

## II-040 – USO DE MEMBRANAS RECICLADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE ORGÂNICO

### **Eduardo Coutinho de Paula** <sup>(1)</sup>

Engenheiro Químico pela Escola de Engenharia Mauá (SP). Mestre em Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Itajubá (MG). Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professor da Universidade Federal de Itajubá, Campus de Itabira (MG).

### **Isabella Coelho de Mello Ferreira**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Júlia Célia Lima Gomes**

Graduanda em Química Tecnológica pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Míriam Cristina Santos Amaral**

Engenheira Química. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Líder do Grupo de Estudos e Aplicações de Processos de Separação por Membranas (GEAPS Membranas). Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Irmã Ivone Drumond, 200, Distrito Industrial II, CEP 35903-087 Itabira – MG – Brasil, Tel: (31) 99315-9923 – e-mail: [ecoutinho.unifei@gmail.com](mailto:ecoutinho.unifei@gmail.com)

### **RESUMO**

Este trabalho teve por objetivo a reciclagem de membranas poliméricas descartadas de Osmose Inversa (OI) por meio de tratamento oxidativo com hipoclorito de sódio comercial e a avaliação de sua influência nas características da membrana, bem como a avaliação da aplicação e a tendência à incrustação (*fouling*) das membranas recicladas no tratamento de um efluente orgânico. Os desempenhos foram investigados por meio da medição de fluxo de água destilada em fluxo tangencial-axial e da capacidade de rejeição de sal por permeação de solução-padrão de cloreto de sódio. Os resultados mostram o desempenho e as estruturas físico-químicas das membranas antes e depois da reciclagem. A caracterização da membrana foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Microscopia de Força Atômica (AFM). As caracterizações confirmaram uma notável transformação nas propriedades seletivas e na morfologia da membrana reciclada. Os resultados experimentais indicam que as membranas recicladas podem ser usadas com sucesso em processos análogos à microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), demonstrando satisfatório desempenho de fluxo e comportamento de resistência à incrustação, a qual pode ser facilmente removida mediante limpeza convencional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Membranas, Reciclagem, Osmose Inversa, Tratamento oxidativo.

### **INTRODUÇÃO**

O envelhecimento de membranas poliméricas de Osmose Inversa (OI) é esperado devido à ocorrência de incrustações orgânicas ou inorgânicas irreversíveis ou pela exposição frequente a agentes químicos de limpeza, o que resulta no declínio de desempenho ou numa falha completa da membrana, levando ao não cumprimento de especificações ou perda de eficiência do processo (ANTONY *et al.* 2016; SURAWANVIJIT *et al.*, 2016).

Devido à grande expansão do uso de membranas de OI em todo o mundo ao longo das últimas décadas, alguns estudos recentes vêm reforçando a importância de ampliar o ciclo de vida dessas membranas, por meio de estratégias de reutilização ou reciclagem de membranas, com vistas a reduzir os crescentes impactos econômicos e ambientais associados à disposição dos módulos em aterros (LAWLER *et al.*, 2013; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015; LANDABURU-AGUIRRE *et al.*, 2016; COUTINHO DE PAULA, AMARAL, 2017).

Assim, com o propósito de evitar o descarte descontrolado de membranas, o objetivo deste estudo foi realizar a reciclagem de membranas de OI e caracterizar o desempenho e as propriedades físico-químicas das membranas recicladas. O método de reciclagem é simples, uma vez que se baseia no tratamento oxidativo de membranas

compósitas de poliamida aromática (LAWLER *et al.*, 2013; GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2015; COUTINHO DE PAULA *et al.*, 2016, 2017). A reciclagem direta de membranas por meio de conversão química vem ganhando grande interesse nos âmbitos acadêmico e industrial. De acordo com Coutinho de Paula *et al.* (2017), o processo de reciclagem por oxidação envolve a imersão da membrana em hipoclorito de sódio (NaClO) comercial 10-12% com intensidade de contato equivalente a ~300.000 ppm-h.

