



Aspectos do Processo de Osmose Inversa Aplicado ao Reúso de Água

Gullit Diego Cardoso dos Anjos

Monografia

Orientadores:

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Outubro de 2012

Aspectos do Processo de Osmose Inversa Aplicado ao Reúso de Água

Gullit Diego Cardoso dos Anjos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Alexandre Lioi Nascentes, M.Sc., UFRRJ

Letícia Sobral Maia, M.Sc., EQ/UFRJ

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc., EQ/UFRJ

Orientado por:

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2012

Anjos, Gullit Diego Cardoso dos.

Aspectos do Processo de Osmose Inversa Aplicado ao Reúso de Água / Gullit Diego Cardoso dos Anjos.

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2012

x, 71 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos.

1. Processo de Separação por Membranas. 2. Osmose Inversa. 3. Reúso. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos. I. Título.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por estar presente em todos os momentos me dando força para seguir em frente mediante às dificuldades e desafios, pelas oportunidades que me proporcionou e pelas pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho ao longo dessa jornada.

À minha orientadora Professora Juacyara Carbonelli Campos por todos os ensinamentos e pela paciência.

Agradeço aos meus familiares, avós, tios, primas e irmãos, que amo e amarei sempre e que estiveram ao meu lado, incentivando, apoiando e torcendo pela minha vitória em cada momento de minha vida. Em especial a minha mãe Vanderlea, minhas avós Maria e Conceição, e meus tios Manoel, Vera e Rosemeri, exemplos de honestidade, dedicação, bondade e caráter. Esta vitória é de vocês.

Outro agradecimento especial vai para meus irmãos: Geana e Michel, pela amizade, carinho e apoio durante toda esta caminhada.

Gostaria de agradecer ao meu amigo irmão Rodolfo pela amizade e companheirismo durante este período difícil em minha vida. Obrigado por ser fazer presente quando eu mais precisava.

Agradeço aos meus queridos amigos Cris, Melinda, Evelyn, Isis, Carol, Monique (Chu), Aline, Jacob e Gabi por tornarem meus dias mais divertidos e pelos conselhos e palavras de conforto nos momentos de desânimo. A todos os amigos adquiridos durante a graduação, muito obrigado por todos os ensinamentos, conversas e momentos de descontração. Estou honrado por ser amigo de vocês.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste Projeto Final de Curso. Aos familiares e amigos, o meu muito obrigado pelo apoio, incentivo e carinho.

Resumo da Monografia apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aspectos do Processo de Osmose Inversa Aplicado ao Reúso de Água

Gullit Diego Cardoso dos Anjos

Outubro, 2012

Orientadores: Prof^a Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Com o desenvolvimento da sociedade, houve um crescimento indiscriminado da produção e consumo de bens. Este crescimento faz com que indústrias precisem desenvolver novos processos e tecnologias para atender a esta nova demanda, porém este crescimento tem causado sérios danos ao meio ambiente visto que as indústrias são grandes geradoras de resíduos e consumidoras de água. Devido a esta problemática com a disponibilidade de água uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo e minimizem o gasto energético e a emissão de efluentes, assim como reduzam a captação de recursos hídricos. Com o intuito de reduzir custos e possuir uma imagem “verde”, indústrias passaram a avaliar a possibilidade interna de reúso ou mesmo de compra de água de reúso das companhias de saneamento. Neste sentido, os processos de separação com membranas (PSM) representam uma alternativa técnica e economicamente atraente. Dentre os PSM, a Osmose Inversa (OI) se destaca principalmente para o tratamento de águas e reúso de efluentes líquidos. No presente trabalho, foram analisados os PSM, mostrando seus princípios e fundamentos aplicados ao tratamento de efluente visando ao seu reúso. Os PSM apresentam limitações que têm como principal consequência a deposição de material na superfície da membrana, que leva ao entupimento de seus poros e ao aumento da pressão do sistema. Para minimizar as incrustações sobre membranas de OI são necessários pré-tratamentos das correntes de alimentação, visando reduzir a tendência de deposição de material orgânico e microrganismos presentes em efluentes aquosos sobre a superfície da membrana. Os principais métodos de pré-tratamento, presentes na literatura, são a Ultrafiltração (UF) e a Microfiltração (MF). Uma técnica para remover material depositado sobre a membrana é limpeza, que pode ser mecânica, hidráulica ou química. O Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) é um parâmetro utilizado para medir o potencial incrustante de efluentes que serão tratados por OI, este índice possui algumas limitações que não são consideradas durante sua medição, como temperatura e pH, por exemplo. Contudo os PSM são extremamente utilizados para gerar água de reúso devido à qualidade requeridos pelos mesmos.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Aspectos Gerais do Tratamento de Água e Efluentes.....	6
3.2. Reúso de Água.....	7
3.2.1. Tipos de Reúso	9
3.3. Demandas por Água de Reúso em Indústrias.....	13
3.4. Processos Utilizados Visando ao Reúso de Efluentes	16
3.5. Processos de Separação por Membranas (PSM)	18
3.6. Fundamentos da Osmose Inversa	23
3.7. Tipos de Módulos das Unidades de Osmose Inversa.....	29
4. LIMITAÇÕES PARA OS PROCESSOS DE OSMOSE INVERSA	31
4.1. Polarização de Concentração.....	31
4.2. Formação de Incrustações	34
4.2.1. Incrustações por Deposição.....	35
4.2.2. Incrustações por Precipitação.....	37
4.2.3. Bioincrustações.....	39
4.2.3.1. Biofilmes	40
4.3. Modelos de Resistências	42
5. PREVENÇÃO E CONTROLE DAS INCRUSTAÇÕES.....	44
5.1. Pré-Tratamento Para Processos de Osmose Inversa	44
5.2. Parâmetros de Acompanhamento das Incrustações	52
5.2.1. Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)	53
5.3. Limpezas das Membranas	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	61

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
------------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Disponibilidade de água no planeta.....	2
Figura 2 - Reúso indireto não planejado da água.	10
Figura 3 - Reúso direto planejado da água.....	10
Figura 4 - Distribuição do consumo de água em uma indústria.	13
Figura 5- Aplicação de água de reúso em indústrias.	16
Figura 6 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas sintéticas.	19
Figura 7 - Força motriz e transporte em membranas porosas e densas.	20
Figura 8 - Coeficiente de Rejeição.	21
Figura 9- Separação entre processos de acordo com o tamanho dos poros.	24
Figura 10 - Representação do fluxo osmótico (a), do equilíbrio osmótico (b) e da osmose inversa (c).	25
Figura 11 - (a) Módulo de membrana planar. (b) Módulo de membrana tubular. (c) Módulo de membranas fibras ocas. (d) Módulo de membrana espiral.	30
Figura 12 - Comparação entre os fluxos para a filtração convencional e tangencial.	32
Figura 13 - Desenho esquemático da polarização de concentração.	33
Figura 14 - Queda do fluxo de permeado causada pela polarização de concentração e pela formação de incrustações a ΔP constante.....	34
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana com incrustação por matéria orgânica.....	36
Figura 16 - Fatores de incrustações.	36
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma membrana comercial após sofrer incrustação por precipitação.	39
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura de uma membrana. (a) microrganismos e SPE. (b) biofilme desenvolvido.....	40
Figura 19 - Desenvolvimento do biofilme. (1) adesão inicial das células à superfície. (2) produção dos SPEs, resultando na adesão irreversível. (3) desenvolvimento da estrutura do biofilme. (4) maturação da estrutura do biofilme. (5) dispersão das células no biofilme.....	41
Figura 20 - Resistências à transferência de massa em PSM, provocadas pela incrustação e pela polarização de concentração.	43
Figura 21 - Principais causadores de danos as propriedades seletivas da membrana.....	46

Figura 22 - Recuperação parcial do fluxo permeado usando a técnica de operação com retrolavagem (<i>backflushing</i>).....	48
Figura 23 - Sistema de SDI.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Classificação do reúso de água	11
Tabela 2 - Padrões recomendados para água de resfriamento e caldeiras.	15
Tabela 3 - Processos de Separação por Membranas comerciais.....	22
Tabela 4 - Principais Aplicações da Osmose Inversa.	27
Tabela 5- Características dos módulos de membranas.	30
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos mais importantes para a análise da corrente de alimentação.....	45
Tabela 7 - Estratégias de pré-tratamento.....	47
Tabela 8 - Tipos de remoção dos agentes causadores de incrustações.	59

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade, houve uma perpetuação do modelo de acumulação capitalista, onde a produção e o consumo tendem a apresentar crescimento indiscriminado. Devido a este crescimento, indústrias precisam desenvolver novos processos e tecnologias que consigam atender a esta demanda, além de aumentar sua competitividade. Este crescimento tem causado sérios danos ao meio ambiente visto que as indústrias são grandes geradoras de resíduos e consumidoras de água (COSTA, 2009).

Contudo, nos últimos anos houve uma crescente preocupação com o meio ambiente, além de uma maior conscientização da população, decorrente das implicações econômicas da contaminação dos recursos naturais, principalmente os hídricos. As Indústrias, em geral, frequentemente se deparam com problemas na qualidade da água captada, que limita a capacidade produtiva ou leva a maiores gastos no seu tratamento. O descarte dos efluentes também traz crescentes preocupações, tanto do ponto de vista ambiental, pela emissão de diversos componentes de difícil remoção, como pelos crescentes limites impostos pelos órgãos governamentais responsáveis pelo controle ambiental.

Do total existente apenas 2,5% é doce, condição mais apropriada para o consumo humano, e, desse total, só 0,3% se encontra em lugares de fácil acesso, sob a forma de rios, lagos e na atmosfera. O restante, de modo geral, é, *in natura*, imprópria ao consumo humano ou se encontra em lugares de difícil acesso, o que inviabiliza sua utilização, ou encarece sua extração, ou seja, do montante de água existente, 97,5% se encontra sob a forma de água salgada, nos oceanos e mares e 2,5% também doce, se encontra em aquíferos (águas subterrâneas) ou em geleiras, conforme demonstra a Figura 1 (COSTA, 2009).

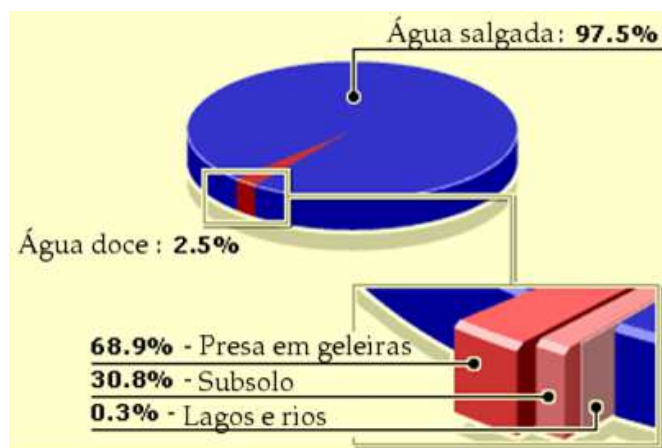


Figura 1- Disponibilidade de água no planeta.

(Fonte: MARON, 2006)

Com respeito ao consumo de água, de acordo com a ONU (<http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>), o cenário atual de escassez é bastante assustador: mais de 1 bilhão de pessoas - cerca de 18% da população mundial – estão sem acesso a uma quantidade mínima de água de boa qualidade para consumo. A questão é que, mantidos os atuais padrões de consumo e de danos ao meio ambiente, o quadro pode piorar muito e rapidamente: calcula-se que, em 2025, dois terços da população global - 5,5 bilhões de pessoas - poderão ter dificuldade de acesso à água potável; em 2050, já seria cerca de 75% da humanidade. Segundo a FAO, agência das Nações Unidas para agricultura e alimentação, sediada em Roma, o consumo de água dobrou em relação ao crescimento populacional no último século (WILLEY, 2009)

O aspecto econômico também vem ganhando importância com a cobrança pelo uso da água. Além de dar valor econômico à água, a instituição da cobrança pelo seu uso busca incentivar o uso racional dos recursos hídricos. Neste ambiente surge o conceito de reúso, capaz de proporcionar uma diminuição significativa do consumo de água bem como a minimização de efluentes. Com o intuito de reduzir custos e possuir uma imagem “verde” indústrias passaram a avaliar a possibilidade interna de reúso ou mesmo de compra de água de reúso das companhias de saneamento. Segundo Maron Jr (2006), se todas as indústrias brasileiras reutilizassem a água que comprem das concessionárias liberariam cerca de 1,65 milhões de m³/dia, suficientes para abastecer constantemente 8,2 milhões de pessoas. É uma medida de como o reúso pode contribuir para a diminuição do consumo de água, preservando

assim as fontes para que possam ser utilizadas para usos onde há uma necessidade de uma qualidade melhor, por exemplo, abastecimento público.

A prática do reúso também pode ser considerada uma medida de controle de poluição, não somente pela redução do lançamento de águas residuárias no meio ambiente, mas também pela possível melhoria na qualidade desta água despejada nos cursos d'água. Isto se justifica pelo fato do usuário da água de reúso estar mais atento ao controle operacional do tratamento e ao monitoramento da qualidade do seu efluente, com maiores possibilidades do efluente excedente descartado ser de melhor qualidade quando comparado com uma estação de tratamento que descarta a totalidade de seu efluente em curso d'água receptor.

Devido a esta problemática com a disponibilidade de água, uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo e minimizem o gasto energético e a emissão de efluentes, assim como reduzam a captação de recursos hídricos. Neste sentido, os processos de separação com membranas (PSM) representam uma alternativa técnica e economicamente atraente. Os PSM são processos que demandam pouca energia, pois na separação não há mudança de fase ou regeneração de componentes, além de apresentarem grande especificidade na separação, seja pelo tamanho molecular ou pelo comportamento físico-químico dos compostos envolvidos, sendo incluídos na categoria de processos com tecnologia limpa. Dentre os PSM, a osmose inversa (OI) se destaca principalmente para o tratamento de águas e reúso de efluentes líquidos. Sua principal aplicação no mercado americano é na dessalinização de águas (RAMOS, 2008).

Nos PSM as propriedades de transporte das membranas são fundamentais. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação. Usualmente, durante o processo de separação, como a osmose inversa, por exemplo, observa-se uma queda da permeabilidade com o tempo, que pode ocorrer devido a mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, à polarização de concentração ou à formação de incrustações (HABERT *et al.*, 2005).

A polarização de concentração é reversível, porém a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que também prejudicam o desempenho da membrana. O conjunto

destes fenômenos é denominado incrustações, que em resumo é a adsorção de moléculas do soluto na superfície da membrana. A formação das incrustações aumenta os custos operacionais, porque gera uma maior demanda de energia (pelo aumento da pressão de operação), diminui os intervalos entre as limpezas químicas e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas. A ocorrência de incrustações é, praticamente, inevitável, mas pode ser minimizada pela escolha dos pré-tratamentos adequados, pelo correto dimensionamento da planta e pela melhor seleção das condições de operação do sistema de osmose inversa (OI) (SEIDEL & ELIMELECH, 2002).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral a análise da aplicação dos processos de osmose inversa (OI), bem como mostrar seus princípios e fundamentos aplicados ao tratamento de efluente visando ao seu reúso.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mostrar quais os processos de separação por membranas são os mais aplicáveis na geração de água de reúso;
- Apresentar os principais tipos de pré-tratamento das correntes de alimentação, visando reduzir a tendência de deposição de material orgânico e microrganismos presentes em águas residuais;
- Com finalidade de aumentar a eficiência dos processos de OI serão apresentadas as técnicas de limpeza, presentes na literatura, das membranas de osmose inversa;
- Descrever as principais limitações do processo de Osmose Inversa, como a polarização de concentração e as incrustações, bem como, compreender os fenômenos envolvidos nos processos de incrustação (*fouling*) e bioincrustações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos relacionados ao processo de Osmose Inversa (OI) para fim de reúso de água, procurando resumir os fundamentos teóricos e tecnologias existentes registradas na literatura.

3.1. Aspectos Gerais do Tratamento de Água e Efluentes

A água é um recurso necessário a todos os aspectos da vida e ao desenvolvimento das atividades humanas. As suas diversas utilizações resultam em um efluente, seja ele de origem doméstica, hospitalar, industrial, entre outros. Toda e qualquer forma de racionalizar, reduzir, reciclar ou reusar água será da maior relevância à prevalência da vida humana e das atividades associadas ao meio produtivo de bens de consumo e, principalmente, de alimentos (OLIVEIRA, 2009).

No esgoto doméstico, ou efluente sanitário, é comum a presença de microrganismos patogênicos, responsáveis por algumas doenças de veiculação hídrica (PENG, 2004). Os efluentes industriais, além da matéria orgânica, podem carrear substâncias químicas tóxicas ao homem e outros animais. Por isso, o lançamento de efluentes in natura nos recursos hídricos resulta, além de vários problemas sócio-ambientais, resulta em impactos significativos sobre a vida aquática e o meio ambiente como um todo. Deste modo, o efluente precisa ser coletado, tratado e ter um destino adequado. De forma geral, não existe um sistema de tratamento padrão para ser utilizado, assim, vários fatores irão influenciar na escolha das opções tecnológicas, tais como, disponibilidade de área, qualidade desejada para o efluente tratado, da legislação referente ao local, entre outros aspectos (VON SPERLING, 1996).

3.2. Reúso de Água

A água representa insumo fundamental à vida, configurando elemento insubstituível em diversas atividades humanas, além de manter o equilíbrio do meio ambiente. O Brasil possui situação privilegiada em relação à sua disponibilidade hídrica, no entanto, cerca de 70% da água doce do país encontra-se na região amazônica, local pouco habitado. A ideia de abundância serviu durante muito tempo como suporte à cultura do desperdício da água, à sua pouca valorização como recurso e ao adiamento dos investimentos necessários à otimização de seu uso (SETTI *et al.*, 2001).

A combinação entre o crescimento exagerado das demandas localizadas e a degradação da qualidade das águas vem ocasionando problemas de escassez hídrica, consequente dos desordenados processos de urbanização, industrialização e expansão agrícola (SETTI *et al.*, 2001). Esta escassez de reservas superficiais de boa qualidade está levando a busca por mananciais alternativos e a exploração intensiva da água armazenada no subsolo. Além disso, vem-se incentivando a avaliação e implantação de possibilidades de reúso de efluentes tratados como fonte de abastecimento em diversos setores.

As instituições governamentais estão estimulando o uso racional e sustentável da água, principalmente nas indústrias, aonde o interesse pelo seu reúso vem recebendo crescente atenção, uma vez que a água é considerada como fator estratégico para a sua sobrevivência e crescimento (POHLMANN, 2010). Na medida em que a água participa dos processos, incorpora várias substâncias e sofre alterações de características, tornando-se um efluente que deve ser submetido a um processo de tratamento objetivando se adequar aos requisitos de qualidade para aplicações industriais e/ou aos padrões de emissão estabelecidos nas normas (HESPANHOL e MIERZWA, 2005).

