}x}$ (45°C); $P_{operacional}$ (41 bar); pH(3-10); PA; Memb. Composta; Memb. de UF(5 kDa), PES.	LUO <i>et al.</i> , 2012	Rejeição de Condutividade- 93%; e de DQO -97%
SLES +LABS + NPE+ Tartrazina+ NaCl	Poliétersulfona (PES); pH (0-14); $P_{operacional}$ (40 bar), $T_{m\acute{a}x}$ (95°C), RN(1 kDa), PI (pH~4); Sup. Negativa no maior pH da faixa.	KAYA; BARLAS; ARAYICI,2011	SLES, LABS e TARTRAZINA- 99%; NPE (CIP5)- 98%; CIP10 E CIP20- 99%, sendo que para o NaCl a rejeição foi de 30% e 54% respectivamente.
NPE e NPE na mistura	X45- PA; $P_{m\acute{a}x}$ (21 bar); RN(200 Da); $T_{m\acute{a}x}$ (45°C); pH(3-11); Superfície Neutra	KAYA <i>et al.</i> , 2006	Para a membrana X45 (soluções únicas): NPE- 93%; Mistura: LABS, SLES- 87 e 60% para o LABS e SLES, e 75% para o NPE.

LABS, SLES e LABS+SLES	NF PES10- PES; RN (1kDa); P _{operacional} (40 bar); T _{máx} (45°C); pH(0-14); Superfície Negativa.	KAYA <i>et al.</i> , 2006	Para a membrana NF PES10 (soluções únicas): 97-98% para o LABS e SLES;46% para o NPE; Mistura: LABS, SLES, NPE- 97% e 98% para o LABS e SLES, e 98% para o NPE.
Surfactantes não iônicos - monômeros com tamanho molecular na faixa de 742-1072 Da.	NF 270-RN (136 Da); AC (26°); Fluxo de Água Pura (220 L/m ⁻² h ⁻¹)	CORNELIS <i>et al.</i> ,2005	NF 270- 91,4 %
SLES	Altamente hidrofílica; Carga de Superfície Negativa; RN (200-300 AMU), Rejeição à NaCl(30-50%); P _{operacional} (14/69 bar); pH(3-10); T _{máx} (100°C).	ARCHER; MENDES; BOAVENTURA, 1999	99,5%
SDS	AFC80- RN (<200 Da); P _{operacional} (40-45/60 bar), Fluxo de Permeado (47.3/54.8 L/m ⁻² h ⁻¹).	HOURLIER <i>et al.</i> , 2010	90%

ANEXO C

O Anexo C é uma continuação do levantamento bibliográfico, com as condições de processo da Ultrafiltração, objetivando-se uma maior remoção de surfactantes.

Tabela D. Melhores condições de processo para remoção de diferentes surfactantes na UF; onde **RN** (Retenção Nominal); **PES**(Poliétersulfona); **TP**(Tamanho de Poro).

Surfactantes	Condições do Processo	Autor	Coeficientes de Rejeição
Alquilfenóispolietoxilados (C ₁₂ PhEO ₁₀) + cloreto de cetilperidínico (CPC)	TP (65 Å); Fluxo de Permeado (0,65 cm ³ /cm ² ·min ⁻¹); P _{operacional} (40 psi); Recirculação do Concentrado(400 cm ³ /min); Memb. Cerâmica Tubular.	GADELLE; KOROS; SCHECHTER, 1996	CPC- 99,1; C ₁₂ PhEO ₁₀ - 99,9%;
SDS + SDBS + Disulfonato óxido de difenila(Calfax) +AOT (DioctilSulfosuccinato de Sódio) + NP 7 + NP 9 + NP 10 + NP 40 + Tween 80	Tamanho de poro (10 K da RN); Solução de Alim. (5 ou 10g/L de surfactante, Água Deionizada, Sais e Aditivos); Volume de Alim. (400 mL); T _{ambiente} (20°C); P (1-2 bar).	YANG; BAEK; YANG, 2005	—
Ácidos Alquilbenzeno Sulfônicos com cadeias de 10 a 13 átomos de carbono	Polisulfona e PES; RN (5 k Da); P _{operacional} (0,2 MPa); Concentração de surfactante acima da CMC (580 mg/L).	KOWALSKA, 2008	Na membrana de PES (5 kDa): 71-91%; Na membrana de Polisulfona (10 kDa): 55-81%.