Para a limpeza química inicial de membranas, diversos procedimentos e agentes químicos individuais e em pares, na combinação de três categorias químicas, incluindo soluções alcalinas, ácidas e agentes quelantes podem ser empregados, com o objetivo de remover incrustações e assim recuperar o fluxo de permeado (MADAENI, SAMIEIRAD, 2010; ANG *et al.*, 2011 b).

O desempenho de permeabilidade à água destilada e seletividade ao cloreto de sódio (NaCl) foram avaliados e comparados entre as membranas descartadas e as membranas recicladas com o propósito de verificar as mudanças de características nas propriedades seletivas. Por isso, a limpeza química é recomendada para as membranas descartadas, previamente à reciclagem. As estruturas físico-químicas das membranas descartadas e recicladas também foram caracterizadas e comparadas, pois o conhecimento das estruturas das membranas é de fundamental importância para o entendimento do seu desempenho e uso em processos de separação. Além disso, dentro dos objetivos de avaliar a aplicação de membranas recicladas, uma avaliação sistemática de tendência à incrustação foi considerada fundamental.

Este estudo insere-se numa pesquisa mais abrangente que desenvolve a avaliação de viabilidade da reciclagem de membranas de OI descartadas para aplicação em outros processos de separação com especificações menos restritivas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em uma unidade de permeação em escala de bancada que dispõe de uma célula de aço inoxidável com 4,5 cm de raio e altura interna de 1 mm (área de permeação aproximada de 64 cm<sup>2</sup>), simulando uma operação com membrana plana. O sistema é composto por um tanque de alimentação, uma bomba conectada a um controlador de velocidade, um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, uma válvula para ajuste da pressão, manômetro e medidor de temperatura. As amostras de membranas de OI utilizadas neste estudo foram retiradas de um módulo espiral, *FilmTec* modelo BW30, de 8 polegadas de diâmetro por 40 polegadas de comprimento (equivalente a 2,0·10<sup>-1</sup> m por 1,0 m). Para a membrana BW30 nova, o fluxo de permeado é 43 ± 15 m<sup>3</sup>·dia<sup>-1</sup> e a rejeição salina NaCl (2,0 g·L<sup>-1</sup>) é 99,5% (Dow, 2012).

Previamente ao método de reciclagem, uma limpeza química convencional demonstrou ser eficiente para recuperar a permeabilidade à água, auxiliada por um procedimento de reumedecimento das membranas. A limpeza selecionada foi realizada à temperatura ambiente (25 °C) em duas etapas, sendo que a etapa 1 envolveu imersão em solução NaOH a 0,1% (m/m) e a etapa 2 com 0,2% (m/m) de HCl, com duração de 15 horas cada. Devido ao fato de a membrana descartada, tal como recebida, não ter recebido cuidados básicos de armazenamento, tornando-se ressecada, foi conduzido um procedimento voltado ao seu reumedecimento, após a limpeza química, sendo selecionada a imersão da membrana em uma mistura 50% etanol-água (v/v) durante 15 min, conforme Coutinho de Paula *et al.* (2017).

O procedimento completo de limpeza química, reumedecimento e método de reciclagem adotado foi repetido para membranas de OI descartadas de três origens e aplicações diferentes, demonstrando-se a reprodutibilidade dos resultados, sendo que todos os ensaios foram conduzidos em triplicata.

Os ensaios de permeabilidade com água foram realizados antes e após a limpeza química para verificar a eficiência dos procedimentos de limpeza, e também após os tratamentos oxidativos. A determinação da permeabilidade foi precedida de um período de compactação mecânica da membrana, utilizando água destilada, até estabilização do fluxo. A permeabilidade foi investigada mediante medição de fluxo de permeado de água destilada em fluxo tangencial-axial. Foram avaliadas quatro condições de pressão (entre 15 e 6 bar), usando volume de alimentação de 2 L, vazão de 2,4 L·min<sup>-1</sup> em regime laminar (com número de Reynolds de 848). A temperatura foi mantida em torno de 25 °C mediante a inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. A permeabilidade da membrana (expressa em L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·bar<sup>-1</sup>) corresponde ao coeficiente angular