O reúso da água favorece a redução da demanda sobre os mananciais, pela possibilidade de substituição da água de qualidade (potável, por exemplo) por outra de qualidade inferior, que seja compatível com o uso específico. Este procedimento conceitua-se como substituição de fontes. Desta forma, grandes volumes de água podem ser poupados, utilizando-se águas originárias de efluentes tratados para o atendimento de demandas cujas finalidades podem prescindir de água potável (MARON JÚNIOR, 2006). O uso do efluente tratado (água de reúso) em diversas atividades significa, além da economia de água potável, economia também de recursos financeiros. Outro aspecto da diminuição da captação de água

dos mananciais é a redução no consumo de energia elétrica necessário para recalque e transporte da água (FELIZATTO, 2001).

A água de reúso pode ser proveniente do próprio efluente ou, até mesmo, de esgoto doméstico. Atualmente, existem empresas que fornecem água de reúso, estas concessionárias tratam os efluentes visando ao reúso e, posteriormente, vendem. Esta opção pode ser considerada por indústrias que não possuem um sistema de tratamento eficaz e/ou não possuem uma outorga de água suficiente para suprir seus processos de produção.

Para a implementação da prática de reúso é preciso ter consciência de que esta não substitui a necessidade da água total de uma planta industrial, pois existem limitações de ordem técnica, operacional, econômica e ambiental que restringem a sua utilização. Portanto, é necessária uma avaliação do potencial de reúso, com base nas características da água disponível para a captação, do efluente gerado e da água para as aplicações do reúso, além dos padrões de emissão de efluentes bem como de um estudo econômico (MARON JÚNIOR, 2006).

Em 2000, a prática de reúso já era bastante utilizada em alguns lugares do mundo, porém no Brasil o reúso de águas ainda era uma prática não muito difundida, havendo necessidade de que pesquisas fossem feitas de modo a determinar as melhores formas de uso das águas residuárias tratadas e os critérios e cuidados a serem observados (MOTA, 2000).

Em Dezembro de 2010, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos aprovou a Resolução nº 121, que estabelece diretrizes e critérios para a prática de reúso direto não potável de água na modalidade agrícola e florestal (definida pela Resolução 54 de 2005). Esta é a primeira norma brasileira específica sobre reúso não potável para irrigação e seus padrões limites são os valores de prevenção que constam da legislação pertinente, estabelecendo assim, indiretamente, padrões limites de qualidade para o reúso da água (RIBEIRO, 2012).

Em Dezembro de 2011, com a aprovação da primeira revisão do Plano Nacional de Recursos Hídricos, orientando as políticas públicas relacionadas aos recursos hídricos para o período 2012-2015, incentivando ainda mais a prática do reúso no Brasil. De acordo com Ribeiro (2012) o Plano Nacional de Recursos Hídricos estabelece a:

- Ampliação da oferta, gestão da oferta, da racionalização e do reúso de água;
- Articulação junto ao CONAMA da elaboração de resoluções sobre reúso;
- Elaboração de Política de Reúso da Água e aproveitamento de água pluvial;
- Elaboração de estratégias para definição das diretrizes para o reúso de água;

- Ampliar os conhecimentos e propor incentivos para a elevação da eficiência de uso e reúso da água.

A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reúso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital e de operação e manutenção associados. Para que a água possa ser reutilizada, ela deve satisfazer os critérios recomendados ou os padrões que tenham sido fixados para o determinado uso e, para isso, é necessário conhecer as características físicas, químicas e biológicas das águas residuárias. As possibilidades e formas potenciais de reúso também dependem das características, das condições e fatores locais, tais como: descrição política, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e fatores econômicos, sociais e culturais (FERNANDES, 2004).

3.2.1. Tipos de Reúso

Ao longo do tempo, surgiu uma série de classificações para o reúso da água baseadas em diversos aspectos, tais como a maneira como o reúso ocorre, o grau de planejamento e a consciência da prática, e a finalidade para a qual este se destina.

RODRIGUES (2005) descreve a classificação para o reúso, realizada pela Organização Mundial da Saúde em 1970, enfocando a forma como ele é realizado, ou seja, considerando se há ou não o descarte das águas nos corpos hídricos, antes do próximo uso. A classificação baseia-se em reúso indireto ou direto.

- Reúso indireto: ocorre quando a água utilizada é descartada nos corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, sendo então diluída, e depois captada para um novo uso, a jusante, conforme ilustrado na Figura 2.

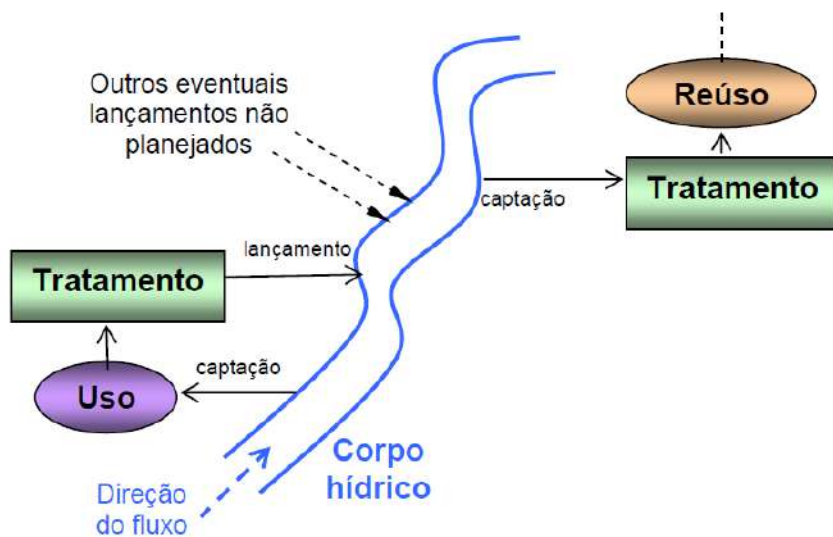


Figura 2 - Reúso indireto não planejado da água.

Fonte: (RODRIGUES, 2005)

- Reúso direto: corresponde ao uso planejado da água de reúso, que é conduzida do local de produção ao ponto de utilização, sem lançamento ou diluição prévia em corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, conforme Figura 3.

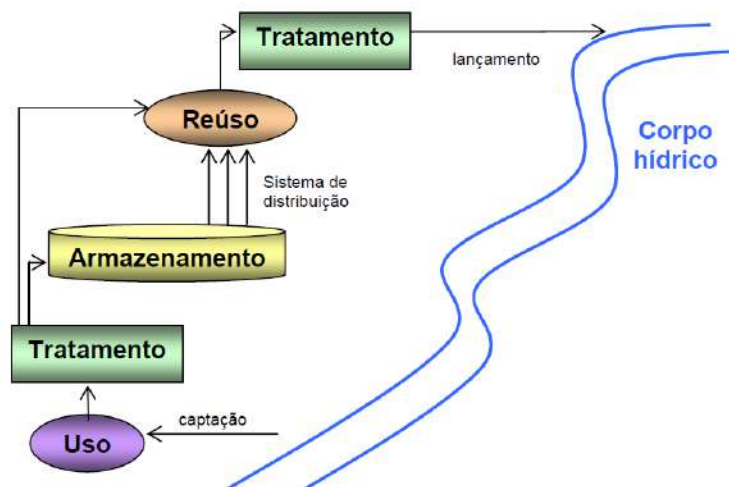


Figura 3 - Reúso direto planejado da água.

Fonte: (RODRIGUES, 2005)

Tomando como base esta definição, todo e qualquer uso feito das águas superficiais ou subterrâneas, após o primeiro, pode ser considerado com reúso indireto.

RODRIGUES (2005) descreve também a classificação do reúso de acordo com a intenção em realizá-lo, em reúso intencional e não intencional:

- Reúso intencional ou planejado: ocorre quando há o conhecimento de que o reúso está sendo realizado, e com isso, todos os cuidados necessários para a sua prática são previstos.
- Reúso não intencional, não planejado ou inconsciente: normalmente ocorre quando há reúso indireto, e aqueles que fazem uso das águas a jusante dos lançamentos de efluentes, não tem consciência desta ocorrência.

A importância do conhecimento deste tipo de reúso é a determinação das condições de proteção à saúde e ao meio ambiente, normalmente já estabelecidas pelas companhias de abastecimento e pela legislação do Ministério da Saúde, mas ainda deficientes para os pequenos usuários que contam com sistemas de captação individualizados.

Mancuso e Santos (2003) propõem que a definição de qualidade seja baseada na adequação ao uso: se as águas estão adequadas ou não a determinados usos. Eles classificam o reúso de água após tratamento em duas grandes categorias: potável e não potável, conforme apresentado na Tabela 1. Devido a sua praticidade e facilidade, essa classificação foi adotada pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES).

Tabela 1- Classificação do reúso de água
Fonte: (MANCUSO & SANTOS, 2003)

Reúso Potável	Direto Indireto
Reúso Não Potável	Para fins agrícolas Para fins industriais Para fins recreacionais Para fins domésticos Para manutenção de vazões de cursos de água Para aquicultura

Dentro da classificação do reúso potável existe o direto quando a água recuperada, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizada no sistema de água potável. O reúso potável indireto corresponde ao caso em que a água tratada é disposta na coleção de águas superficiais ou subterrâneas para a diluição, purificação natural e subsequente captação,

tratamento e finalmente ser utilizada como água potável. O reúso potável é uma prática proibida no Brasil de acordo com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). Quanto ao reúso não potável, este possui um potencial maior de aplicação devido a facilidade de execução, por não exigir níveis elevados de tratamento, se tornando o processo mais viável técnica e economicamente. O reúso não potável possui inúmeras aplicações, conforme ilustra a Tabela 1 (FERNANDES, 2004).

Na esfera federal, em 2006 foi publicada a resolução nº 54 do Ministério do Meio Ambiente (MMA), que estabelece modalidade, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água. As modalidades de reúso estão abordadas no Art. 3º abrangendo, segundo Pohlmann (2010):

- Reúso para fins urbanos: utilização de água de reúso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;
- Reúso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reúso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas;
- Reúso para fins ambientais: utilização de água de reúso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;
- Reúso para fins industriais: utilização de água de reúso em processos, atividades e operações industriais;
- Reúso na aquíicultura: utilização de água de reúso para criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

Segundo Pohlmann (2010) os critérios gerais norteadores de um programa de reúso quanto à qualidade da água produzida: o reúso não deve resultar em riscos sanitários à população, causar nenhum tipo de objeção por parte dos usuários e acarretar prejuízos ao meio ambiente; a fonte da água para reúso deve ser quantitativa e qualitativamente segura; e a qualidade da água deve atender às exigências relativas aos usos a que ela se destina.

3.3. Demandas por Água de Reúso em Indústrias

Devido ao panorama atual de preocupação com a futura escassez de água, se torna imprescindível avaliar a questão do uso sustentável da água, visto que indústrias são as grandes consumidoras de água e consequentemente geram grandes quantidades de efluentes líquidos, sendo alguns de difícil tratamento (RIBEIRO, 2012).

As principais atividades responsáveis pelo consumo de água de reúso em indústrias são representados pela Figura 4.

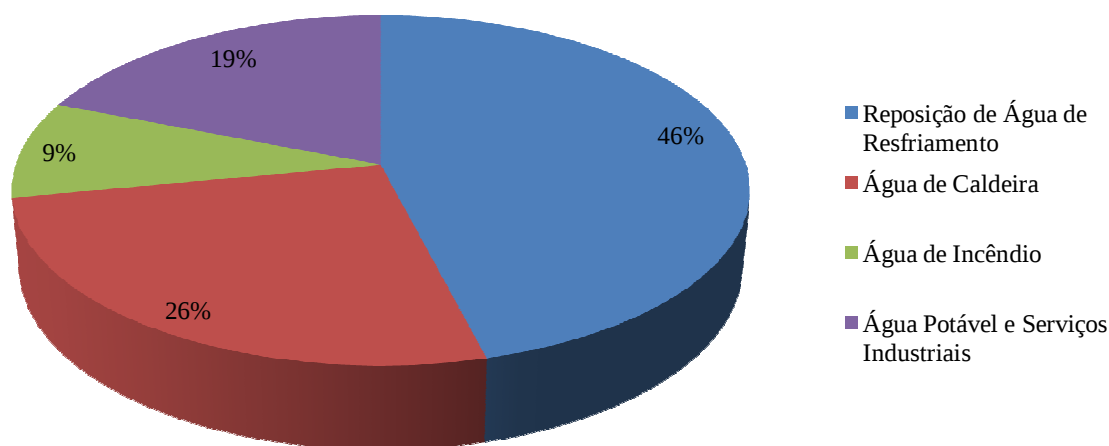


Figura 4 - Distribuição do consumo de água em uma indústria.

Fonte: (RIBEIRO, 2012)

A operação de maior consumo de água em áreas industriais é a água de reposição de torres de resfriamento. Sua principal função é absorver calor de equipamentos e processos industriais. O tratamento da água de resfriamento pode ser feito com o emprego de diversas técnicas e métodos, sejam eles químicos, físicos ou uma combinação de ambos. A escolha do melhor método deve se basear na sua eficiência e, evidentemente, no seu custo fixo e operacional. Deve-se, também, levar em consideração os efeitos ambientais e respectiva legislação de controle (TROVATI, 2004). Fundamentalmente, os objetivos do tratamento da água de resfriamento são:

- Evitar a formação de incrustações

- Minimizar os processos corrosivos
- Controlar o desenvolvimento microbiológico

Muitas vezes, a solução completa ou eliminação destes problemas torna-se tecnicamente difícil ou inviável do ponto de vista financeiro. Assim, o tratamento pode ter por objetivo minimizar as consequências do problema, possibilitando a convivência com o mesmo e otimizando a relação custo/ benefício do processo (TROVATI, 2004).

A operação segura e eficiente de uma caldeira é extremamente dependente da qualidade da água disponível para alimentação da mesma. De nada adianta a instalação de um equipamento tecnológico, com todos os acessórios e periféricos disponíveis e totalmente automatizados se não é levada em consideração a qualidade da água e o tratamento químico aplicado (TROVATI, 2004).

A água tem uma tendência a dissolver uma série de substâncias, tais como sais, óxidos e/ou hidróxidos, diversos materiais e inclusive gases, motivo pelo qual nunca é encontrada pura na natureza. Além das espécies dissolvidas, pode apresentar material em suspensão, tais como argila, material orgânico, óleos, etc. A presença de todas estas impurezas muitas vezes causa problemas no uso da água para geração de vapor, podendo formar incrustações e/ ou acelerar os processos corrosivos. Considera-se ideal para geração de vapor uma água com as seguintes características (TROVATI, 2004):

- Menor quantidade possível de sais e óxidos dissolvidos
- Ausência de oxigênio e outros gases dissolvidos
- Isenta de materiais em suspensão
- Ausência de materiais orgânicos
- Temperatura elevada
- pH adequado (faixa alcalina)

A alimentação de água com boa qualidade elimina, antecipadamente, grande parte dos problemas que normalmente ocorrem em geradores de vapor. Posteriormente, fica a cargo do tratamento químico interno a manutenção da qualidade da água no interior da caldeira (TROVATI, 2004).

Os padrões recomendados para água de resfriamento e caldeiras estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões recomendados para água de resfriamento e caldeiras.

Fonte: (TROVATI, 2004)

Parâmetro*	Água de Resfriamento	Geração de Vapor		
		Caldeira de Baixa Pressão (< 10 bar)	Caldeira de Média Pressão (10 a 50 bar)	Caldeira de Alta Pressão (> 50 bar)
Cloretos	500	+	+	+
Sólidos Dissolvidos Totais	500	700	500	200
Dureza	650	350	1,0	0,07
Alcalinidade	350	350	100	40
PH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0
DQO	75	5,0	5,0	1,0
Sólidos Suspensos Totais	100	10	5	0,5
Turbidez	50	--x--	--x--	--x--
DBO	25	--x--	--x--	--x--
Compostos Orgânicos++	1,0	1,0	1,0	0,5
Nitrogênio Amoniacal	1,0	0,1	0,1	0,1
Fosfato	4,0	--x--	--x--	--x--
Silica	50	30	10	0,7
Alumínio	0,1	5,0	0,1	0,01
Cálcio	50	+	0,4	0,01
Magnésio	0,5	+	0,25	0,01
Bicarbonato	24	170	120	48
Sulfato	200	+	+	+
Cobre	--x--	0,5	0,05	0,05
Zinco	--x--	+	0,01	0,01
Substâncias Extraídas em Tetracloreto de Carbono	--x--	1	1	0,5
Sulfeto de Hidrogênio	--x--	+	+	+
Oxigênio Dissolvido	--x--	2,5	0,007	0,0007

*Limites recomendados em mg/L, exceto para pH e Turbidez que são expressos em unidades e UT, respectivamente.

+ Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites.

++ Substâncias ativas ao azul de metileno.

Assim a principal aplicação da água de reúso em indústria seria substituir, se dentro dos parâmetros, a água de resfriamento e de caldeiras, diminuindo assim o consumo de água nas indústrias.

Outros usos menos nobres para a água de reúso seria para jardinagens e lavagens de pátios. Dependendo da qualidade requerida pelo processo a água de reúso também poderia ser utilizada em alguns processos, conforme Figura 5.

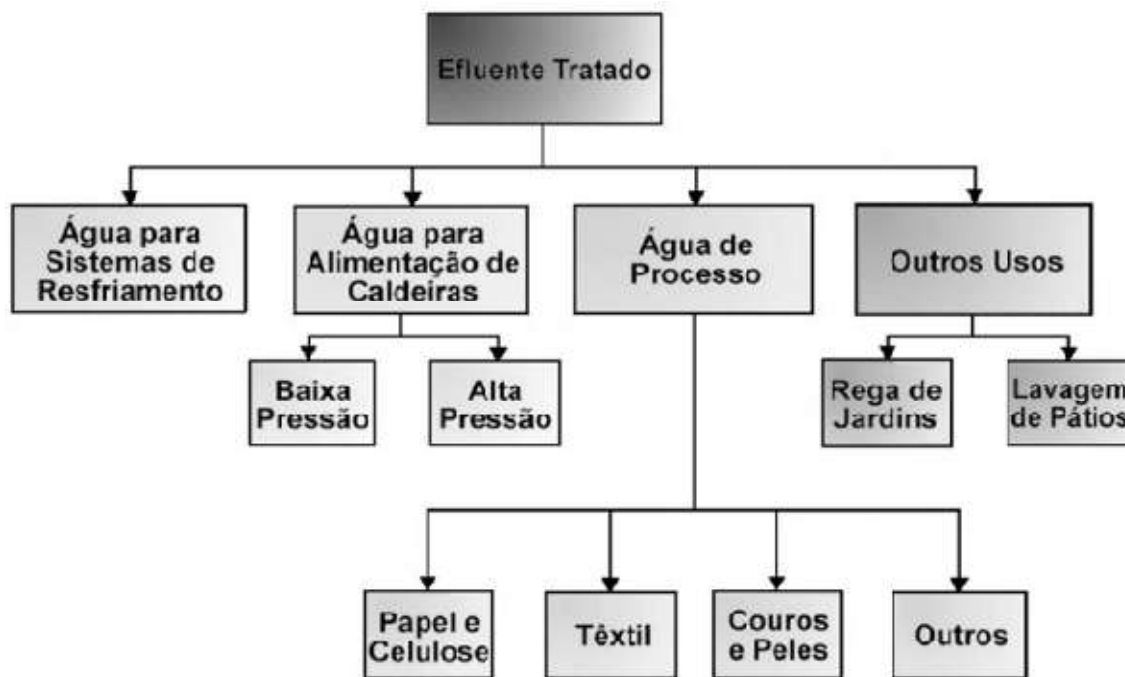


Figura 5- Aplicação de água de reúso em indústrias.