Surfactante não iônico (álcoois etoxilados lineares, de peso molecular de 625 Da)	$P_{operacional}$ (100 kPa-200kPa); Memb. hidrofílica de celulose regenerada; RN(30 kDa); Velocidade 0,9 m/s; Temp.(25°C).	BYHLIN; JONSSON, 2002	Quando a concentração no retido era de 5x CMC, a retenção foi de 70%.
Surfactante não iônico - N-lauril-N, N-óxido de dimetilamina (LDAO)	Membrana hidrofílica; RN (1 kDa); 0,3-0,5 MPa; Velocidade de agitação de 800 rpm;	MIZOGUCHI <i>et al.</i> , 2002	—

ANEXO D

Na Figura A encontram-se as curvas de calibração, utilizadas para quantificação dos surfactantes antes e após permeações, para o surfactante aniônico e catiônico, respectivamente.

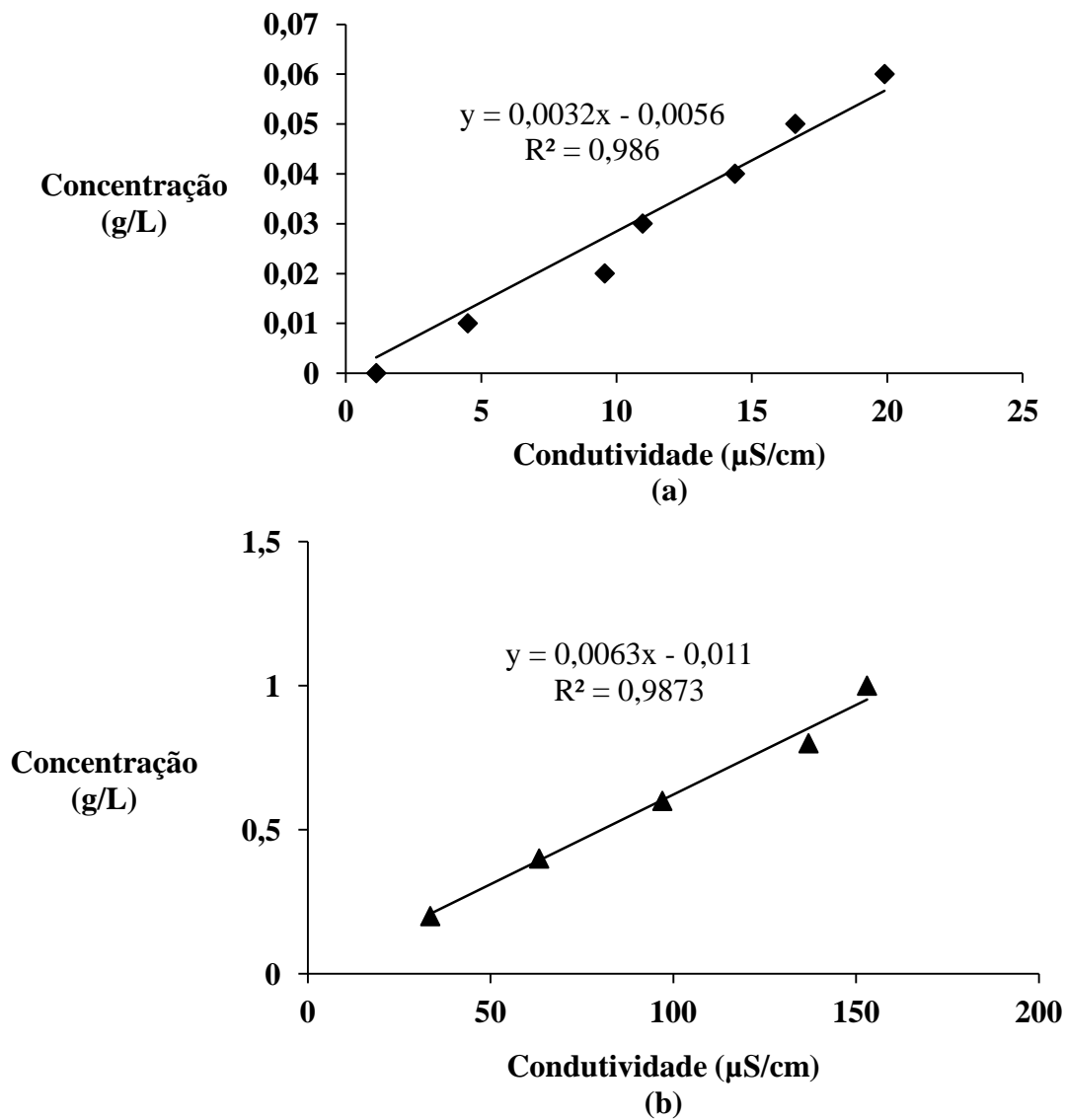


Figura A. Curva de Calibração da Condutividade versus Concentração para (a) Dodecil Sulfato de Sódio (SDS); (b) Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB).

ANEXO E

A Figura B representa as figuras das gotas obtidas com o Goniômetro, pela análise de ângulo de contato, com as membranas em estudo.



Figura B. Medições de ângulo de contato com diferentes membranas utilizando soluções individuais de surfactantes.

ANEXO F

Neste Anexo encontram-se as tabelas de regressão e Análise de Variância, bem como, a Tabela F utilizada para comparação do $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} .

Tabela E. Coeficientes de regressão múltipla para a rejeição ao SDS.

COEFICIENTES			
FATORES	DE	ERRO PADRÃO	P-VALOR
	REGRESSÃO		
Intercepto	0,962639665	0,041668228	2,82704E-06
Concentração Quadrática	-0,098759006	0,030493549	0,022982809
pH Quadrático	-0,001832292	0,030493549	0,954413407
Concentração	0,072296833	0,025554818	0,036714057
pH	6,46925E-05	0,025554818	0,998078041