da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) em função da pressão aplicada (bar). Os valores de fluxo de permeado foram normalizados a 25 °C usando um fator de correção relacionado à viscosidade do fluido. Para os testes de rejeição salina, foram usadas soluções-padrão de NaCl a  $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 7, temperatura de 25 °C, recuperação de 15%, pressão de 15,5 bar para as membranas de OI e de 1 bar para as membranas recicladas. Medidas de condutividade elétrica ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) foram tomadas (condutivímetro portátil Hanna HI 9835 com sonda de eletrodo modelo HI 76309) da solução de alimentação com NaCl e do permeado, convertidas em concentração de NaCl ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) por meio de uma curva de calibração. A porcentagem de rejeição ao sal da membrana é calculada pela redução da concentração de NaCl do permeado em relação à alimentação.

As amostras de membranas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando equipamento Jeol JSM 6360LV, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) utilizando um Pioneer Si (Li) com uma resolução de 134 eV e Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando o Asylum Research MFP-3D-AS com sonda AC 160TS em modo de contato intermitente. A preparação básica das amostras para as caracterizações requer a secagem completa. Amostras de membranas novas e descartadas foram retiradas de água destilada e deixadas à secagem natural por um mínimo de 48 horas a 25 °C. No caso das membranas recicladas, elas foram imersas em etanol, seguidas de n-hexano, sendo cada passo durante 3 horas à temperatura de 25 °C. Em seguida, as amostras foram secas por evaporação durante 24 horas a 25 °C. Utilizou-se a troca de solventes com etanol e n-hexano para deslocar a água e impedir modificação das características originais e/ou colapso dos microporos da amostra durante a secagem, devido à elevada tensão superficial da água (PUCCA, 2010).

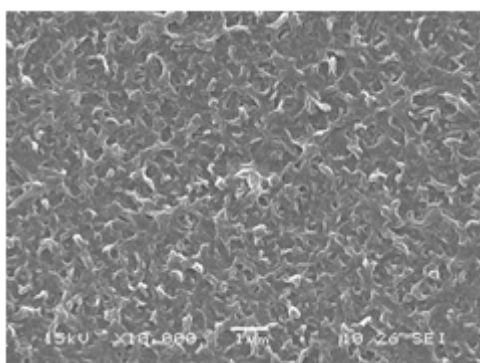
A avaliação das membranas recicladas quanto à tendência à incrustação e remoção de componentes orgânicos usou um efluente sintético. O modelo de incrustação adotado utilizou albumina de soro bovino (BSA), alginato de sódio, ácido húmico e ácido caprílico, representando, respectivamente, proteínas, polissacarídeos, substâncias húmicas e ácidos graxos, que são onipresentes em matéria orgânica de efluentes (ANG *et al.*, 2011 a; TANG *et al.* 2011). A solução de alimentação com incrustantes foi na concentração total de  $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (MARTÍN *et al.*, 2015), sendo cada incrustante na concentração de  $0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Os ensaios de incrustação acelerada foram realizados sob diferentes pressões transmembranas (2, 1,5, 1 e 0,5 bar), vazão de  $2,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , pH ajustado a  $\sim 7$  e temperatura de 25 °C, com operação durante 30 h cada. A recuperação do fluxo de permeado também foi avaliada mediante ciclos sucessivos de ensaios de incrustação e limpeza química, totalizando 150 h (cinco ciclos). As condições experimentais durante estes testes foram à pressão de 0,5 bar, vazão de  $2,4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , pH  $\sim 7$  e temperatura de 25 °C.

Por fim, foram realizadas análises de COT, DQO (APHA, 2005), proteínas (LOWRY *et al.*, 1951), carboidratos (DUBOIS *et al.*, 1956) e substâncias húmicas (FROLUND, GRIEBE, NIELSEN, 1995) das amostras de alimentação e do permeado. A seletividade da membrana reciclada aos compostos orgânicos foi determinada com base no resultado dessas análises, com o auxílio de curvas de calibração previamente construídas para soluções de cada um dos contaminantes selecionados.