Fonte: (TROVATI, 2004)

3.4. Processos Utilizados Visando ao Reúso de Efluentes

A escolha dos processos de tratamento de efluentes é de fundamental importância para o sucesso do empreendimento. Assim esta etapa deve ser bastante criteriosa e fundamentada na caracterização adequada do efluente a ser tratado, no conhecimento das técnicas de tratamento existentes e nas necessidades e requisitos de qualidade da aplicação do reúso proposto, sem esquecer da estimativa de custos (METCALF & EDDY, 2003)

A qualidade da água é definida em função de características físicas, químicas, microbiológicas e radioativas. O grau de qualidade exigido é significativamente dependente do tipo de aplicação (SAUTCHUK, 2004).

Os tipos de tratamentos mais empregados, quando se tem como principal objetivo o reúso, são: adsorção em carvão ativado, oxidação com ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, coagulação/floculação, separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração,

nanofiltração e osmose inversa), troca iônica, destilação e precipitação (MIERZWA & HESPANHOL, 2005; METCALF & EDDY, 2003; MANCUSO & DOS SANTOS, 2003).

A escolha de uma ou a combinação entre duas ou mais técnicas sempre dependerá do potencial de cada tecnologia envolvida na redução do contaminante de interesse e da qualidade da água de reúso que se necessita (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

O estabelecimento de padrões de qualidade de águas industriais deve levar em consideração aspectos inerentes à proteção do produto fabricado, como contaminações químicas e biológicas, manchas, corrosão, fatores ligados a proteção dos equipamentos industriais, bem como fatores voltados à eficiência dos processos, tais como formação de incrustações, depósitos, espumas, etc. (FRANCO, 2007; SILVA FILHO, 2009).

Para obtenção de água de reúso, provinda de efluente doméstico ou industrial, são necessários processos de tratamento específicos para cada composição de efluente. Dependendo das características dos efluentes e da eficiência de remoção dos poluentes, os tratamentos podem ser classificados em, segundo Von Sperling (1996):

- Preliminar – objetiva principalmente a remoção de sólidos grosseiros e de areia, com granulometria superior a 0,25 mm. Constituído unicamente por processos físicos. Nesta etapa, é feita a remoção dos materiais em suspensão, através da utilização de grelhas e de crivos grossos (gradeamento), e a separação da água residual das areias a partir da utilização de canais de areia (desarenação).
- Primário – utilizam processos físico-químicos para remoção de sólidos em suspensão, assim como parte da matérias inorgânica e orgânica, empregando decantadores, filtros, centrífugas, flotadores e precipitação química.
- Secundário - etapa na qual ocorre a remoção da matéria orgânica, ou seja, remoção de sólidos dissolvidos, como carboidratos, proteínas e lipídios, além de sólidos suspensos finos, por meio de reações bioquímicas. Os processos podem ser aeróbicos ou anaeróbicos.
 - a. Processos Aeróbicos – utilizam bactérias aeróbias, ou seja, necessitam de constante fornecimento de oxigênio dissolvido. As técnicas mais utilizadas são as lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados, biodiscos e filtros biológicos.
 - b. Processos Anaeróbicos – utilizam bactérias anaeróbias e aeróbias facultativas, não necessitando assim constante fornecimento de oxigênio, diminuindo os custos do processo. As técnicas mais usuais são os biodigestores de lodo, lagoas anaeróbias, fossas sépticas, reatores de fluxo ascendente (UASB).

- Terciário - empregado com a finalidade de se conseguir remoções adicionais de poluentes em águas residuárias, antes de sua descarga no corpo receptor e/ ou para recirculação em sistema fechado. Essa operação é também chamada de “polimento”. Nesta etapa há remoção de matéria orgânica recalcitrante e de nutrientes – como nitrogênio, fósforo e sódio, assim como bactérias patogênicas.

Na maioria dos casos, o tratamento secundário promove adequada remoção de sólidos suspensos e DBO, ou seja, matéria orgânica biodegradável. O tratamento terciário se faz necessário para que o efluente possa ser reusado ou reciclado, direta ou indiretamente, na planta industrial. Esta prática aumenta a disponibilidade de água para suprimento industrial ou doméstico, diminui custos relacionados à compra de água, que nos últimos anos tem crescido exponencialmente, além de que alguns corpos d’água não são capazes de tolerar as cargas de poluentes do tratamento secundário (MACHADO, 2005).

3.5. Processos de Separação por Membranas (PSM)

A partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, absorção, cristalização, troca iônica, centrifugação, filtração, extração por solvente e outros, surgiu uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgiam como uma tentativa de copiar as características das membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade (HABERT *et al*, 2006). Em um sentido amplo uma membrana sintética é uma interface que separa duas fases e restringe o transporte de espécies químicas de maneira específica.

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas as mais variadas. Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, porém o custo é mais elevado do que as poliméricas (HABERT *et al*, 2006).

Dependendo das aplicações a que se destinam as membranas apresentam distintas morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes

categorias: densas ou porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que irão definir a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT *et al*, 2006). A Figura 6 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

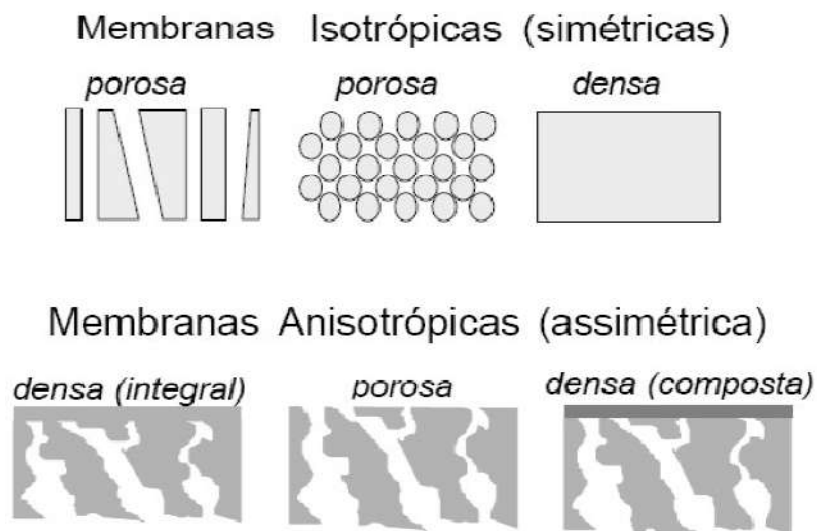


Figura 6 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia das membranas sintéticas.

Fonte: (HABERT *et al*, 2006)

Tanto as membranas densas como as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características ao longo da espessura da membrana. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\sim 1 \mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Esta configuração é interessante, pois há uma separação dos componentes devido à interação com a parte densa e a função da parte porosa é diminuir a perda de carga, facilitando assim o transporte pela membrana. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral, caso mais de um material seja utilizado no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (HABERT *et al*, 2006; WINSTON, 1992).

Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como a permeabilidade a gases e a líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (HABERT *et al*, 2006; WINSTON, 1992).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessário que exista uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de separação

com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou gradiente potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana também define os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT *et al* 2006; WINSTON, 1992). Na Figura 7 podem ser visualizados os transportes de espécies em membranas porosas e densas.

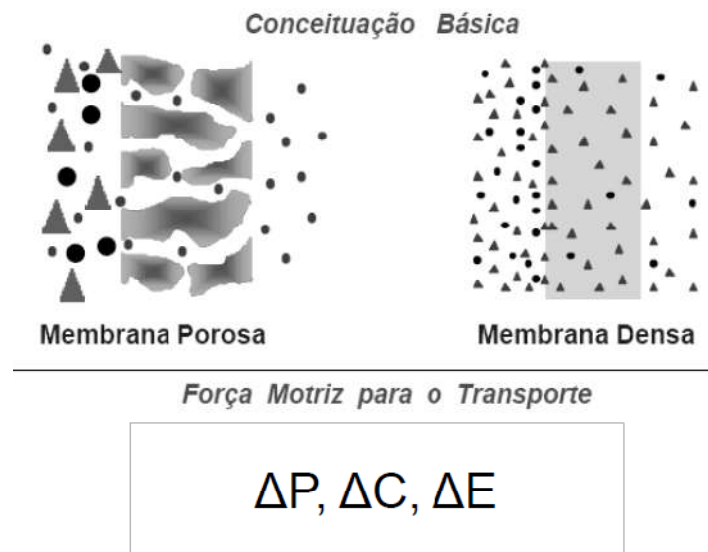


Figura 7 - Força motriz e transporte em membranas porosas e densas.

Fonte: (HABERT *et al*, 2006)

Em casos de processos que empregam membranas densas a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies como o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética), como é o caso da Osmose Inversa (OI). O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz empregada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (HABERT *et al*, 2006; NOBLE *et al*, 1995).

Há uma grande discussão na literatura à respeito das membranas de OI, alguns autores dizem que as membranas são totalmente densas e o transporte pela membrana é feito por

difusão, porém outros mencionam que estas membranas são formadas por poros com dimensões bem pequenas, onde os átomos serão separados por diferença de tamanho.

Os processos de separação por membranas podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: o fluxo permeado, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana; a capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diversas formas. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_0) e sua concentração no permeado (C_p) (BAKER *et al*, 2004), conforme Figura 8.

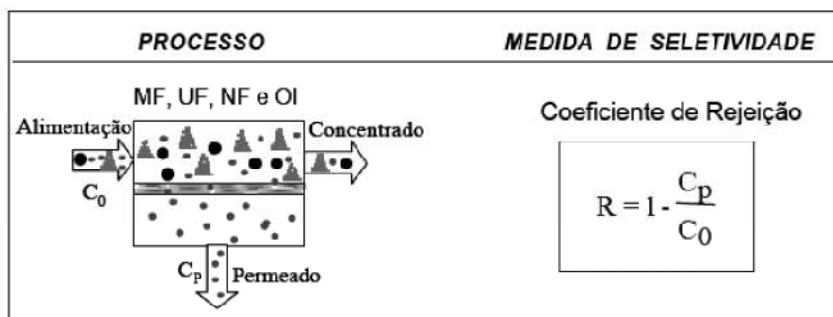


Figura 8 - Coeficiente de Rejeição.

Fonte: (HABERT *et al*, 2006)

Assim quando $R=0$ a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R=1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz rejeitá-la completamente (HABERT *et al*, 2006).

A Tabela 3 apresenta os diferentes processos de separação por membranas comerciais e suas principais características, a força motriz e exemplos típicos de aplicação.

Tabela 3 - Processos de Separação por Membranas comerciais.Fonte: (HABERT *et al*, 2006)

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO DE AÇÃO	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	Gradiente de pressão 0.1 – 1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0.1 – 10 µm	- Clarificação de vinho e cerveja - Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Gradiente de pressão 0.5 – 5 bar	Exclusão	Colóides, macromoléculas PM > 5000	- Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Gradiente de pressão 1.5 – 40 bar	Exclusão /Difusão	Moléculas de peso molecular médio 500 < PM < 2000	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Osmose Inversa (OI)	Gradiente de pressão 20 – 100 bar	Difusão	Todo material solúvel ou em suspensão	- Dessalinação de águas - Concentração de sumos - Desmineralização da água
Díálise (D)	Gradiente de concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise-Rim artificial - Separação de sais
Eletrodíálise (ED)	Gradiente de potencial eléctrico	Migração num campo eléctrico	Macromoléculas e compostos iónicos	- Concentração de soluções salinas
Permeação de gases (PG)	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade / Difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H ₂ - Separação CO ₂ /CH ₄ - Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Gradiente de concentração	Solubilidade / Difusão	Líquidos menos permeáveis	- Desidratação de álcoois - Remoção compostos voláteis - Separação misturas azeotrópicas

Os processos de separação por membranas quando comparados aos processos clássicos de separação possuem uma série de vantagens, atingindo assim o *status* de processos comerciais. As vantagens são:

- Economia de Energia, em sua grande maioria os PSM ocorrem sem mudança de fase, assim são processos energeticamente favoráveis.

- Seletividade, em algumas aplicações se apresentam como a única alternativa técnica de separação.
- Separação de Compostos Termolábeis, os PSM são operados normalmente em temperatura ambiente, podendo assim ser aplicados na separação de misturas envolvendo substâncias termossensíveis.
- Simplicidade de Operação e Escalonamento, os processos são simples do ponto de vista operacional e em termos de *scale up*.

Porém na prática, hoje, processos combinados, envolvendo processos clássicos e PSM, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente, têm se mostrado mais vantajoso do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente (HABERT *et al*, 2006).

3.6. Fundamentos da Osmose Inversa

Os processos de separação por membranas que utilizam gradiente de pressão como força motriz são classificados de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas, assim quanto menor o tamanho destas espécies, menor deve ser o tamanho de poro da membrana e, conseqüentemente, maior deve ser a diferença de pressão aplicada (BORGES *et al.*, 1997). No caso das membranas de osmose inversa (OI) considera-se que a separação ocorre através de um mecanismo de sorção-difusão, ou seja, a membrana não apresenta poro e escoamento convectivo. Neste processo o fluxo do solvente é proporcional ao gradiente de pressão, pois a pressão é o principal parâmetro que influencia no seu potencial químico (OLIVEIRA, 2007). Na Figura 9 pode-se visualizar a classificação dos processos de separação por membranas.

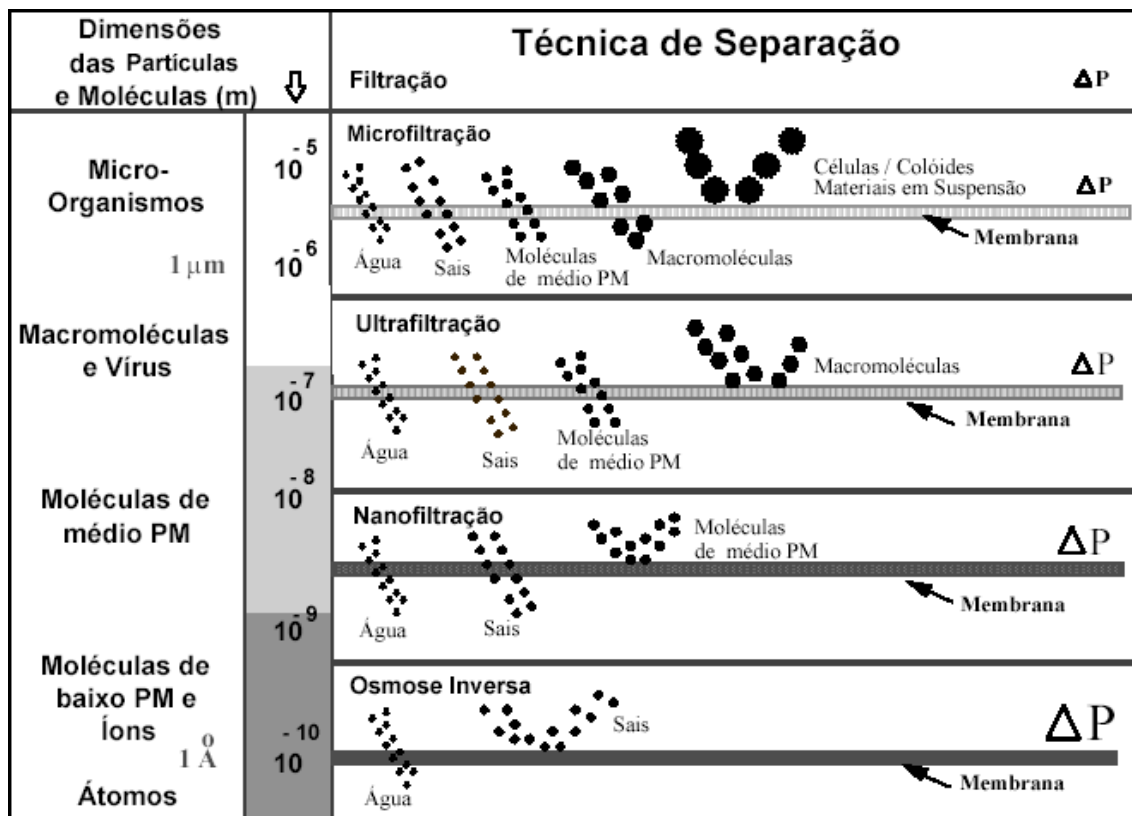


Figura 9- Separação entre processos de acordo com o tamanho dos poros.

Fonte: (HABERT *et al.*, 2006)

A osmose inversa (OI) é um processo de separação por membranas, empregado quando se deseja separar solutos de baixa massa, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas de solventes. Por este motivo, as membranas de OI devem ser mais fechadas, ou seja, com poros menores apresentando, assim, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, necessita de maiores pressões de operação para obter um fluxo de permeado significativo. A nomenclatura “osmose inversa” se deve ao fato que neste tipo de processo o fluxo de permeado ocorre no sentido oposto ao sentido do fluxo osmótico normal (CARVALHO *et al.*, 2001).

Quando duas soluções de distintas concentrações são separadas por uma membrana permeável ao solvente e impermeável para o soluto ocorre o fenômeno da osmose. Haverá um fluxo de solvente no sentido do solvente puro para a solução, ou da solução diluída para a solução concentrada, conforme Figura 10a. Isto ocorre devido a presença do soluto diminuir o potencial químico do solvente na solução, provocando um gradiente de potencial químico entre os dois lados da membrana (HABERT *et al.*, 2006).

O fluxo de solvente continuará até que o equilíbrio seja estabelecido, porém em se tratando de solvente puro, este equilíbrio jamais poderá ser atingido por igualdade de concentração, uma vez que a membrana é impermeável ao soluto. No entanto, à medida que o solvente passa para a solução aumenta a pressão no lado da solução, desta forma pode-se chegar a uma situação onde a queda de potencial químico do solvente devido à presença do soluto é equivalente ao aumento de potencial químico devido ao aumento da pressão do sistema. Quando este fato acontecer não haverá mais força motriz e então se pode considerar que foi atingido o equilíbrio osmótico. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é definido como sendo a diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$), conforme Figura 10b. Aplicando pelo lado da solução mais concentrada uma diferença de pressão entre as duas soluções, maior que a diferença de pressão osmótica, ou seja, $\Delta P > \Delta\pi$, o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente na solução mais diluída. Assim a consequência será a inversão do sentido do fluxo osmótico, ou seja, o solvente escoará da solução mais concentrada para a menos concentrada (HABERT *et al.*, 2006), conforme Figura 10c.