Concentração:pH	-0,056725	0,036086172	0,176771066

Tabela F. Nova regressão para a rejeição ao SDS.

FATORES	COEFICIENTES	ERRO	P-VALOR
	DE REGRESSÃO	PADRÃO	
Intercepto	0,960923935	0,029333338	8,22214E-10
Concentração Quadrática	-0,09822513	0,028196267	0,008275512
Concentração	0,072296833	0,02470139	0,019090489

Tabela G. Tabela ANOVA para a rejeição ao SDS.

FONTE DE	SOMA DOS	GRAUS DE	QUADRAD	Fcalc	P-VALOR
VARIAÇÃO	QUADRADOS	LIBERDADE	O MÉDIO		
Regressão	0,100751261	2	0,100751261	10,350985185	<0,05
Resíduos	0,038933979	8	0,004866747		
Total	0,139685240	10			

% variação explicada ($R^2=0,72$); $F_{\text{tab}} = F_{2;8;0,05}=4,46$

Tabela H. Coeficientes de regressão múltipla para a rejeição ao CTAB.

FATORES	COEFICIENTES DE REGRESSÃO	ERRO PADRÃO	P-VALOR
Intercepto	0,945641324	0,021717633	1,20582E-07
Concentração Quadrática	-0,04138963	0,015893349	0,048004437
pH Quadrático	-0,019987286	0,015893349	0,264079268
Concentração	0,010216268	0,013319265	0,477699038
pH	-0,005570322	0,013319265	0,693144613
Concentração:pH	-0,019	0,018808245	0,358760887

Tabela I. Nova regressão para a rejeição ao CTAB.

FATORES	COEFICIENTES DE REGRESSÃO	ERRO PADRÃO	P-VALOR
Intercepto	0,901136364	0,013761171	2,27997E-13
Concentração Quadrática	0,010216268	0,01616046	0,542994991

Tabela 4 - Pontos de percentagem da distribuição F, 5%.

v2 \ v1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,40	199,50	215,70	224,60	230,20	234,00	236,80	238,90	240,50	241,90	243,90	245,90	248,00	249,10	250,10	251,10	252,20	253,30	254,30
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Figura C. Tabela com valores dos pontos de percentagem da distribuição F, 5% (Adaptado de RODRIGUES e IEMMA, 2005).