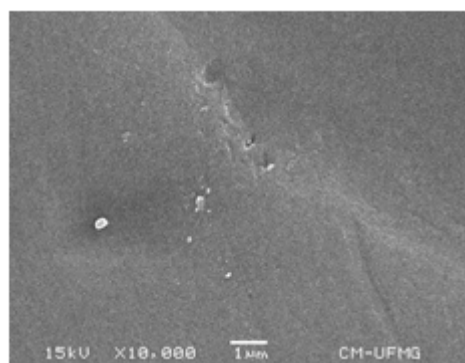
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que a membrana reciclada exibe um aumento notável de fluxo de água em relação à membrana de OI descartada. A permeabilidade aumentou de  $\sim 2$  para valores entre  $81$  e  $124 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$  após o tratamento oxidativo com NaClO, enquanto a rejeição de sal diminuiu de  $97,2 \pm 0,8$  para  $16,7 \pm 2,5\%$ , conforme objetivos do presente estudo. Portanto, a membrana reciclada mostrou desempenho similar a membranas porosas, que são usadas em processos de MF ou UF.

As análises de MEV foram usadas para estudar a morfologia das membranas e a Figura 1 mostra as micrografias da superfície das amostras antes e após a reciclagem.



(a)



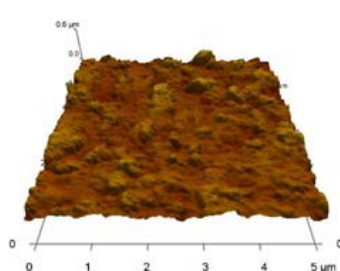
(b)

**Figura 1: Micrografias MEV (ampliação de 10.000X): a) membrana descartada, tal como recebida, b) membrana reciclada via tratamento oxidativo.**

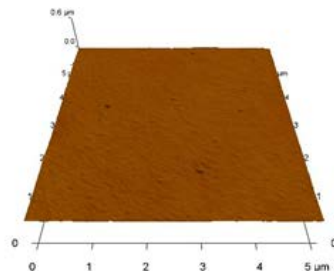
A partir da Figura 1, uma transformação na morfologia da membrana foi observada, na qual a topografia de “cumes e vales”, que é típica da superfície de membranas de OI de poliamida aromática, devido ao seu processo de fabricação por polimerização interfacial (DONOSE *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2014), deu lugar a um estado de superfície bastante distinto, caracterizada pela supressão de contrastes entre regiões claras e escuras, o que revela uma superfície expressivamente mais lisa.

Na análise química elementar qualitativa realizada pelo EDS, acoplado ao MEV, os espectros mostraram picos correspondentes aos elementos que compõem a estrutura da membrana polimérica, principalmente constituída de carbono (C) e oxigênio (O), bem como de enxofre (S), referente à camada de suporte da membrana, em polissulfona. Além disso, foi possível observar a presença de depósitos identificados por sódio, alumínio, silício, cálcio, potássio, magnésio e fósforo (respectivamente Na, Al, Si, Ca, K, Mg e P) que, certamente, são decorrentes do uso anterior das membranas no processo de tratamento de água com pré-tratamento biológico e possível uso de coagulantes químicos. Para a membrana reciclada, o espectro indicou somente a presença de C, O e S, o que era esperado após a limpeza química da membrana e o tratamento oxidativo.

A Figura 2 apresenta as imagens topográficas 3D obtidas por AFM para áreas escaneadas de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , em posições aleatórias da superfície das amostras, as quais foram usadas para determinar o parâmetro de rugosidade quadrática média (RMS) das membranas.



(a)



(b)