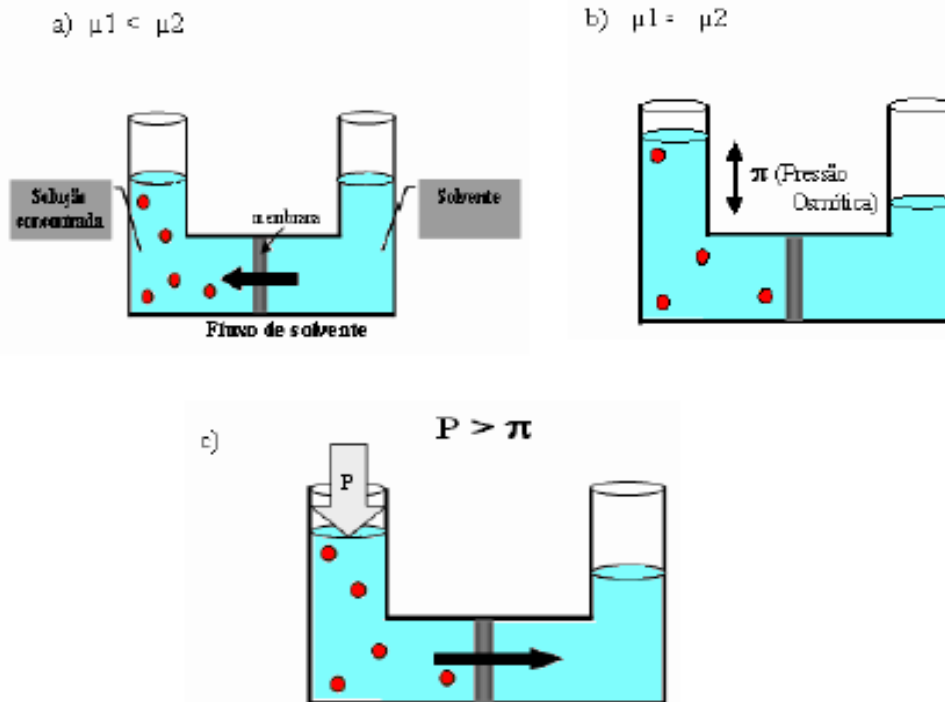


Figura 10 - Representação do fluxo osmótico (a), do equilíbrio osmótico (b) e da osmose inversa (c).

Fonte: (HABERT *et al.*, 2006)

Os processos de OI para remoção de íons dissolvidos podem ser classificados em três tipos: OI de alta pressão (56 a 105 bar), OI de baixa pressão (14 a 42 bar) e nanofiltração ou OI aberta (3 a 14 bar) (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992). A OI de alta pressão é bastante utilizada quando se requer altas purezas, ou seja, altas rejeições a solutos inorgânicos, enquanto a OI de baixa pressão quando se desejam rejeições moderadas a orgânicos de baixa massa molar (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992). No caso da água do mar, por exemplo, a pressão osmótica está em torno de 25 bar e para produzir água potável, usualmente, emprega-se pressões de operação que chegam a 40 bar (BHATTACHARYYA e WILLIAMS, 1992).

A osmose inversa vem se tornando uma tecnologia bastante atraente no setor industrial e de tratamento de água, cuja principal aplicação é a remoção de contaminantes indesejáveis.

Uma alternativa ao processo de OI é a eletrodialise reversa, que utiliza como força motriz um gradiente de potencial elétrico. Por este motivo só pode ser utilizada nos casos em que pelo menos uma das espécies apresente carga elétrica. A Eletrodialise Reversa é um processo de separação eletroquímico, formado por membranas seletivas catiônicas e aniônicas, locadas entre os eletrodos, potencializados por corrente contínua. Os íons são transportados através de membranas iônicas, de uma solução a outra, sob a forma de separação dos cátions e dos ânions atraídos pelos eletrodos: catodo e anodo.

Outra alternativa é o processo de troca iônica, processo onde ocorre a transferência de íons, específicos, desde uma solução aquosa pouco concentrada para outra mais concentrada, por meio de sítios ativos de uma resina. O processo utiliza como base o fenômeno de uma resina ser capaz de trocar seus íons fracamente ligados por outros, provindos da solução aquosa, quando a resina e a solução aquosa são postas em contato.

Na Tabela 4 são apresentadas inúmeras aplicações atuais e outras em potencial dos processos de osmose inversa (OI). Sua principal aplicação é na dessalinização de águas salobras e marinhas, para uso em navios, plataformas de petróleo, etc. Este processo é aplicado também em grande escala na obtenção de água ultrapura para ser utilizada em indústrias farmacêuticas, alimentícias, eletrônicas, etc. (CARVALHO, 2003)

Tabela 4 - Principais Aplicações da Osmose Inversa.

Fonte: (CARVALHO, 2003)

ATIVIDADE	APLICAÇÃO
Produção de água	Dessalinização de água do mar e água salobra, desmineralização de água para caldeira, água ultrapura, pré-tratamento de água industrial, etc.
Indústria de alimentos	Concentração e clarificação de sucos de frutas, recuperação de aromas, fragrâncias, pectinas e proteínas, concentração de leite e soro de queijo recuperação de produtos e insumos, etc.
Indústria farmacêutica e médica de uso laboratorial	Recuperação de produtos da fermentação, estudos bioquímicos e genéticos, fabricação de medicamentos, análises químicas, preparação de meios para cultivo de tecidos, produção de água pura esterilizada, biorreator a membrana, etc.
Indústria de biotecnologia	Separação, concentração e produção de aminoácidos, recuperação de enzimas, produção de antibióticos, etc.
Tratamento de efluentes oleosos	Tratamento de águas residuais: da indústria petroquímica, do processamento de petróleo, do processamento de gorduras vegetais e animais emulsificadas
Indústria do açúcar	Pré-concentração do caldo de cana limpo e descoloração do açúcar.
Indústria automobilística	Reúso de água e recuperação de produtos químicos.
Tratamento de esgoto	Desnitrificação, desfosforização e dessalinização de esgotos para recuperação e reciclo.
Indústria de couro	Tratamento de efluentes aquosos.
Indústria de papel e celulose	Recuperação de lignina.
Indústria eletrônica	Produção de água ultrapura para a fabricação de condutores e para lavagem de microcircuitos.
Indústria nuclear	Despejos de águas radioativas.

A osmose inversa pode ser avaliada em termos de rejeição, fluxo permeado e recuperação de água. A caracterização das membranas quanto ao fluxo permeado é dada através da relação seguinte (MULDER, 1987).

$$J = L_p(\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

Onde, J é o fluxo permeado, L_p é a permeabilidade hidráulica, Δp é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana. O fluxo de permeado representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana. Já a constante de proporcionalidade é a permeabilidade da membrana ao solvente ou a solução e depende das características tanto da

membrana (porosidade, raio do poro, tortuosidade e espessura), como do fluido que permeia a membrana (viscosidade) (HABERT, 2006)

Já a seletividade da membrana de OI é avaliada através da rejeição ao soluto R (%) apresentada na Equação 2, dado pela relação a seguir.

$$R(\%) = \left[\frac{C_o - C_p}{C_o} \right] \times 100 \quad (2)$$

Onde, C_o e C_p são as concentrações de soluto na alimentação e no permeado, respectivamente. O coeficiente de rejeição é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação e a sua concentração no permeado.

A recuperação é definida como sendo a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expressa em termos de porcentagem, conforme Equação 3. Este conceito é utilizado para descrever a eficiência de operação de um sistema e está relacionado ao potencial de formação de incrustações (MUDLER, 1987).

$$Recuperação(\%) = \frac{Q_p}{Q_a} \times 100 \quad (3)$$

Onde Q_p é a vazão de permeado e Q_a é a vazão na alimentação.

Quanto mais alta a recuperação, mais alta será a concentração dos solutos rejeitados pela membrana na corrente do concentrado, aumentando assim o potencial para a formação de incrustações. Quando não existem meios para se modificar a solubilidade dos sais, como a presença de anti-incrustantes ou ainda adição de ácidos, haverá um limite de recuperação para a planta de OI. As pequenas unidades de OI trabalham com uma recuperação de 30% ou ainda menor. Porém as plantas mais modernas usadas para dessalinização de água do mar têm sido projetadas para trabalharem com uma recuperação mais alta que 50%, enquanto as utilizadas para águas salobras podem operar com valores de recuperação na faixa de 50 a 80% (BYRNE, 2002).

O transporte seletivo ocasionado pela membrana leva a um aumento da concentração de soluto rejeitados próximo a superfície da membrana, gerando assim, um gradiente de concentração, que atua para que haja a difusão desses solutos de volta para o seio da alimentação. Esse fenômeno é denominado de polarização de concentração.

3.7. Tipos de Módulos das Unidades de Osmose Inversa

As membranas são utilizadas em diversas configurações, esquematizadas na Figura 11: tipo planar, tubular, fibra ocas e em espiral. As membranas planares formam uma configuração do tipo “*plate and frame*”, isto é, são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. Apresentam uma densidade de empacotamento (área superficial de membrana por volume de módulo, A/V) baixa que pode variar entre 100 a 400 m²/m³ (MULDER, 1991).

A configuração tubular é constituída por tubos de material polimérico ou cerâmico, cujo diâmetro normalmente é superior a 10 mm, inseridos dentro de módulos de geometria cilíndrica. A relação A/V do módulo também é considerada baixa, sendo sempre menor que 300 m²/m³ (MULDER, 1991).

As fibras ocas são usadas na forma de cartuchos contendo centenas de fibras de pequeno diâmetro (interno) que variam entre 100 a 500 µm. A grande vantagem desta configuração é a elevada densidade de empacotamento, A/V, que pode atingir valores da ordem dos 30 000 m²/m³. São bastante utilizados em MF e UF (MULDER, 1991).

A configuração em espiral é uma das mais comuns nas indústrias que operam com processos de separação por membranas, principalmente MF, UF e OI. É constituída por membranas planares, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado. A relação A/V varia entre 300 a 1000 m²/m³ (MULDER, 1991).

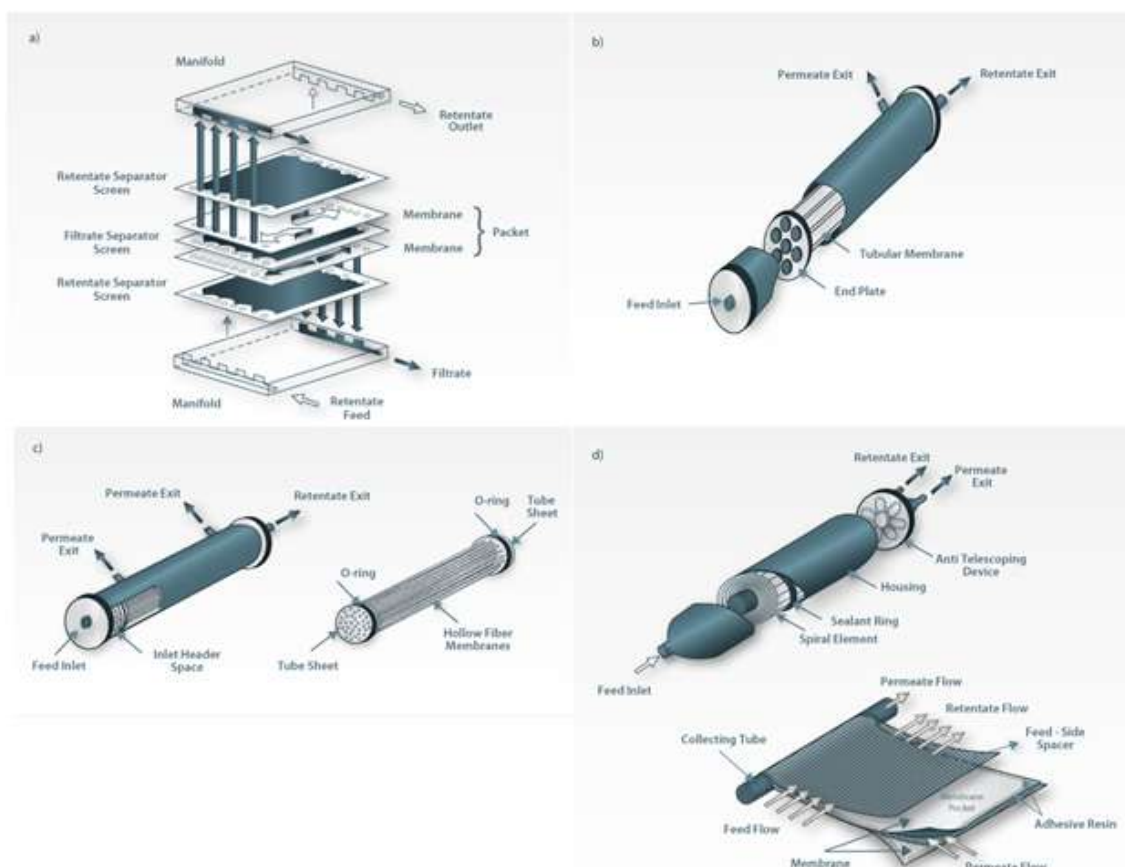


Figura 11 - (a) Módulo de membrana planar. (b) Módulo de membrana tubular. (c) Módulo de membranas fibras ocas. (d) Módulo de membrana espiral.

Fonte: (MULDER, 1991)

A Tabela 5 lista as principais diferenças entre os módulos apresentados. Deve-se utilizar um módulo onde seu custo seja relativamente baixo, baixa incrustação, de fácil limpeza e alta relação A/V (MULDER, 1991).

Tabela 5- Características dos módulos de membranas.

Fonte: (MULDER, 1991)

Parâmetro	Tipo de configuração			
	Tubular	Planar	Espiral	Fibras ocas
A/V (m^2/m^3)	Baixo	→		Muito elevado
Investimento	Elevado	←		Baixo
“Fouling”	Baixo	→		Muito alto
Limpeza	Fácil	→		Muito difícil
Vazão	Muito elevado	←		Muito baixo
Custos operação	Altos	←		Baixos

4. LIMITAÇÕES PARA OS PROCESSOS DE OSMOSE INVERSA

No capítulo 4 estão descritas as principais limitações do processo de OI, como a polarização de concentração e as incrustações. Além disso, serão apresentados os principais efeitos adversos das incrustações nas membranas.

4.1. Polarização de Concentração

No decorrer dos processos de separação por membranas, devido a alta seletividade das mesmas, ocorre uma concentração de solutos com menor permeabilidade na interface membrana/solução. Este acúmulo faz com que ocorra a formação de uma camada de polarização. Este efeito faz com que ocorra um fluxo difusivo dos solutos em direção ao seio da membrana, além de aumentar a pressão osmótica do processo de OI e favorecer o transporte destes solutos que são de menor permeabilidade, devido a sua alta concentração na superfície da membrana. Este fenômeno é mais acentuado na filtração convencional, ou seja, fluxo perpendicular, quando comparado à filtração tangencial, no qual o fluxo é paralelo (CHERYAN, 1998).

A Figura 12 ilustra, de modo esquemático, os fluxos para a filtração convencional e tangencial.

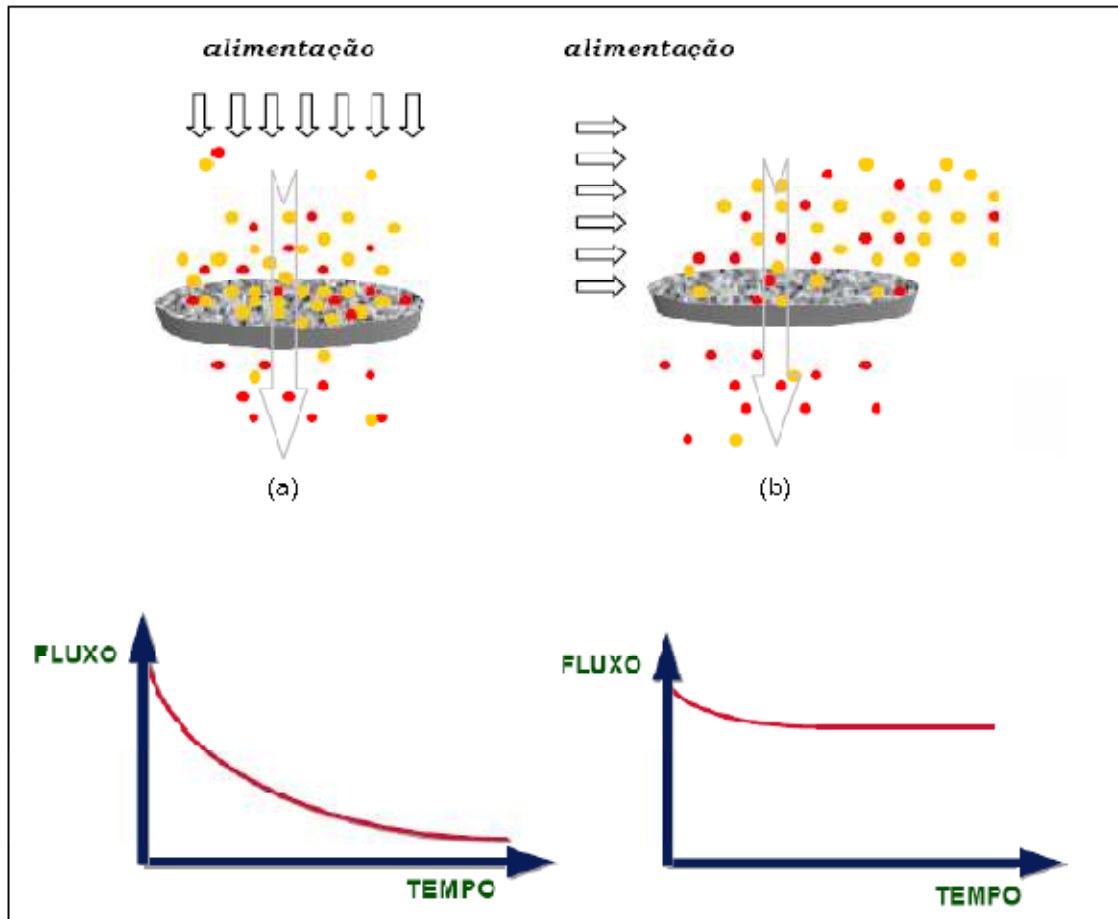


Figura 12 - Comparação entre os fluxos para a filtração convencional e tangencial.

Fonte: (CARVALHO, 2007)

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todo PSM, além de ser um fenômeno dinâmico e reversível. Provoca uma resistência adicional à transferência de massa, que pode ser reduzida de acordo com as condições de escoamento. A medida que a velocidade tangencial aumenta, a espessura da camada polarizada diminui, levando a um aumento do fluxo através da membrana. Na condição de regime estabelecido, o arraste por convecção dos solutos em direção a superfície da membrana é igual ao fluxo difusivo destes para o seio da solução (MULDER, 1987). Esse fenômeno é ilustrado esquematicamente na Figura 13.