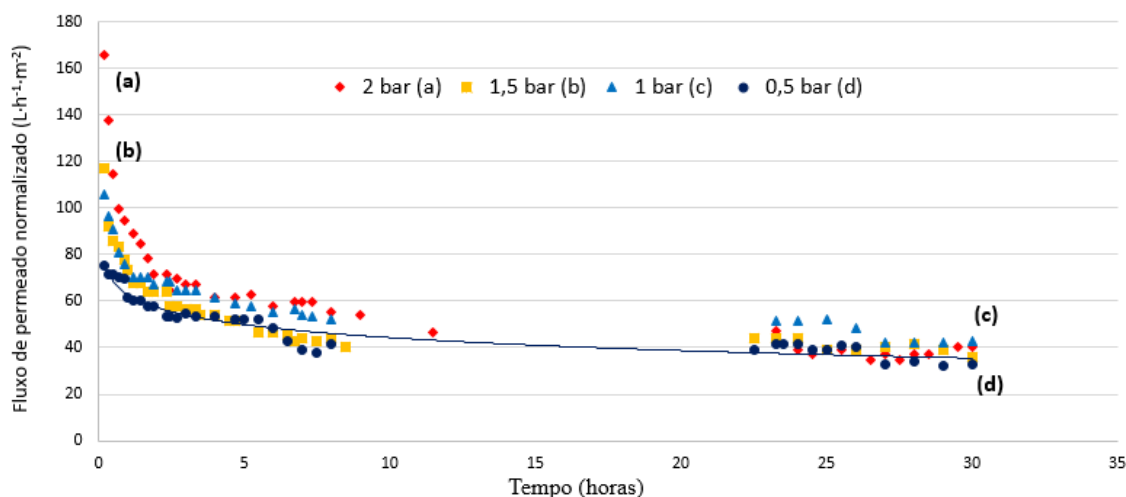
**Figura 2: Imagens AFM topográficas 3D (área de  $25 \mu\text{m}^2$ ): a) membrana descartada após limpeza química e reumedecimento, b) membrana reciclada via tratamento oxidativo.**

Pela Figura 2, a superfície da membrana reciclada se tornou marcadamente mais lisa, sendo que a medida de RMS obtida para a membrana (após receber limpeza química e reumedecimento) diminuiu de  $56,6 \pm 5,1 \mu\text{m}$ , que é um valor de rugosidade próximo à membrana de OI nova, para apenas  $6,1 \pm 0,96 \mu\text{m}$  na membrana reciclada. Essas mudanças podem ser atribuídas à degradação da camada superficial de poliamida aromática, conforme objetivo do método de reciclagem.

Na avaliação do comportamento da membrana reciclada durante a permeação do efluente sintético (mistura orgânica), o fluxo de permeado diminuiu gradualmente ao longo do tempo de operação. Isso ocorre devido à polarização da concentração e/ou incrustação, que são fenômenos típicos de processos de separação por

membranas, sendo que os mecanismos de incrustação podem ser reversíveis ou irreversíveis (TANG *et al.*, 2011).

A Figura 3 apresenta os resultados experimentais do fluxo de permeado normalizado a 25 °C em função do tempo, ao longo de 30 h de permeação contínua da mistura de incrustantes orgânicos, que usou quatro amostras de membranas recicladas, uma para cada pressão avaliada.



**Figura 3: Resultados experimentais de fluxo de permeado normalizado ( $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ) em função do tempo (30 h de permeação contínua de mistura orgânica incrustante pH ~7) da membrana reciclada a diferentes pressões, sendo: 2 bar (a), 1,5 bar (b), 1 bar (c) e 0,5 bar (d) (vazão  $2,4 L \cdot min^{-1}$ , 25 °C).**

A Figura 3 permite observar que houve uma queda acentuada de fluxo de permeado durante as primeiras horas de permeação, que era esperado para o processo, associado com a acumulação de incrustações. Após cerca de ~7 h de operação, o fluxo de permeado deixou de variar de modo expressivo com o tempo, aproximando-se do estado estável. Ao final do período, a partir de ~24 h, todas as curvas se estabilizaram em  $\sim 40 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ .

Com base nos resultados experimentais, observou-se que em pressões mais elevadas, ocorreu um maior declínio do fluxo em comparação com a pressão mais baixa, assim, o melhor desempenho de permeação foi proporcionado sob uma pressão de 0,5 bar, que também é favorável à economia energética. Ao final do ensaio, uma camada de torta (deposição, formação de gel) sobre a superfície da membrana foi observada. Durante a permeação, o fluxo de permeado diminuiu à medida que a espessura da torta aumenta, uma vez que os materiais retidos próximos à superfície da membrana provocam resistência adicional à transferência de massa do fluido, conforme reportado por Tang *et al.* (2011). Ressalta-se que esse tipo de incrustação é uma situação favorável à operação da membrana reciclada, pois pode ser removida mediante uma lavagem física apropriada de superfície. De fato, uma série de testes de limpeza, demonstrou que a limpeza física por recirculação de água, seguida de imersão em solução NaOH 0,1% (m/m) durante 20 min à temperatura de 25 °C, possibilitou uma recuperação satisfatória da permeabilidade da membrana reciclada em cerca de 80% ao longo de ciclos sucessivos de incrustação e limpeza com duração total de 150 h.