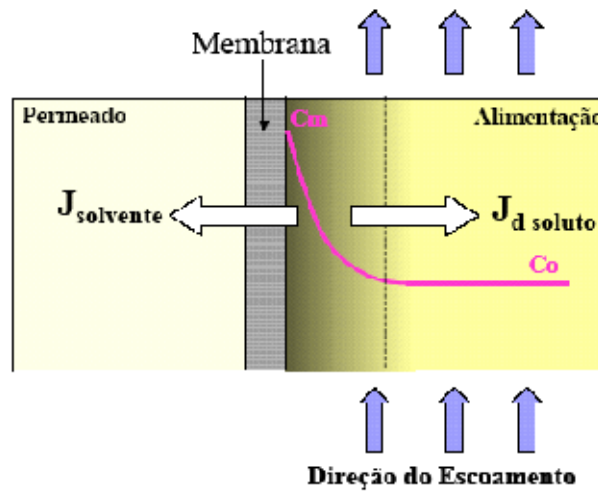


Figura 13 - Desenho esquemático da polarização de concentração.

Fonte: (HABERT *et al.*, 2006)

Os possíveis efeitos da polarização por concentração são (MUDLER, 1987):

- Decréscimo do fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana;
- Aumento da passagem de soluto através da membrana;
- Precipitação do soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal;
- Favorecimento de incrustações por deposição.

Embora a polarização seja reversível, a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que prejudicam irremediavelmente o desempenho da membrana, como incrustações por deposição, incrustações por precipitação e bioincrustações (HABERT *et al.*, 2006)

Em um sistema de OI é comum observar uma queda contínua no fluxo de permeado, indicando que outros fenômenos além da polarização de concentração, devem estar presentes. Em alguns casos, a queda do fluxo de permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana, provocada pelas espécies presentes na solução processada. Essas alterações, em geral, são relacionadas à formação de incrustações na superfície da membrana (*fouling*). A Figura 14 mostra a redução do fluxo de permeado provocado pela polarização de concentração e pela formação de incrustações na membrana (MUDLER, 1987).

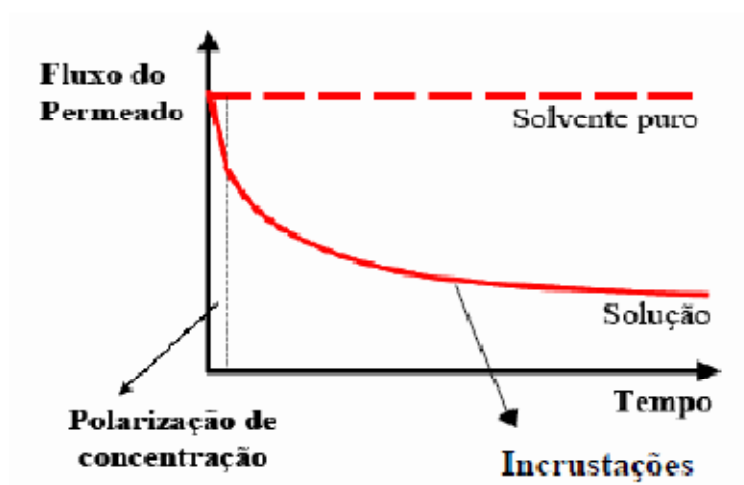


Figura 14 - Queda do fluxo de permeado causada pela polarização de concentração e pela formação de incrustações a ΔP constante.

Fonte: (HABERT *et al*, 2006)

4.2. Formação de Incrustações

Nos PSM é comum verificar uma diminuição contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando assim a existência de fenômenos diferentes da polarização de concentração, tais como as incrustações (*fouling*), divididas em três tipos: incrustações por deposição, incrustações por precipitação e bioincrustações (HABERT *et al.*, 2006).

A formação de incrustações ocorre em função de diversos parâmetros, que depende das características da membrana, da alimentação e das condições hidrodinâmicas do sistema. Em consequência da redução do fluxo de permeado, a incrustação provoca significativos aumentos nos custos operacionais, como maiores números de trocas de membranas, aumento da pressão do sistema, maior demanda de energia e menores intervalos de limpeza (PENG, 2004).

4.2.1. Incrustações por Deposição

Neste fenômeno ocorre o depósito do material em suspensão na superfície da membrana, formando uma torta de filtração. Os materiais que podem causar este tipo de incrustação são colóides, algas, hidróxido de ferro, moléculas orgânicas, produtos de corrosão e alguns materiais particulados finos.

Sabões, detergentes, proteínas, matéria orgânica, óxidos metálicos, argilas e silicatos se apresentam na forma coloidal e, em geral, possuem carga superficial negativa, enquanto que os íons solúveis com carga positiva encontram-se dispersos ao redor dos colóides (ZHU & ELIMELECH, 1997). A grande concentração das partículas coloidais provoca a compressão da camada iônica e a coalescência/coagulação das partículas e resulta na formação de uma camada gelificada na superfície da membrana, sendo de difícil remoção. A polarização de concentração intensifica este fenômeno nos processos de osmose inversa, devido a aumentar a concentração de solutos na superfície das membranas facilitando a agregação das partículas, com isso aumentando o tamanho dos flocos e consequentemente facilitando sua deposição na superfície da membrana (HABERT *et al.*, 2006).

Materiais orgânicos como os ácidos húmico e fúlvico e seus derivados, como os trihalometanos, interagem de diversas maneiras com a estrutura da membrana. As características superficiais da membrana tais como a hidrofobicidade e carga são modificadas pelos compostos orgânicos adsorvidos ou depositados, levando a variações no fluxo permeado. Os materiais orgânicos também são nutrientes de microrganismos, facilitando a bioincrustações (JARUSUTTHIRAK *et al.*, 2002). A Figura 15 ilustra uma membrana com incrustação orgânica.



Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana com incrustação por matéria orgânica.

Fonte: (GABELICH *et al.*, 2002)

Os principais fatores que contribuem para a diminuição do fluxo permeado por incrustação são: adsorção na superfície e/ou nos poros, decorrentes das interações físico-químicas com o material da membrana; formação de uma camada de gel, deposição e formação da torta por colóides orgânicos; entupimento ou bloqueio dos poros por moléculas que ocorrem tanto na superfície da membrana como no seu interior (HABERT *et al.*, 2006). Os fatores mais comuns de incrustações são representados na Figura 16.

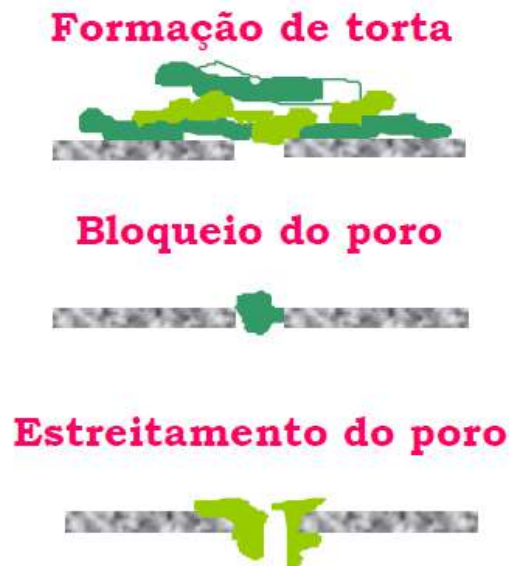


Figura 16 - Fatores de incrustações.

Fonte: (ALVES, 2006)

As incrustações orgânicas, segundo alguns autores, são decorrentes das interações ácido-base e a formação de ligações hidrogênio entre a matéria orgânica e a membrana. A redução do fluxo permeado é diretamente proporcional a quantidade de compostos adsorvidos na membrana (HABERT *et al.*, 2006)

4.2.2. Incrustações por Precipitação

Solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos, podem atingir o limite de solubilidade, formando incrustações por precipitação na superfície da membrana.

No decorrer do processo de OI, a concentração de sal na alimentação aumenta. Este efeito, juntamente ao fenômeno de polarização de concentração, intensifica a concentração de sais que podem saturar e precipitar na superfície da membrana. Os sais mais comuns de precipitar são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, complexo de sílica, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fosfato de cálcio (VROUWENVELDER *et al.*, 2003).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) se deposita na membrana de OI de forma densa e extremamente aderente. É proveniente das águas naturais ricas em cálcio e tem alcalinidade, devido à presença de bicarbonatos (BYRNE, 2002).

Quando quantidades excessivas de ácido sulfúrico são adicionadas na alimentação de processos para redução de pH e controle de precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) ocorre aumento do íon sulfato, podendo conduzir à precipitação dos sulfatos de cálcio (CaSO_4), bário (BaSO_4) ou estrôncio (SrSO_4). A solubilidade do sulfato de bário é bem pequena e é diretamente proporcional à temperatura, porém os íons de bário são raramente encontrados em águas naturais, portanto é difícil ocorrer este tipo de incrustação. Pequenas concentrações de íons estrôncio podem provocar a formação de incrustações, além de serem mais comuns em águas naturais que o íon de bário (BYRNE, 2002).

A precipitação de fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) é decorrente ao uso de processos de OI em tratamentos de efluentes ricos em fosfatos e ao uso de antincrustantes contendo componentes fosfonatados e compostos orgânicos fosforosos. Sua solubilidade é dependente do pH e geralmente é limitada em pH neutro e baixa em pH alcalino (BYRNE, 2002).

A sílica é um material bastante abundante na natureza e sua presença na água ocorre devido a dissolução da sílica, de acordo com a reação 1.



O ácido silícico, H_4SiO_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$, também conhecido como ácido ortosilícico, ácido monosilícico ou monômero do ácido silícico é um ácido tetravalente fraco cujos valores de pKa são 9,9, 11,8 e 12. Ele representa a principal forma em que a sílica se encontra nas águas naturais (NING, 2002). Outra forma que se pode encontrar a sílica dissolvida na água é como ácido metassilícico, H_2SiO_3 (SHEIKHOLESLAMI et al, 2001). A 25°C e pH neutro, a solubilidade da sílica está em torno de 96 mg/L. Em concentrações maiores a sílica começa a precipitar, porém sua cristalização acontece de forma lenta e devido ao baixo tempo de residência da solução no sistema de OI, pode-se exceder este limite (BYRNE, 2002). Em pH menores que 8, o ácido silícico (H_4SiO_4) se dissocia no ânion silicato (SiO_3^{2-}), aumentando a solubilidade da sílica. No entanto, altas concentrações de cátions multivalentes em solução promovem a formação de silicatos insolúveis que se depositam na superfície da membrana. Enquanto que, em pH maiores que 8, a solubilidade também aumenta, mas ocorre a precipitação de silicatos na presença de ferro e alumínio (BYRNE, 2002).

Segundo NING (2002), o ácido ortosilícico possui grande propensão à polimerizar por desidratação para formar ligações anidras Si-O-Si: $n \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3$ dímeros $\rightarrow$ oligômeros $\rightarrow$ polímeros coloidais $\rightarrow (\text{SiO}_2)_n$.

A taxa de polimerização do ácido silícico é fortemente dependente do pH, sendo muito rápida em soluções neutras ou levemente alcalinas e extremamente lentas a baixos valores de pH, como 2 a 3 (NING, 2002).

A Figura 17 mostra a superfície de uma membrana comercial com incrustação por precipitação.

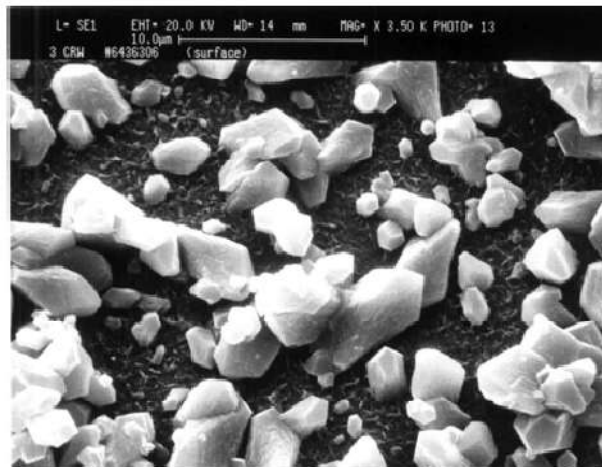


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma membrana comercial após sofrer incrustação por precipitação.

Fonte: (GABELICH *et al.*, 2002)

4.2.3. Bioincrustações

As bioincrustações ocorrem devido ao acúmulo de matéria orgânica, fragmentos celulares, substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e microrganismos, que resultam na formação de biofilmes na superfície da membrana (BAKER, 1998).

Biofilmes formados no interior de tubulações podem reduzir a vazão e provocar outras consequências negativas como a queda da transferência de calor, contaminação do produto e corrosão de tubos. Em indústrias de alimentos os biofilmes provocam contaminação total dos equipamentos e consequentemente dos alimentos colocando em risco a segurança alimentar (HOOD & ZOTTOLA, 1995).

No caso da OI a formação do biofilme aumenta a resistência ao transporte, reduzindo o fluxo permeado ou levando a necessidade de maior consumo de energia pelo aumento da pressão de operação (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 18, pode ser observada a formação de bioincrustação.

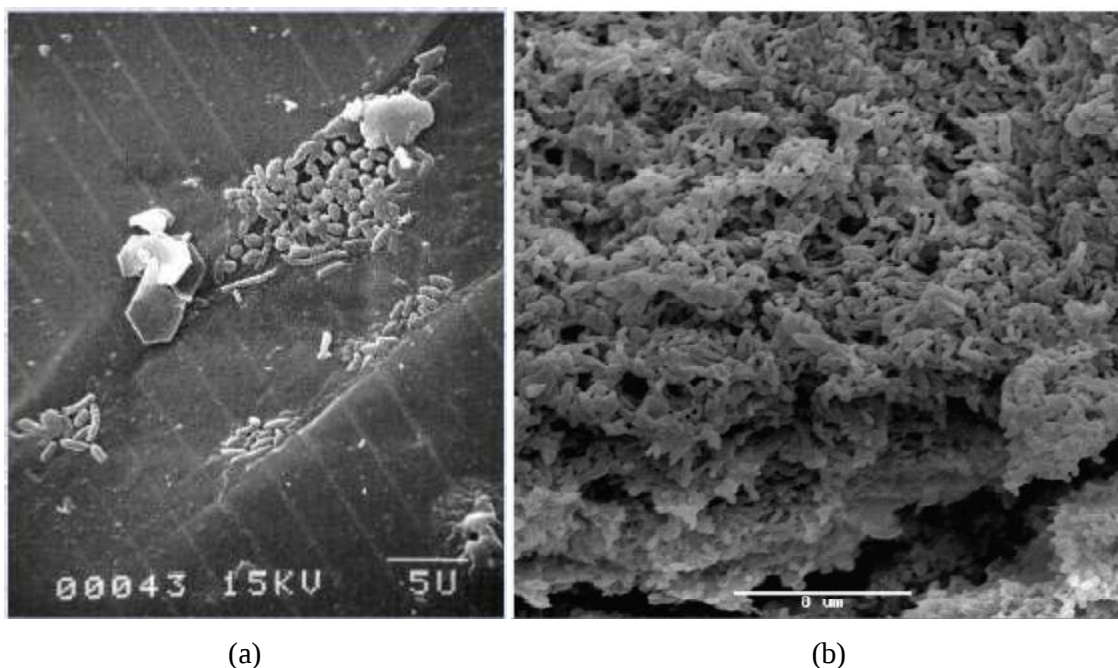


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura de uma membrana. (a) microrganismos e SPE. (b) biofilme desenvolvido.

Fonte: (COSTA, 2009)

4.2.3.1. *Biofilmes*

Os biofilmes são sistemas complexos que consistem de células microbianas e colônias inseridas em um gel de polissacarídeo cuja estrutura e composição são funções da idade e das condições ambientais (CAMMAROTA, 1998). Os biofilmes podem ser compostos por vários tipos de microrganismos, inclusive patogênicos. Em sua composição apresentam proteínas, lipídeos, fosfolipídeos, carboidratos, sais minerais, vitaminas, entre outros, formando um ambiente onde uma ou mais espécies de microrganismos se desenvolvam (NIVENS *et al.*, 1995).

Na superfície da membrana ocorre o crescimento e a reprodução de bactérias, formando o biofilme. No biofilme, as bactérias que morrem servem como alimento para outras, facilitando a formação de novos biofilmes em regiões onde há baixa concentração de nutrientes (BYRNE, 2002).

O processo de formação de biofilme é iniciado através da adsorção de microrganismos à superfície do suporte, que passa a ser uma superfície condicionada. Após esse processo, as células começam a crescer pela conversão de matéria orgânica e outros nutrientes, liberando materiais extracelulares, denominados exopolímeros. Posteriormente, as células dispersas e o material particulado presentes no meio líquido começam a aderir ao biofilme. Finalmente, ocorrem perdas de material celular individual (erosão) e de agregados maiores presentes no biofilme (BRUINSMA *et al.*, 2001), conforme Figura 19.

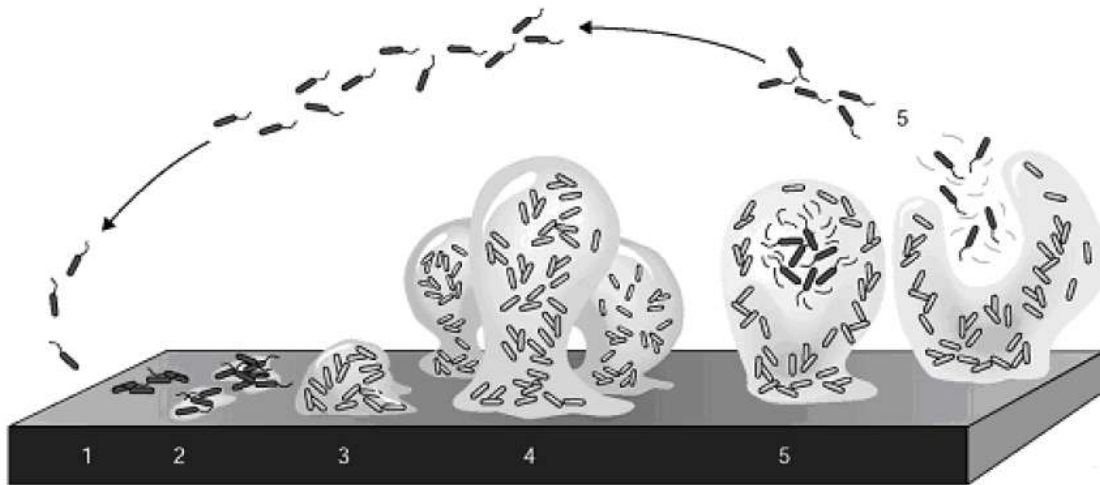


Figura 19 - Desenvolvimento do biofilme. (1) adesão inicial das células à superfície. (2) produção dos SPEs, resultando na adesão irreversível. (3) desenvolvimento da estrutura do biofilme. (4) maturação da estrutura do biofilme. (5) dispersão das células no biofilme.

Fonte: (SAUER, 2003)

Em biofilmes, os microrganismos são mais resistentes ao ataque de agentes químicos e físicos do que células isoladas (CHAE & SCHRAFT, 2000). Esta resistência das células às ações de antibióticos, defesa de hospedeiros, antissépticos e forças de cisalhamento, é uma grande preocupação nas indústrias que utilizam os processos de OI (JENKINSON & LAPPIN-SCOTT, 2001).

A maior resistência de microrganismos no biofilme é devido a grande capacidade das substâncias poliméricas extracelulares impedirem o contato dos agentes com os microrganismos, que ainda apresentam estado metabólico mais lento e são capazes de modificar os agentes. Com isso, a SPE não forma necessariamente uma barreira de difusão contra compostos antimicrobianos, mas as bactérias do biofilme podem ser inerentemente mais resistentes (JENKINSON & LAPPIN-SCOTT, 2001).

O desenvolvimento do biofilme pode ser modificado por fatores como a disponibilidade de nutrientes, temperatura, velocidade e turbulência. A velocidade tangencial de escoamento (número de Reynolds) gera forças de cisalhamento que podem afetar o crescimento do biofilme. Um cisalhamento elevado pode aumentar o arraste parcial do biofilme e afetar a sua morfologia e densidade (COSTA, 2006).

A formação dos biofilmes podem acarretar diversas consequências nos PSM:

- O biofilme se torna uma segunda membrana que participa do processo de separação. Neste caso a transferência de massa por difusão prevalece sobre a convecção, provocando ao aumento da polarização por concentração na superfície da membrana.
- Aumento da resistência da membrana, causando a redução de fluxo permeado, provocando o aumento do consumo de energia e aumento da diferença de pressão.
- Formação de camada gel entre a membrana e a fase aquosa.
- Aumento da perda de carga nos módulos de permeação e aumento da pressão de alimentação.
- Biodegradação das membranas através de subprodutos ácidos produzidos por microrganismos.
- Queda da rejeição, pois os efeitos convectivos são reduzidos e os biofilmes aumentam o acúmulo de íons dissolvidos na superfície gerando o aumento da polarização da concentração. Com isso, há o aumento da permeação dos sais através da membrana.
- Aumento dos gastos energéticos relacionados ao aumento de pressão necessário para vencer a resistência do biofilme e a queda do fluxo (COSTA, 2009).

A combinação dos efeitos adversos contribuem para a diminuição da vida útil das membranas e aumento dos custos operacionais e de manutenção do sistema OI, pois são necessários pré-tratamentos com maiores investimentos para o combate efetivo a formação das bioincrustações.

4.3. Modelos de Resistências

A consequência do fenômeno de polarização de concentração e da incrustação é a queda no valor do fluxo de permeado em relação ao valor obtido com solvente puro. Assim, ambos representam resistências adicionais à transferência de massa o através da membrana. A

cinética relativamente lenta em alguns dos fenômenos que provocam incrustação justifica a demora para se atingir um possível estado estacionário, ou seja, de fluxo constante.

A Figura 20 apresenta o esquema de uma membrana microporosa, onde estes fenômenos são ilustrados. A cada fenômeno corresponderá uma resistência adicional ao transporte. Assim, a relação entre fluxo permeado e a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana passa a ser expressa pela Equação 4:

$$J = \left(\frac{1}{\eta R_T}\right) \Delta P \quad (4)$$

Sendo $R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p$

Onde,

R_m representa a resistência ao transporte através da membrana;

R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção;

R_b é a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros;

R_g é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana;

R_p é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração;

R_T é a resistência total transferência de massa através da membrana e

η é a viscosidade da solução que permeia através da membrana.

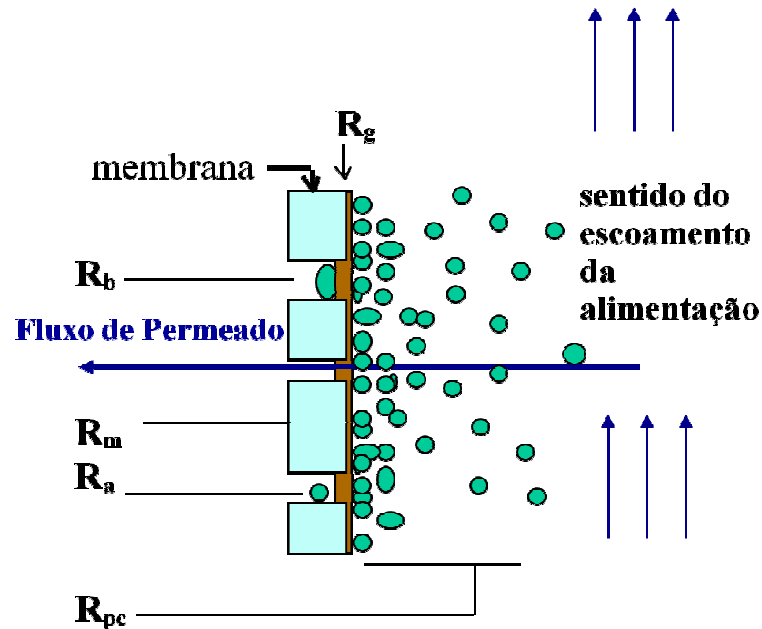


Figura 20 - Resistências à transferência de massa em PSM, provocadas pela incrustação e pela polarização de concentração.

Fonte: (HABERT, 2006)

5. PREVENÇÃO E CONTROLE DAS INCRUSTAÇÕES

A principal abordagem deste capítulo é a descrição dos principais métodos para pré-tratamento da corrente de alimentação de sistemas de OI, utilizados com o objetivo de minimizar a formação de incrustações e técnicas de limpeza das membranas de OI. Também será apresentada uma discussão sobre o parâmetro de caracterização do índice de sedimentos (*Silt Density Index* - SDI).

5.1. Pré-Tratamento Para Processos de Osmose Inversa

Para a escolha do pré-tratamento mais adequado é necessária à identificação detalhada do problema, para que assim a ocorrência da incrustação possa sempre ser antecipada e assim prevenida e controlada.

Há dois fatores importantes quando se trata de escolher o pré-tratamento mais adequado, o primeiro é o fato de que se a membrana e a corrente de alimentação não forem compatíveis, o desempenho da membrana será menor do que o esperado, o que não pode ser considerado uma falha da membrana. O segundo fator é que muitos sistemas com membrana têm uma quantidade substancial de sólidos suspensos e/ou íons e particulados que podem precipitar na superfície da membrana durante o processo de permeação (WAGNER, 2001).

A análise físico-química da alimentação é de extrema importância, principalmente nas análises dos tipos de ânions e de cátions presentes, uma vez que, a partir desta análise, é possível prever o potencial de ocorrência de incrustação por precipitação da corrente de alimentação. Na Tabela 6 estão listados os parâmetros físico-químicos mais importantes que devem ser considerados na análise da alimentação (RAUTENBACH & ALBRECHT, 1989).

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos mais importantes para a análise da corrente de alimentação.

Fonte: (RAUTENBACH & ALBRECHT, 1989)

Temperatura máxima e mínima (°C)	
pH	
Condutividade (µS/cm)	
Concentração de Íons (mg/L)	
Cátions	Ânions
Na ⁺	Cl ⁻
K ⁺	SO ₄ ⁻²
Ca ⁺²	NO ₃ ⁻
Mg ⁺²	PO ₄ ⁻³
NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻
Fe ⁺²	F ⁻
Mn ⁺⁴	CO ₃ ⁻²
Sr ⁺²	
SiO ₂ (mg/L)	
CO ₂ livre (mg/L)	
O ₂ livre (mg/L)	
Cloro livre (mg/L)	
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	

O método de pré-tratamento mais adequado é escolhido de acordo com as propriedades da corrente de alimentação, para que os problemas com incrustações sejam minimizados no decorrer da operação dos processos de osmose inversa. Se a corrente de alimentação do processo contiver substâncias que afetam a integridade física da membrana, como ácidos, oxigênio livres, bactérias e bases haverá uma redução da vida útil da membrana (OLIVEIRA, 2007). As substâncias que causam problemas nos processos de OI por alterações das propriedades seletivas da membrana podem ser observadas na Figura 21.

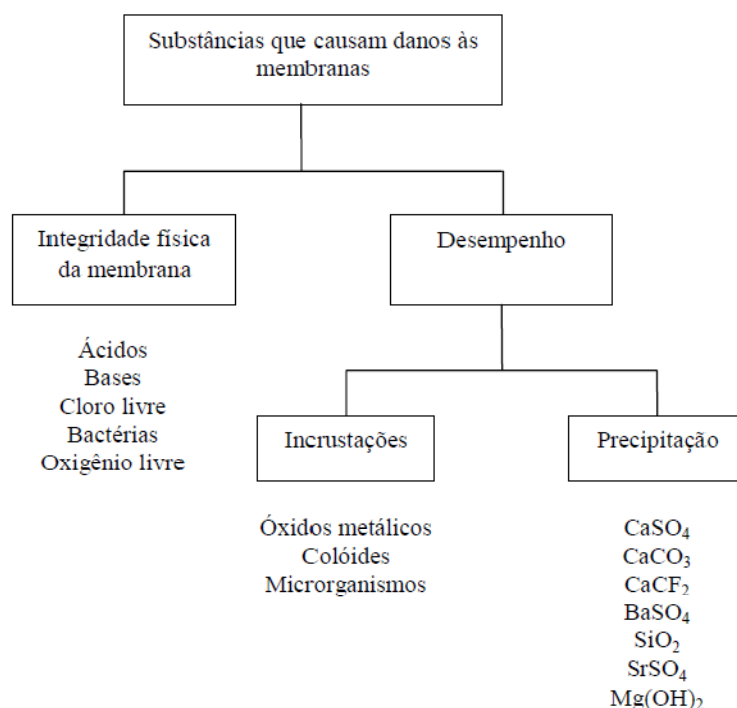


Figura 21 - Principais causadores de danos as propriedades seletivas da membrana.

Fonte: (RAUTENBACH & ALBRECHT, 1989)

O pré-tratamento tem como principal objetivo reduzir o máximo possível, na corrente de alimentação, a quantidade de sólidos suspensos ou de espécies que possam precipitar na superfície da membrana. O pré-tratamento é de grande importância para a conservação da vida útil da membrana e de seu desempenho (WAGNER, 2001).

A remoção dos sólidos suspensos, remoção dos oxidantes e a prevenção de precipitações na superfície das membranas são etapas que devem ser seguidas para um bom desempenho de plantas de processos de permeação (WAGNER, 2001). As estratégias mais utilizadas de pré-tratamento estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Estratégias de pré-tratamento.

Fonte: (WAGNER, 2001)

Estratégia	Ações
Aumentar a Solubilidade	Controle do pH, temperatura e adição de complexantes
Retardar a Precipitação	Uso de anti-incrustantes
Remover Íons de Baixa Solubilidade	Abrandadores
Remoção de Sólidos Suspensos	Filtros, centrífugas/decantadores, precipitação, sedimentação, floculação
Remoção de Solventes Orgânicos	Destilação
Controle dos Microrganismos	Pasteurização, esterilização e tratamento químico
Remoção de Sólidos Orgânicos Dissolvidos	Nanofiltração e Ultrafiltração (remoção de ácidos humicos ou fases orgânicas emulsionadas)

De um modo geral, as estratégias para o controle de incrustações são divididas em etapas de pré-tratamento do efluente antes da unidade de osmose inversa, lavagens hidráulicas e retrolavagens, tratamentos químicos e a limpeza da membrana (RIBEIRO, 2012).

Na superfície de membranas de OI o material passível de precipitar são de origem inorgânica (óxidos metálicos, colóides, etc.), matéria orgânica e biológica, nos casos de bactérias, fungos, algas e protozoários. A quantidade e extensão das incrustações são fortemente relacionadas com a qualidade da alimentação (WEND *et al.*, 2003).

A formação de biofilmes na superfície da membrana gerada pela proliferação dos microrganismos é um outro tipo de incrustação. Assim, a combinação destes efeitos mais comuns são os responsáveis pela queda do fluxo permeado e, conseqüentemente da eficiência do processo de OI (OLIVEIRA, 2007).

O controle das incrustações pode ser feito com o tratamento físico e/ou químico para remoção ou estabilização de particulados e/ou íons, aumento da periodicidade nas limpezas das membranas, desenvolvimento de membranas com menor potencial de incrustação através da modificação das propriedades físico-químicas de sua superfície, além de aplicação de biocidas (OLIVEIRA, 2007).

A retrolavagem é uma técnica muito utilizada em PSM, principalmente em sistemas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), consistindo na inversão do fluxo permeado por um curto intervalo de tempo, conforme Figura 22. Estes pulsos são realizados periodicamente, limitando a acumulação de matérias na superfície da membrana (RIBEIRO, 2012).

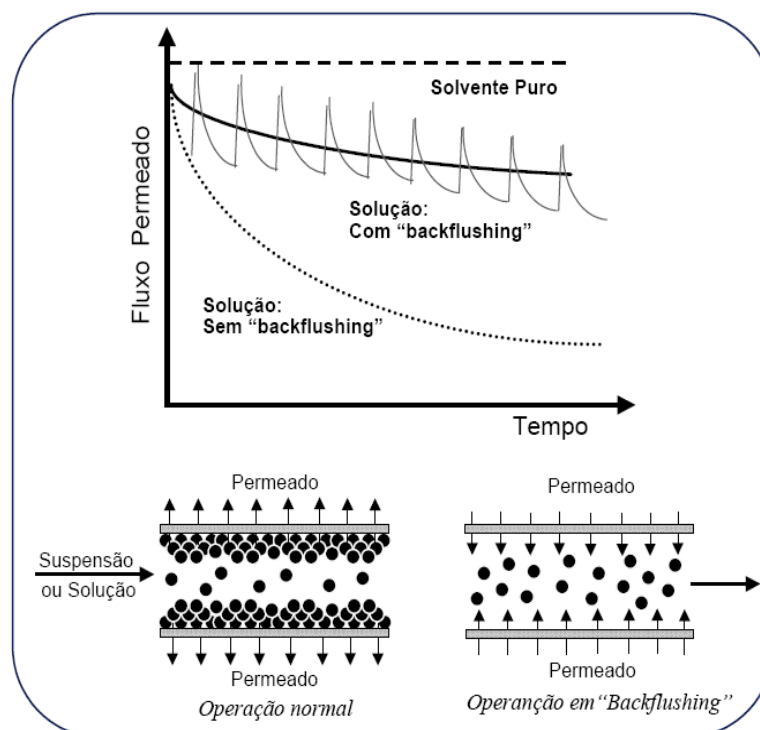


Figura 22 - Recuperação parcial do fluxo permeado usando a técnica de operação com retrolavagem (*backflushing*).

Fonte: (HABERT, 2006)

Os tratamentos químicos são realizados pela adição de produtos visando o ajuste do pH, adição de anti-incrustantes de modo a minimizar as incrustações por precipitação de sais, entre outras funções (RIBEIRO, 2012).

Há uma enorme variedade de possíveis pré-tratamentos para osmose inversa que incluem:

- Filtração dupla ou simples;
- Abrandamento e/ou troca iônica;
- Microfiltração (UF);
- Filtros de carbono ativado;
- Ajuste de pH, etc.

É evidente que nenhum destes pré-tratamentos irão acabar definitivamente as incrustações nas membranas, o ideal é sempre trabalhar com uma combinação dos métodos para que se possa maximizar a eficiência da membrana (OLIVEIRA, 2007).

Um dos métodos mais utilizados como pré-tratamento para o processo de OI é a microfiltração e a ultrafiltração, retraindo espécies maiores que 100 Å (UF) e 1000 Å (MF). A

utilização destes processos de separação por membrana como pré-tratamento removem sólidos suspensos e microrganismos. Estes processos além de não consumirem altos níveis de energia, podem chegar a altos graus de recuperação, em torno de 95% (BYRNE, 2002).

Os testes feitos por Vial *et al* (2003), foram realizados testes de pré-tratamento com água do mar Mediterrâneo utilizando-se um módulo de microfiltração (MF) Microza de 0,1 μm . A planta de MF operava com diferentes fluxos, de 80 a 140 L/h.m², com e sem a adição de cloreto férrico. Dependendo da qualidade da alimentação e das condições de operação, os tempos de limpeza da membrana variavam. O estudo concluiu que, com uma planta de MF como pré-tratamento, foi possível se projetar uma planta de OI com maior tempo de operação sem limpeza e menor número de membranas.

Já Pearce *et al* (2004) fizeram testes de comparação entre o uso de um pré-tratamento convencional para uma planta de OI e o uso de ultrafiltração (UF) como pré-tratamento, a planta recebia uma alimentação de péssima qualidade. Como esperado o sistema de UF conseguiu estabilizar a permeabilidade da membrana de OI e obter melhor qualidade de permeado.

Teng *et al* (2003) estudaram a microfiltração juntamente com a ultrafiltração como pré-tratamentos para o processo de OI. Estes métodos quando comparados aos métodos de pré-tratamento convencionais se mostraram altamente superiores, pois os convencionais, quando são utilizados há muitos anos, aumentam o consumo de produtos químicos e apresentam rendimentos inferiores aos iniciais. Os pesquisadores obtiveram como resultado que ambas as técnicas (MF e UF) reduziram os valores de sólidos suspensos, coliformes, sílica solúvel e carbono orgânico total (COT), mas os valores de sílica reativa continuaram.

O pré-tratamento deve depender da qualidade da água, afirmou Bonnelye *et al* (2004), que fez inúmeras pesquisas comparando distintos métodos de pré-tratamento para os processos OI. A pesquisa aconteceu em dois lugares, um no Golfo do México e o outro no Golfo Pérsico. A pesquisa sobre os pré-tratamentos combinava estratégias tecnológicas inovadoras, como UF e MF, com técnicas convencionais, como a coagulação, filtração, etc. A caracterização da corrente de alimentação foi através dos parâmetros: turbidez, matéria orgânica, teor de algas, sólidos suspensos e a tendência a formação de incrustações.

A pesquisa de Gabelich *et al* (2002) foi a comparação entre três tipos de pré-tratamento para os processos de OI: microfiltração (MF), pré-tratamento convencional (coagulação por misturador estático, floculação, sedimentação em tubo vertical, dupla filtração) e adição de alguns produtos antes da floculação, como o cloreto férrico, polímero

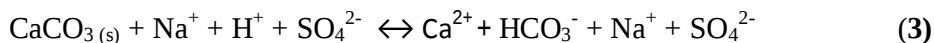
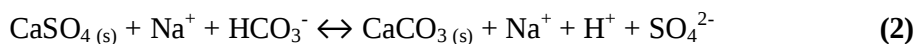
catiônico, hipoclorito de sódio, além da alimentação de cloro livre para a proteção da membrana de OI. A microfiltração era composta por módulos de membranas do tipo fibra oca e membranas com poros nominais de 0,2 µm. Já a ozonização consistia numa câmara de contato com ozônio com tempo de contato de 4,9 min e concentração de ozônio de 1,0 a 1,2 mg/L. Os pesquisadores concluíram que os três métodos são satisfatórios para o processo de OI, porém a principal diferença foi a passagem de bactérias e o COT, porque a MF apresentou a maior remoção de bactérias, resultando num desempenho superior da OI. Com o pré-tratamento convencional observou-se bioincrustações nas superfícies da membrana de OI relacionadas a presença de bactérias e ao teor de COT na corrente de alimentação, embora este pré-tratamento ter apresentado uma remoção de 99% na contagem de bactérias e coliformes abaixo do limite de detecção.