Por fim, a Tabela 1 reúne os resultados da caracterização física e química, bem como análises de proteínas, carboidratos e substâncias húmicas das amostras da mistura orgânica de alimentação e do permeado, com indicação das respectivas remoções.

**Tabela 1: Comparação entre resultados dos parâmetros analisados da mistura orgânica e permeado**

Parâmetro	Unidade	Mistura orgânica	Permeado	Remoção (%)
pH	-	6,92	6,24	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.950	1.940	-
Cor aparente	uH	516	6,7	98,7
Turbidez	UNT	25,3	0,131	99,5
UV <sub>254</sub>	$\text{cm}^{-1}$	0,90387	0,46185	48,9
COT	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.290	3.021	8,2
DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.928,1	3.518,2	11,7
Proteínas	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	27,8	7,9	71,6
Carboidratos	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	22,1	11,9	46,0
Substâncias húmicas	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	28,9	7,7	73,4

Conforme indicado na Tabela 1, a considerável redução na cor aparente e turbidez pode ser explicada pela remoção do ácido húmico, que é responsável pela coloração da mistura orgânica estudada, ou seja, remoção de sólidos suspensos. No entanto, como esperado, não removeu a porção de matéria orgânica solúvel presente, que é indicado, principalmente, pela pequena remoção de COT e DQO.

O COT quantifica a quantidade de matéria orgânica, enquanto o UV<sub>254</sub> é um parâmetro que pode ser utilizado para estimar as substâncias húmicas, uma vez que este comprimento de onda é característico de grupos aromáticos e ligações duplas.

Em síntese, a avaliação das eficiências de rejeição para os diversos parâmetros avaliados na amostra de permeado da mistura orgânica forneceu a seguinte sequência: turbidez > cor aparente > substâncias húmicas > proteínas > UV<sub>254</sub> > carboidratos > DQO > COT.

Os resultados analíticos explicitam que a membrana reciclada proporcionou elevadas rejeições de substâncias húmicas (ácido húmico), proteínas (BSA) e razoável remoção de carboidratos (alginato de sódio), indicando que esses compostos têm um papel significativo na formação de incrustações da membrana reciclada. Enquanto isso, o ácido graxo (ácido octanóico) certamente é o principal contribuinte ao teor orgânico do permeado.

## CONCLUSÕES

As conclusões que se seguem podem ser tiradas dos resultados experimentais:

- os resultados de desempenho das membranas recicladas mostram que a permeabilidade média à água está entre 81 e 124  $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ .
- as análises por MEV e AFM confirmaram que ocorreu uma transformação marcante nas propriedades físico-químicas da superfície da membrana após a reciclagem e as alterações topográficas são atribuídas à degradação da camada superficial de poliamida aromática.
- testes de incrustação utilizando uma mistura de contaminantes orgânicos e a observação do declínio de fluxo demonstraram que o melhor desempenho de permeação foi obtido sob uma pressão de 0,5 bar, que corresponde a um baixo consumo de energia. O tipo de incrustação observado foi a formação de camada de torta. Assim, uma limpeza física com água e limpeza alcalina em imersão por 20 min foi eficiente para recuperar a permeabilidade da membrana durante ciclos sucessivos de incrustação e limpeza ao longo de 150 horas de operação.
- as análises de parâmetros físico-químicos do permeado obtido do tratamento da mistura orgânica com a membrana reciclada indicou altas remoções de turbidez, cor aparente, substâncias húmicas e proteína, ou seja, material não dissolvido.
- considerando o acima exposto, as membranas recicladas oferecem potencial para utilização em processos de microfiltração ou ultrafiltração com bom desempenho de fluxo e resistência à incrustação.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais) pelo apoio ao desenvolvimento deste estudo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANG, W.S., TIRAFERRI, A., CHEN, K.L., ELIMELECH, M. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *Journal of Membrane Science*, v. 376, p. 196–206, 2011 (2011 a).
2. ANG, W.S., YIP, N.Y., TIRAFERRI, A., ELIMELECH, M. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning. *Journal of Membrane Science*, v. 382, p. 100-106, 2011 (2011 b).
3. ANTONY, A., BRANCH, A., LESLIE, G., LE-CLECH, P. Impact of Membrane Ageing on Reverse Osmosis Performance – Implications on Validation Protocol. *Journal of Membrane Science*, v. 520, p. 37-44, 2016.
4. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
5. COUTINHO DE PAULA, E., AMARAL, M.C.S. Extending the life-cycle of reverse osmosis membranes: A review. *Waste Management & Research*, v. 35(5) p. 456–470, 2017. Available Online 18 January 2017.
6. COUTINHO DE PAULA, E.; GOMES, J. C. L.; AMARAL, M. C. S. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes by oxidative treatment: a technical evaluation. *Water Science and Technology*, v. 35(9), 2017. Available Online 20 April 2017, wst2017238.
7. COUTINHO DE PAULA, E., GOMES, J.C.L., AMARAL, M.C.S. *Recycling of reverse osmosis membranes by chemical oxidation*. In: A. García, R. Philippe. (Ed.). DESAL - 5º Congreso Latinoamericano de Desalación y Reúso del Agua. Santiago, Chile, Octubre, 2016.
8. DONOSE, B.C., SUKUMAR, S., PIDOU, M., POUSSADE, Y., KELLER, J., GERNJAK, W. Effect of pH on the ageing of reverse osmosis membranes upon exposure to hypochlorite. *Desalination*, v. 309, p. 97–105, 2013.
9. DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, p. 350-356, 1956.
10. FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 43, p. 755–761, 1995.
11. GARCÍA-PACHECO, R., LANDABURU-AGUIRRE, J., MOLINA, S., RODRÍGUEZ-SÁEZ, L., TELI, S.B., GARCÍA-CALVO, E. Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, v. 495, p. 305-315, 2015.
12. LANDABURU-AGUIRRE, J., GARCÍA-PACHECO, R., MOLINA, S., RODRÍGUEZ-SÁEZ, L., RABADÁN, J., GARCÍA-CALVO, E. Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination. *Desalination*, v. 393, p. 16-30, 2016.
13. LAWLER, W., ANTONY, A., CRAN, M., DUKE, M., LESLIE, G., LE-CLECH, P. Production and characterization of UF membranes by chemical conversion of used RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 447, p. 203–211, 2013.
14. LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biology Chemistry*, v. 193, p. 265-275, 1951.
15. MADAENI, S.S., SAMIEIRAD, S. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by wastewater. *Desalination*, v. 257, p. 80-86, 2010.
16. MARTÍN, A., ARSUAGA, J.M., ROLDÁN, N., ABAJO, J., MARTÍNEZ, A., SOTTO, A. Enhanced ultrafiltration PES membranes doped with mesostructured functionalized silica particles. *Desalination*, v.357, p. 16-25, 2015.
17. PUCCA, P.T.P. *Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima*. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo. São Paulo, 2010.
18. SURAWANVIJIT, S., RAHARDIANTO, A., COHEN, Y. An Integrated approach for characterization of polyamide reverse osmosis membrane degradation due to exposure to free chlorine. *Journal of Membrane Science*, v. 510. p.164-510, 2016.
19. TANG, C.Y., CHONG, T.H., FANE, A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 164, p. 126–143, 2011.

20. ZHOU, C., YE, D., JIA, H., YU, S., LIU, M., GAO, C. Surface mineralization of commercial thin-film composite polyamide membrane by depositing barium sulfate for improved reverse osmosis performance and antifouling property. *Desalination*, v. 351, p. 228-235, 2014.