Todas estas pesquisas foram realizadas para se obter um efluente com maior qualidade apenas, sem nenhum fim específico. O objetivo era apenas verificar a eficiência dos processos de pré-tratamentos estudados sobre o processo de Osmose Inversa.

Para pré-tratamento visando remoção de colóides o método mais utilizado é a coagulação/floculação seguida de uma filtração convencional. Os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), o cloreto férrico (FeCl_3) e polímeros ou polieletrólitos (BHATTACHARYYA & WILLIAMS, 1992).

Já para remoção de compostos orgânicos o métodos mais utilizado é a coagulação e filtração, adsorção por carbono, oxidação química, ultrafiltração (UF) ou microfiltração (MF) (BHATTACHARYYA & WILLIAMS, 1992).

Para remover possíveis incrustações por sulfato de cálcio (CaSO_4) é utilizada uma solução especial de limpeza, que possui uma alta concentração de ácido etileno diamino tetracético (EDTA). A solução reage com o sulfato de cálcio tornando-o mais solúvel na superfície da membrana, conforme reações 2 e 3.



Pode ocorrer a troca dos íons de bicarbonato com os íons de sulfato, que vão para a solução. O EDTA é significativamente efetivo para capturar o CaCO_3 . Essa solução de limpeza também pode ser utilizada para precipitação de sulfato de estrôncio (BYRNE, 2002).

Para a prevenção de possíveis precipitações de carbonato de cálcio (CaCO_3) em pequenas plantas de OI é necessário operar com baixa recuperação de permeado afim de minimizar a concentração de bicarbonato na corrente de concentrado. Porém em plantas maiores com maiores valores de recuperação de permeado, a prevenção deve ser feita pela adição de ácido na corrente de alimentação, possibilitando a conversão do bicarbonato e ácido carbônico e o aumento da solubilidade do carbonato de cálcio devido ao baixo pH, pela adição de um inibidor de precipitação ou pela remoção prévia da dureza (BYRNE, 2002; OLIVEIRA, 2007).

A adição de inibidores previne a precipitação de sulfato de bário (BaSO_4), porém estas incrustações só podem ser minimizadas se dissolvidas por éteres e ácido sulfúrico concentrado, indicando a severidade do problema (BYRNE, 2002). A adição de ácidos na corrente de alimentação, reduzindo o pH, tende a reduzir o problema de precipitação na membrana (OLIVEIRA, 2007).

Para evitar incrustações por precipitação de sílica e silicatos pode-se usar soluções de bifluoreto de amônio, embora sejam considerados muito perigosos, podem ser eficientes quando a incrustação não for severa (BYRNE, 2002).

Independente do pré-tratamento escolhido, ao longo da operação de uma planta de OI haverá um decaimento do fluxo permeado, necessitando a realização de limpezas químicas para a recuperação do fluxo permeado (OLIVEIRA, 2007).

Quando se trata de bioincrustações, o seu controle e prevenção de formação podem ser feitos através da redução da concentração dos microrganismos e/ou seus nutrientes presentes na corrente de alimentação, por meio de pré-tratamentos, ou ainda através de uma limpeza das membranas. São utilizadas autópsias dos módulos para diagnosticar a presença de biofilmes (FLEMMING, 2002).

A autópsia se tornou uma das técnicas mais eficazes no auxílio da avaliação de uma superfície incrustada. As melhores análises por autópsia devem incluir monitoramento *in situ* (KHEDR, 2003; AL-AMOUDI & FAROOQUE, 2005; PONTIÉ *et al.*, 2005; SHON *et al.*, 2009).

A primeira etapa da autópsia é a seleção dos elementos nos quais ela será realizada, preservando a composição da biomassa original, sem que haja contaminação (VROUWENVELDER *et al.*, 2001). A autópsia deve incluir:

- Inspeção visual após a retirada do elemento de dentro do módulo (análise e interpretação macroscópica), isto se faz necessário para avaliar se o elemento está intacto, coloração, odor e a natureza mucosa do material depositado;
- Abertura do elemento;
- Nova inspeção visual, agora na parte interna do elemento;
- Amostragem e análises de contagens microbianas;
- Composição geral da camada de incrustação;
- Análise por EDS (Sistema de Energia Dispersiva) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- Análise elementar por DRX (Difração de Raios-X).

5.2. Parâmetros de Acompanhamento das Incrustações

Para avaliação da possibilidade de tratamento de águas residuárias por processos de separação por membranas, algumas técnicas foram desenvolvidas com o intuito de permitir a medida do potencial incrustante do efluente na membrana (RIBEIRO, 2012).

Inúmeros parâmetros foram criados para esta finalidade, dentre estes pode-se citar o Índice de Densidade de Sedimentos (*Silt Density Index – SDI*), o Índice Modificado de Incrustações (*Modified Fouling Index - MFI*), o Índice de Fator de Entupimento (*Mini-Plugging Factor Index – MPFI*) e o Índice de Saturação de Langelier (*Langelier Saturation Index – LSI*). Este último fornece informações sobre a possibilidade de precipitação e acúmulo de sais de cálcio na membrana (ANSANO, 2007; RIBEIRO, 2012). No presente trabalho será dado ênfase ao índice mais utilizado atualmente, o Índice de Densidade de Sedimentos (SDI).

5.2.1. Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)

O índice de densidade de sedimentos (SDI) é um parâmetro de caracterização do potencial incrustante da água. Ele é um dos parâmetros mais importantes para o projeto e operação de plantas de OI (MOSSET *et al.*, 2007).

Do inglês *Silt Density Index*, o SDI é determinado através de um procedimento de filtração padrão, padronizado pela norma ASTM D4189-95 de 2002. Neste método, o efluente é filtrado em uma membrana de 0,45 µm sob pressão constante e igual a 207 kPa (30 psi) sendo coletado um volume padrão de permeado, usualmente 500 mL. Após esta primeira filtração, emprega-se o mesmo filtro em um intervalo de tempo t (5, 10 ou 15 minutos) a fim de recolher novamente o mesmo volume recolhido anteriormente (RIBEIRO, 2012). Assim o SDI pode ser estimado a partir dos tempos de filtração, de acordo com a Equação 4.

$$SDI = 100 \times \frac{(1 - \frac{t_1}{t_t})}{t} \quad (4)$$

Onde, t_1 é o tempo necessário para recolher o volume de 500 mL e t_t é o tempo necessário para recolher o mesmo volume após t minutos de teste.

O SDI varia de zero até 20 ($t=5$ min), 6,66 ($t=15$ min) e 4 ($t=25$ min). Quando o SDI é zero significa que o efluente é limpo, isento de possíveis incrustações. Já se o SDI é o limite superior, isso significa que o efluente é muito sujo, ou seja, o efluente possui um elevado potencial de provocar incrustações na superfície da membrana, reduzindo a eficiência do processo de OI e necessitando de uma filtração infinita. Em geral, quando o índice de sedimentos está abaixo de 5 ele é considerado em condições satisfatórias para ser utilizado nos processos de OI (OLIVEIRA, 2007). A Figura 23 representa um sistema para determinação do SDI. é um teste empírico inicialmente desenvolvido pela Dupont para Permasep, com o intuito de caracterizar o potencial de contaminação dos seus elementos de fibra ocas (ALHADIDI *et al.*, 2010).

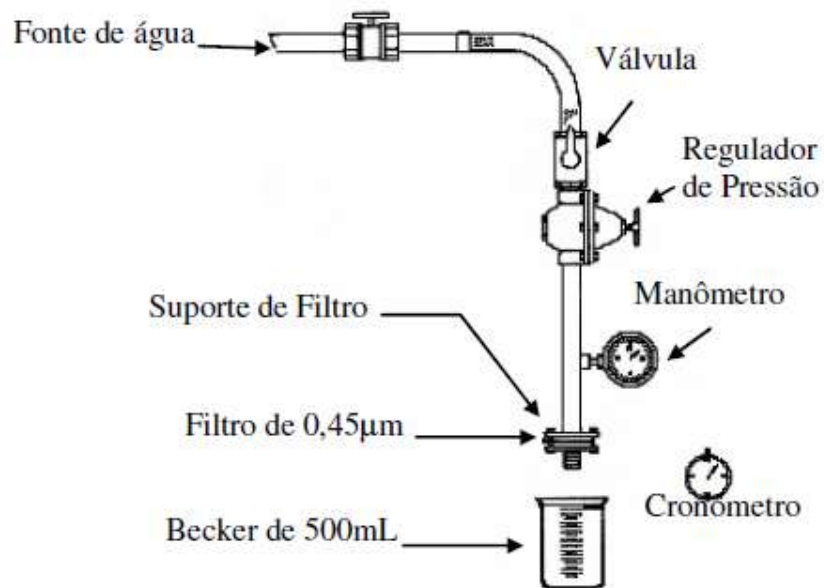


Figura 23 - Sistema de SDI.

Fonte: (TAYLOR, 1996)

O sistema é composto por um tanque de alimentação, uma bomba, um manômetro, uma válvula reguladora de pressão, uma célula de permeação e um cilindro coletor.

O processo de SDI, assim como os outros índices, apresenta algumas limitações na tentativa de estimar o potencial incrustante de águas. Segundo Ansano (2007) as limitações são:

- O teste é conduzido fixando-se a pressão com o fluxo de permeado variável quando o procedimento operacional é oposto;
- Com a utilização de membranas de 0,45 µm não captura o efeito das partículas coloidais menores que este diâmetro de poro;
- O procedimento utiliza o modo de filtração frontal enquanto os processos comerciais utilizam a filtração tangencial.

O SDI é um parâmetro sensível (MOSSET *et al.*, 2007). Os principais cuidados para serem seguidos durante a preparação SDI são:

- Equipamento de lavagem;
- Purga de ar (para evitar a ar que vai para a superfície da membrana);
- Umidecimento da membrana (para uma aderência 100% da membrana ao suporte);
- Evitar contato com a membrana (especialmente mãos).

O método ASTM menciona para abrir a válvula e "imediatamente" utilizar o cronômetro e medir o tempo para coletar 500 mL. No entanto, com a as dificuldades de operação, "imediatamente" não é sempre evidente. Mosset *et al* (2007) pesquisaram a influência da variação da pressão no resultado do SDI. A norma ASTM D4189-95 de 2002, solicita que a pressão seja constante e igual a 30 psi, porém com os resultados obtidos os pesquisadores concluíram que não houveram significativas diferenças no resultados do SDI quando há uma variação da pressão de trabalho com a pressão recomendada. A variação de pressão durante a filtração deveria aumentar o resultado SDI.

Segundo Mosset *et al* (2007), o teste SDI pode apontar uma série de problemas de incrustação, no entanto, alguns elementos, que podem ter um impacto significativo sobre o desempenho das plantas de OI, não são detectados por este teste. Quando há um pré-tratamento com coagulação utilizando ferro (coagulação direta ou em filtros de clarificação), existe um risco de gerar ferro dissolvido, quando há um mau ajuste do controle de tratamento. Isto pode causar uma incrustação na superfície da membrana. No entanto, o ferro dissolvido não é detectado pelo teste de SDI. Para análise e detecção de ferro total deve ser realizada uma análise de cor do filtro. Assim Mosset *et al* (2007), concluíram que o teste de SDI nem sempre é suficiente para identificar todos os problemas de incrustação.

O SDI é mundialmente aplicado, durante muitos anos, em uma base rotineira por parte dos operadores, uma vez que é um teste simples e barato. Infelizmente, o SDI tem várias deficiências, por exemplo, que não seja baseado em qualquer mecanismo de filtração, não tem nenhuma relação linear com a concentração de partículas, além de não ser corrigido para a temperatura, pressão e a resistência da membrana. Para tentar reduzir estas deficiências o Índice de Incrustação Modificado (MFI 0,45) foi desenvolvido (ALHADIDI, 2010). Este teste baseia-se na ocorrência de uma torta de filtração durante uma parte substancial do teste, tem uma relação linear com o teor de partículas, e é corrigido para a pressão e temperatura. No entanto, o procedimento manual de medição de um MFI 0,45 é um pouco mais complicada e, por essa razão menos adequado para aplicação numa base de rotina na prática. De acordo com as pesquisas realizadas por Alhadidi *et al* (2010), que utilizaram uma suspensão coloidal artificial de esferas de óxido de alumínio, demonstrou que o SDI é fortemente dependente da temperatura, pressão e da resistência da membrana. SDI

Devido à incapacidade de capturar colóides finos, os valores de incrustação do teste de SDI para água de alimentação de processos de OI eram baixos demais. Foi portanto que se levantou a hipótese de que as partículas coloidais menores eram responsável pelo declínio das

taxas de fluxo observadas nas plantas de OI. Em processos de OI, as membranas possuem poros com tamanhos diferentes, enquanto que o processo opera com um fluxo cruzado e usa espaçadores para separar as membranas. Porém, o teste de SDI usa uma membrana de microfiltração 0,45 µm em um experimento de filtração. Partículas muito menores do que 0,45 µm podem facilmente passar pelas membranas. Uma vez que as membranas de 0,45 µm utilizadas para a determinação do SDI é incapaz de capturar as partículas, o valor de SDI não pode ter correlação com as incrustações nos processos de OI (ALHADIDI *et al.*, 2010). Os pesquisadores concluíram que:

- O SDI depende da pressão, quanto maior a pressão, mais elevado será o SDI;
- Um efeito pronunciado da temperatura existe;
- A resistência da membrana tem um efeito muito significativo no SDI.

Além de MOSSET *et al* (2007), outros autores como o Alhadidi *et al* (2011) e Alhadidi *et al* (2012), vêm relatando as limitações do procedimento da norma ASTM D4189-95 de 2002, uma vez que, muitos fatores importantes não são contemplados por esta norma. Dentre estes fatores podemos citar:

- pH;
- Não contempla todos os tipos de incrustações;
- Propriedades da membrana como: tamanho de poro, porosidade, hidrofiliicidade, potencial zeta, etc.;
- Fator de correção para a temperatura;
- Fator de correção para as variações na resistência da membrana;
- Fator de correção para as variações na pressão de operação.

Na tentativa de reduzir estas limitações e aperfeiçoar o teste de SDI foram criadas novas alternativas. O teste SDI⁺ foi criado por Alhadidi *et al* (2012), afim de reduzir a sensibilidade do teste de SDI com os parâmetros operacionais e a resistência da membrana. O valor de SDI normalizado (SDI⁺) pode ser calculado pela Equação 5.

$$SDI = \frac{100}{t_f (\text{min})} \left(1 - \frac{\frac{\mu \cdot R_M}{dP \cdot A_M} \cdot V_c + \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu \cdot l \cdot V_c^2}{dP \cdot A^2}}{\frac{\mu \cdot R_M}{dP \cdot A} \left(V_c + \frac{(-\mu \cdot R_M + \sqrt{\mu^2 \cdot R_M^2 + 2 \cdot \mu \cdot l \cdot dP \cdot A \cdot t_f}) \cdot A_M}{\mu \cdot l} \right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu \cdot l}{dP \cdot A_M^2} \left(V_c + \frac{(-\mu \cdot R_M + \sqrt{\mu^2 \cdot R_M^2 + 2 \cdot \mu \cdot l \cdot dP \cdot A \cdot t_f}) \cdot A_M}{\mu \cdot l} \right)^2 - t_f} \right)$$

Onde,

A_M , área da membrana [m^2]

dP , pressão aplicada [Pa]

I , índice potencial de incrustação (*cake filtration constant*) [m^{-2}]

R_M , Resistência da membrana [m^{-1}]

μ , Viscosidade da água [Pa.s]

t_f , tempo de filtração (15 [min] or 900 [s])

V_c , volume do primeiro e Segundo interval $V_c=V_1=V_2$ [m^3]

O SDI⁺ considera as características do fluido, temperatura, propriedades da membrana e a pressão aplicada, reduzindo assim a limitação do SDI (ALHADIDI *et al.*, 2011).

Devido às deficiências do SDI, a norma mais recente ASTM (D 4189-07) menciona que SDI não é aplicável para a maior parte dos efluentes. Este método de SDI pode ser usado para indicar a quantidade de matéria particulada em água e é aplicável a águas de turbidez relativamente baixa (<1,0 NTU) tais como água de poço, água filtrada ou amostras de efluentes claros. Desde o tamanho, a forma e a natureza das partículas em suspensão na água podem variar, este método não é uma medida absoluta da quantidade de material particulado. Este método de teste não é aplicável para o grau reagente da água dos tipos I, II, e III de Especificação D1193 (*Specification for Reagent Water*), ou efluentes a partir de osmose inversa e a maioria sistemas de ultrafiltração.

5.3. Limpezas das Membranas

Muitas incrustações podem ser removidas da superfície de membranas de processos de OI, através de procedimentos corretos de limpeza. Além dos procedimentos de limpeza, outro fator importante para reduzir o decaimento do fluxo de permeado é a frequência das limpezas.

A presença da camada incrustante na superfície da membrana pode reduzir a retro-difusão dos sais para o seio da solução, ou seja, a camada incrustante aumenta a concentração de polarização dos sais na superfície da membrana, sendo sua principal consequência a redução na rejeição salina (BYRNE, 2002).

A necessidade de um procedimento de limpeza pode ser evidenciado pela redução da qualidade do permeado. Os procedimentos de limpeza corretos são imprescindíveis para manter a eficiência dos processos de OI. A alteração de cerca de 10-15% na redução do fluxo de permeado, na redução da rejeição salina, no aumento da perda de carga e no aumento da pressão de alimentação, pode ser um indicativo para a necessidade de um procedimento de limpeza (AL-AHMAD *et al.*, 2000).

Os métodos de limpeza mais utilizados são as limpezas hidráulicas, mecânica e química. A escolha do método mais adequado para cada sistema depende, principalmente, da configuração do módulo, do tipo da membrana, da resistência química da membrana e do tipo de agente causador da incrustação. As limpezas mecânicas são baseadas em tratamentos mecânico de remoção dos incrustantes da superfície da membrana por deslocamento. A limpeza química é a mais importante, envolvendo a aplicação de uma grande variedade de agentes químicos que podem ser usados separadamente ou em conjunto. Alguns exemplos são os ácidos fortes, tal como HCl, ou fracos, tal como ácido cítrico (age como agente quelante), bases (NaOH), enzimas (proteases, amilases e glucanases) e agentes complexantes (EDTA) (MULDER, 1991).

Os agentes químicos utilizados na limpeza devem ser compatíveis com o material de que é feita a membrana e devem ser escolhidos de acordo com as substâncias causadoras do fenômeno. Os limites das condições normais de operação (pressão, temperatura e vazão) não devem ser excedidos durante a operação de limpeza, com o intuito de evitar danos irreversíveis à membrana. A concentração do reagente e o tempo de limpeza são também bastante importantes face à resistência química da membrana (RAUTENBACH & ALBRECHT, 1989; MULDER, 1991). Os fatores mais importantes para a escolha de um agente de limpeza são: poder de limpeza, a facilidade com a qual ele pode manter os incrustantes em suspensão e arrastá-los durante a limpeza, sua estabilidade química durante a limpeza, o custo e a segurança (OLIVEIRA, 2007).

Para redução de bioincrustações o procedimento adequado é a adição de biocidas. O método mais barato e eficiente para remoção de microrganismos é a cloração, porém em altas concentrações o cloro ataca a membrana afetando assim as suas características. Por isso, o excesso de cloro deve ser removido. Esta remoção acontece por processos de adsorção em carvão ativado ou pela adição de bissulfito de sódio (MEYER, 2003).

Uma das ferramentas que auxiliam na escolha pelo método de limpeza mais adequado é a análise físico-química e visual da alimentação e do concentrado. Um procedimento de

limpeza é considerado eficiente quando o fluxo de permeado é semelhante ao seu valor no início do processo de separação (OLIVEIRA, 2007).

A Tabela 8 lista os principais agentes causadores de incrustações por precipitação e por deposição, bem como suas formas de remoção.

Tabela 8 - Tipos de remoção dos agentes causadores de incrustações.

Fonte: (WILBERT, 1998)

Agente	Remoção
Substâncias Inorgânicas Solúveis	-Solução ácida -Métodos físicos (ultrassom, magnético e hidrodinâmico)
Substâncias Orgânicas (ácidos húmico e fúlvico)	-Solução básica -Detergente
Colóides (sílica, hidróxidos, óxidos)	-Solução básica -Detergente
Bactérias, algas e fungos	-Solução básica -Detergente -Enzimas

Uma outra estratégia para limpeza de módulos de membrana é a aplicação de uma corrente bifásica de ar com água. Esta alternativa é ambiental e economicamente viável. A aplicação do ar em PSM iniciou na década de 1990 e era conhecida por diversos nomes: “*air sparging*”, “*air/water flushing*”, “*air lifting*”, “*air scrubbing*” e “*air scouring*”. O ar é utilizado para prevenção das incrustações durante o processo de permeação e para tentar recuperar o fluxo de permeado durante a limpeza.

Conforme Labib *et al* (2003), para a utilização do escoamento bifásico como método de limpeza, algumas variáveis devem ser consideradas para otimizar o processo:

- Relação líquido-gás, deve haver bastante líquido em relação ao gás, cerca de 1:50 – 1:6000, para que haja a formação de bolhas, aumentando o efeito das forças mecânicas na superfície da membrana.
- Turbulência, quanto maior a turbulência maior será a limpeza, devido ao cisalhamento na superfície da membrana.
- Tensão superficial, surfactantes são normalmente utilizados para diminuir a tensão superficial, além de diminuir a força de adesão do depósito na superfície da membrana, tornando a limpeza mais eficiente.

- pH, o pH ótimo para a limpeza está associado ao material depositado. Para depósitos orgânicos normalmente são usados pH alcalinos e para depósitos inorgânicos, pH ácido.
- Pulsação, para tentar arrastar depósitos com fragmentos de células e ou materiais mais densos.
- Viscosidade, se a viscosidade é alta o líquido adere na superfície dificultando a limpeza. Por isso, aditivos que aumentem a viscosidade dos fluidos não são bons para este tipo de aplicação.

Sem dúvidas, a limpeza é mais eficiente quando se utiliza a limpeza físico-química juntamente com o escoamento bifásico. Os principais benefícios desta estratégia são: a limpeza rápida e eficiente das membranas, o menor consumo de agentes químicos e de água durante o processo de limpeza.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo avaliar e apresentar os Processos de Separação por Membranas (PSM), especialmente o processo de Osmose Inversa (OI). Apresentando suas principais limitações, métodos de limpeza e pré-tratamentos. Além disso, foram levantadas as principais deficiências do índice de densidade de sedimentos (SDI), parâmetro utilizado para medir a tendência de incrustação de águas a serem tratadas pelo processo de OI. A partir deste estudo pode-se chegar as seguintes conclusões:

1. O reúso no Brasil ainda não é uma prática bastante difundida como em países desenvolvidos, porém com a crescente preocupação com o meio ambiente por parte da sociedade empresas estão investindo fortemente nesta área, a fim de conquistar novos clientes e ser respeitada por sua sustentabilidade.
2. Os Processos de Separação por Membranas (PSM) são extremamente utilizados para gerar água de reúso devido à qualidade requerida pela mesma.
3. A diferença entre as incrustações e a polarização de concentração, é que a primeira causa uma estabilização da queda do fluxo de permeado em minutos, e a segunda causa uma queda contínua do fluxo de permeado, podendo a estabilização do fluxo de permeado demorar horas e até dias. Além do que a polarização de concentração é um fenômeno inerente ao processo, enquanto a incrustação pode ser minimizada.
4. A utilização de uma etapa de pré-tratamento é imprescindível ao processo de OI, pois reduz os materiais orgânicos e a presença de bactérias presentes na solução a ser permeada.
5. Os processos de pré-tratamento para processos de OI, em sua grande maioria, utilizam processos de MF e UF, para reter possíveis incrustações na superfície da membrana, evitando assim o declínio do fluxo de permeado e, conseqüentemente, a queda da eficiência do processo de OI.
6. O principal parâmetro de acompanhamento de incrustações é o índice de densidade de sedimentos, do inglês “*Silt Density Index*” (SDI). O método de SDI normalizado pela ASTM D4189-07, possui inúmeras limitações, pois este parâmetro é dependente de fatores como temperatura, pressão, pH, resistência da membrana, tipo de incrustação, entre outros que não são contemplados pela norma. Além do

que as condições em que o teste é realizado não são semelhantes às condições reais que acontecem normalmente nas plantas de OI.

7. Devido a essas restrições da norma ASTM D4189-07, novos métodos para normalizar o SDI estão na literatura. Pesquisas mostram o comportamento do SDI com parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão), resistência da membrana, tipos de incrustação e modelo de incrustação, e com estes resultados propuseram um novo parâmetro conhecido com SDI normalizado (SDI^+).
8. As limpezas, bem como os pré-tratamentos, são utilizados para tentar recuperar o fluxo de permeado existente no início do processo de permeação. A escolha da limpeza ideal depende de diversos fatores, que incluem a compatibilidade do agente com a membrana e com o material depositado. Um método para analisar a composição do material depositado é a técnica destrutiva mais conhecida por necropsia.
9. Uma nova alternativa de limpeza é a utilização do escoamento bifásico combinado com a limpeza físico-química, que além de influenciar numa limpeza mais rápida e eficiente, diminui custos com a água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., BLANKERT, B., SCHIPPERS, J.C., WESSLING M., VAN DER MEER, W.G.J. “*Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance*”. Desalination, n. 273, pp. 48-53, 2010.

ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., SCHIPPERS, J. C. *et al.*, “*SDI Normalization and Alternatives*”, Desalination, n. 279, pp. 390-403, 2011.

ALHADIDI, A., KEMPERMAN, A. J. B., SCHURER, R. *et al.*, “*Using SDI, SDI⁺ and MFI to Evaluate Fouling in a UR/RO Desalination Pilot Plant*”, Desalination, n. 285, pp. 153-162, 2012.

AL-AHMAD, M., ALEEM, A. F. A., MUTIRI, A. *et al.* “*Biofouling in RO membrane systems. Part 1: Fundamentals and control*”. Desalination, v. 132, pp. 173-179, 2000.

AL-AMOUDI, A. S.; FAROOQUE, A. M. “*Performance restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment*”. Desalination, v. 178, pp. 261-271, 2005.

ALVES, T. L., *Estudo da Formação de Incrustações Inorgânicas em Membranas de Nanofiltração Utilizadas em Processos de Dessulfatação*, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

ANSANO T., BURTON F. L., LEVERENZ H. L. *et al.*, “*Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*”, Metcalf & Eddy / AECOM, 1 ed., United States of American, 2007.

BAKER, J. S., DUDLEY, L. Y. “*Biofouling in membrane systems – a review*”. Desalination, v.118, pp. 81-90, 1998.

BAKER, R. W. “*Reverse Osmosis*”. In: *Membrane Technology and Applications*, cap. V, England, John Wiley & Sons, 2004.

BHATTACHARYYA, D., WILLIAMS, M. E. “*Reverse Osmosis – Introduction and Definitions*”. In: Winston, W. S. and Sirkar, K. K. (eds.) *Membrane Handbook*, cap. VI, New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.

BONNELYE, V., SANZ, M. A., DURAND, J. P., et al. “*Reverse osmosis on open intake seawater: pretreatment strategy*”. *Desalination*, v. 167, pp. 191-200, 2004.

BORGES, C.P., NOBREGA, R., HABERT, A. C. *Escola Piloto em Engenharia Química, Processos de Separação com Membranas*, 1997.

BRUINSMA, G. M., VAN DER MEI, H. C., BUSSCHER, H. J. “*Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses*”. *Biomaterials*, v. 22, pp. 3217- 3224, 2001.

BYRNE, W. “*Reverse Osmosis – A practical guide for industrial users*”. Tall Oaks Publishing, Inc., 2nd edition, USA, 2002.

CAMMAROTA, M.C. “*Produção de Exopolissacarídeos e Adesão Microbiana*”. Tese de DSc., Departamento de Bioquímica, IQ/UFRJ, 1998.

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

CARVALHO, R. B. “*Desenvolvimento de membranas de osmose inversa e de nanofiltração através do processamento simultâneo de duas soluções poliméricas*”, Tese de Doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, 2003.

CARVALHO, D. R. “*Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando a microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas*”, Dissertação de mestrado, PEQ-COPPE, UFRJ, 2007.

CHAE, M. S., SCHRAFT, H. “*Comparative evaluation of adhesion and biofilm formation of different Listeria monocytogenes strains*”. International Journal of Food Microbiology, v. 62, pp. 103-111, 2000.

CHERYAN, M. “*Ultrafiltration and microfiltration handbook*” Technomic publications, Lancaster, EUA, 1998.

COSTA, A. C. M. “*Desenvolvimento de membranas de resistentes à deposição de matéria orgânica e microrganismos*”, Tese de Doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, 2006.

COSTA, A. C. M. Desenvolvimento de Membranas de Osmose Inversa Resistentes À Deposição de Matéria Orgânica e Bioincrustações, Tese de Doutorado, PEQ- COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

DI BERNARDO, L. *Tratamento de Águas de Abastecimento por Filtração em Múltiplas Etapas*. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999.

FELIZZATO, M. R. ETE CAGIF: *Projeto integrado de tratamento avançado e reúso direto de águas residuárias*. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, 2001.

FERNANDES, V.M.C. *Padrões para reúso de águas residuárias em ambientes urbanos*. Engenharia de Sistemas Prediais, Universidade de São Paulo, 2004.

FLEMMING, H. C. “*Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures*”. Applied Microbiology Biotechnology, v. 59, pp. 629-640, 2002.

FLORIDO, P. *Avaliação de tecnologias visando o reúso de efluentes*. Efluentes Hídricos: Resultados em P&D, nº 2, 2004.

FRANCO, M. J. M. *Aplicação da metodologia de APPCC – Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle como ferramenta para reúso de água na indústria. Modelo para Indústria de aromas e essências*. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 118 p., 2007.

GABELICH, C., YUN, T. I., GREEN, J. F. et al. *Evaluation of precipitative fouling for colorado river water desalination using reverse osmosis*. Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 85, 2002.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., *Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.*

HABERT, A.C., BORGES, C. P., NÓBREGA R., OLIVEIRA, D. R., et al. *Fundamentos e Operação dos Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa*, 2005.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J.C. *Água na Indústria: Uso Racional e Reúso*. Oficina de Textos, São Paulo, 2005.

HOOD, S. K., ZOTTOLA, E. A. “*Biofilms in food processing*”. Food control, v. 6, p. 9-18, 1995.

JARUSUTTHIRAK, C., AMYB, G., CROU, J. “*Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes*”. Desalination, v 145, pp. 247-255, 2002.

JENKINSON, H.F., LAPPIN-SCOTT, H. M. “*Biofilms adhere to stay*” Microbiology, v. 9, pp.9-10, 2001.

KHEDR, M. G. “*Development of reverse osmosis desalination membranes composition and configuration: Future prospects*”. Desalination, v.153, pp. 295-304, 2003.

LABIB, M.E., LAI, R., TABANI, Y., et al “*Evaluation of cleaning spiral wound membrane elements with the two-phase flow process*”. Water treatment technology program, report nº101, 2003.

Lenntech Water & Luchtbehandeling Holding B. V. Disponível em www.lenntech.com. Acessado em 10 de Junho de 2008.

MACHADO, B.J.F. *Reúso de efluentes em torres de resfriamento – estudo de caso: Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro*. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2005.

MADAENI, S. S., MANSOURPANAH, Y. “*Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey*” *Desalination*, v. 161, pp. 13-24, 2003.

MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H.F. *Reúso de água*. Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública. Editora Manole, 2003.

MARON, JR. *Reúso de água em indústria metalúrgica rolamenteira – Estudo de caso da SKF do Brasil LTDA*. Dissertação (mestrado), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

MENDONÇA, S.R.; CEBALOS, B.S.O. *Lagoa de Estabilização e Aeradas Mecanicamente: Novos Conceitos*. João Pessoa, 1990.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Singapura, McGraw-Hill, 2003

MEYER, B. “*Approaches to prevention, removal and killing of biofilms*”. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 51, pp. 249-253, 2003.

MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I. *Água na Indústria – Uso Racional e Reúso*, São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MOTA, S. *Reúso de águas: a experiência da Universidade Federal do Ceará*. UFC, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, 2000.

MOSSET, A., BONNELYE, V., PETRY, M. *et al.*, “*The Sensitivity of SDI Analysis: from RO feed Water to Raw Water*”, *Desalination*, n. 222, pp. 17-23, 2007.

MULDER, M. *Basic principles of Membrane Technology*. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1987.

MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, 1a Edição Kluwer Academic Publishers Group, Bonton, 1991.

NING, R. Y., “*Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction*”. *Desalination*, vol. 151, pp. 67-73, 2002.

NIVENS, D. E., PALMER, R. Jr., WHITE, D. C. “*Continuous nondestructive monitoring of microbial biofilms: A review of analytical techniques*.” *Journal of Industrial Microbiology*, v. 15, pp. 263-276, 1995.

NOBLE, R. D., STERN, S. A. “*Membrane separations technology principles and applications*”. Inglaterra: Elsevier, 1995.

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, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLIVEIRA, J. P. *Tratamento para reúso de água em viveiro de eucalipto*. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, COPPE, UFRJ, 2009.

PEARCE, G., TALO, S., CHIDA, K., et al. “*Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of UF trials at Kinshasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain*”. *Desalination*, v. 167, pp. 175-189, 2004.

PENG, Y., CHEN, C., LI, J., ZHANG, L., HAN, B., “*Small Scale and Pilot Study on Dehydration of Benzene with Pervaporation (I). Enlarged Experiment*”, *China Journal of Membrane Science Thecnology*, 20, pp. 1-3, 2004.

PIMENTA, H.C.D.; TORRES, F.R.M.; RODRIGUES, B.S.; JÚNIOR, J.M.R. *O esgoto: importância do tratamento e as opções tecnológicas*. XXII Encontro Nacional de Engenharia de Produção (ENEGEP), 2002.

POHLMANN, M. *Tratamento de Esgotos Sanitários visando reúso*. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

PONTIÉ, M., RAPENNE, S., THEKKEDATH, A., et al. “Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review.” *Desalination*, v. 181, pp. 75-90, 2005.

RAMOS, G. M. *Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas*, Tese de Doutorado, PEQ-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. *Membrane Processes*. New York, John Wiley e Sons, 1989.

RIBEIRO, T. F. S. *Avaliação da Ozonização e O₃/UV Acoplado com Membranas no Tratamento de Efluentes da Indústria de Petróleo visando Reúso*, Dissertação de Mestrado, PEQ-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

RODRIGUES, R.S. *As dimensões legais e institucionais do reúso de água no Brasil: proposta de regulamentação do reúso no Brasil*. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

SAUTCHUK, C. A.; *Formulação de diretrizes para implantação de programas de conservação de águas em edificações*, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 332 p., 2004

SAUER, K. “The genomics and proteomics of biofilm formation”. *Genome Biology*, v. 4 (21), pp.219.1-219.5, 2003.

SEIDEL, A., ELIMELECH, M. “*Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control*”. Journal of Membrane Science, v.203, pp.245-255, 2002.

SETTI, A.A.; LIMA, J.E.F.W.;CHAVES, A.G.M.; PEREIRA, I.C. *Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos*, ANEEL, ANA, 2001.

SHEIKHOESLAMI,R., BRIGHT,J., “*Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes*”, Desalination, vol 143, pp 255-267, 2001.

SHON, H. K., VIGNESWARANA, S., ZAREIEA, M. H., et al. “*Physico-chemical pretreatment to seawater reverse osmosis (SWRO): organic characterization and membrane autopsy*”. Desalination, v. 236, pp. 282-290, 2009.

SILVA FILHO, A. *Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reúso – Um estudo de caso*. Dissertação (mestrado), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

TENG, C. K., HAWLADER, M.N.A., MALEK, A. “*An experiment with different pretreatment methods*” Desalination, v. 156, pp. 51-58, 2003.

TROVATI, J., “*Tratamento de Água de Resfriamento e de Caldeira*”, Curso on-line de tratamento de água, p. 89, Araraquara, São Paulo, Brasil, 2004.

VIAL, D., DOUSSAU, G., GALINDO, R. “*Comparison of three pilot studies using Microza membranes for Mediterranean seawater pre-treatment*”. Desalination, v. 156, pp. 43-50, 2003.

VON SPERLING, M., *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*, 2º Ed. Minas Gerais. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996.

VROUWENVELDER, J.S., KAPPELHOF, J. W. N. M, HEIJMAN, S. G. J. et al. “*Tools for fouling diagnostics of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water*”. Desalination, v. 157, p. 361-365, 2003.

VROUWENVELDER, J.S., KAPPELHOF, J. W. N. M, HEIJMAN, S. G. J. et al. “*Diagnostics, prediction and prevention on biofouling of NF and RO membranes*”. Desalination, v. 139, p. 65-71, 2001.

WAGNER, J. *Membrane filtration handbook practical tips and hints*, Osmonics Inc. 2nd, 2001.

WEND, C. F., STEWART, P. S., JONES, W. et al “*Pretreatment for membrane water treatment systems: a laboratory study*” Water Research, v. 37, pp. 3367-3378, 2003.

WILBERT, M. C., PELLEGRINO, J., ZYDNEY, A. “*Bench-scale testing of surfactantmodified reverse osmosis/nanofiltration membranes*”. Desalination, v. 115, pp. 15-32, 1998.

WILLEY, D. Escassez de água no horizonte. Disponível em <http://www.folha.uol.com.br>. Acesso em: 19 de abril de 2009.

WINSTON, W. S.; SIRKAR, K. K. *Membrane Handbook*. NY, EUA: Van Nostrand Reinhold, 1992.

www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/, acessado em 09 de Outubro de 2012.

ZHU, X., ELIMELECH, M. “*Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: measurements and fouling mechanisms*”. Environmental Science and Technology, v.31 (12), pp.3654-3662, 1997.