

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

NATHÁLIA FERRONATO LIVINALI

**ESTUDO DA PERFORMANCE DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E FERRO DE ÁGUAS.**

CAXIAS DO SUL

2021

NATHÁLIA FERRONATO LIVINALLI

**ESTUDO DA PERFORMANCE DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE MANGANÊS E FERRO DE ÁGUAS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade de Caxias do Sul, área do conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, como parte dos requisitos exigidos para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Química, sob a orientação da professora Dra. Camila Baldasso.

CAXIAS DO SUL

2021

Dedico este trabalho aos meus pais Eliane (*in memoriam*) e Alcides por sempre me incentivarem a nunca desistir e lutar por tudo que sonho, pelo exemplo de dedicação e coragem e por serem em momentos de maior dificuldade, meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Camila Baldasso, por toda orientação, confiança, disponibilidade, compreensão, incentivo, exemplo profissional e todo conhecimento passado para a realização deste trabalho e também em todo o percorrer da graduação. Por ter despertado em mim o entusiasmo com a inovação e pesquisa científica.

Aos membros da banca examinadora deste trabalho, professores Luís Rafael Bonetto e Tomás Augusto Polidoro, por todas as contribuições para o aperfeiçoamento da pesquisa e profissional.

À Jocelei Duarte, analista do laboratório de membranas e materiais (LAMEM), por disponibilizar o laboratório para realização de todos os ensaios, por toda a ajuda, contribuições, disposição que facilitaram a execução e compreensão dos ensaios.

Ao LQUI e ao LAPAM por fornecerem insumos e a realização das análises fundamentais a avaliação das técnicas utilizadas nesta pesquisa.

A todos colegas e amigos que estiveram presentes na minha jornada até aqui compartilhando das mesmas dificuldades e também por todos os momentos de alegria que contribuíram para incentivar o andamento deste trabalho. Entre eles: Ana Carla, Débora, Laura, Letícia, Vanessa, Viviane, Yasmin.

À minha irmã Déborah, por todo o amor, incentivo, companheirismo, conselhos e compreensão em toda essa trajetória.

À minha sobrinha e afilhada, Ana Carolina, por ser uma das maiores alegrias da minha vida, por ter o sorriso mais lindo do mundo e pelo futuro brilhante que tem pela frente.

Ao meu pai, Alcides, por toda a força, apoio, por ser meu amigo mais sincero, por nunca me deixar desistir e por ser o meu exemplo de dedicação, coragem e perseverança.

À minha mãe Eliane (*in memoriam*), por ser responsável por tudo o que eu sou e por ter me dado a essência e o exemplo mais lindo de como um ser humano deve ser.

À toda minha família, vocês são minha base, meu tudo, amo vocês!

E por fim a Deus, por toda minha vida, pela saúde, determinação, fé que foram a base para a conclusão desta pesquisa.

"Devemos acreditar que somos talentosos para algumas coisas, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada."

Marie Curie

RESUMO

Estações de tratamento de água enfrentam diversos problemas na estiagem, em consequência da intensificação da retirada de água de níveis inferiores das barragens, onde há maior percentual de matéria orgânica e disponibilidade de íons metálicos, entre eles o manganês e o ferro presentes em altas concentrações na água a ser tratada. Esses metais quando dissolvidos na água podem entrar em contato com oxigênio da atmosfera e oxidar, originando cor e sabor à água e quando em excesso no organismo, podem afetar o sistema neurológico e muscular humano. À vista disso, a pesquisa em questão, pretende sugerir uma opção de melhoria aos processos de tratamento utilizados pelos sistemas de abastecimento público brasileiro, com a adição dos processos de separação por membranas de osmose inversa e eletrodialise, a fim de adequar a concentração desses íons na água tratada à legislação aplicada pelo Ministério da Saúde na Portaria 5/2017, que destaca limites de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para manganês e ferro respectivamente. Para alcançar esse objetivo, foram utilizadas três soluções sintéticas na alimentação do processo, diferenciadas pelos íons presentes em solução, para o estudo da remoção isoladamente e em conjunto dos metais. As soluções foram sintetizadas a partir de dois sais hidratados e nomeadas como segue: Solução A (MnSO_4), B (FeSO_4) e C (MnSO_4 e FeSO_4). No teste com a membrana de osmose inversa, previamente realizou-se ensaios de compactação e permeabilidade hidráulica inicial e após os testes de retenção com cada solução de estudo, a pressão aplicada no sistema foi de 6 bar. O teste com a técnica de eletrodialise ocorreu em um sistema de três compartimentos, com a membrana catiônica e aniônica (utilizadas de forma alternadas), com o objetivo de desmineralização do compartimento central, e para verificar a qualidade dos testes, anteriormente aos ensaios de retenção, foi determinada a corrente limite para o sistema com cada solução de alimentação. Os dois processos estudados atingiram resultados promissores quanto ao percentual de retenção total de íons, a osmose inversa obteve 99 % de retenção para a solução A, 93 % para a B e 98 % para a C e o sistema de eletrodialise chegou a 99,76 % para solução A, 98,45 % para B e 99,32 % para a C. A técnica de eletrodialise foi capaz de atender a legislação brasileira exigida para a concentração dos íons manganês e ferro em água tratada, para todos os testes de retenção realizados no sistema. Os Processos de Separação por Membranas estudados foram promissores para a proposta de aprimorar o tratamento de água convencional, é necessário maior aprofundamento neste contexto para a implementação real das técnicas em estações de tratamento de água.

Palavras-chave: osmose inversa, eletrodialise, potabilidade, retenção

ABSTRACT

Water Treatment Plants face several problems during droughts, as a result of the intensification of water withdrawal from the lower levels of dams, where there is a higher percentage of organic matter and availability of metal ions, among them manganese and iron present in high concentrations in the water source. These metals are dissolved in water, oxygen in the water is oxidizing and precipitating the iron and manganese, because of that the appearance and taste of water change, when in excess in the body they can affect the human neurological and muscular system. These metals when dissolved in water can come into contact with oxygen from the atmosphere and oxidize, giving color and taste to the water, and when in excess in the body can affect the human neurological and muscular system. In view of this, this research aims to suggest an option for improving the treatment processes used by Brazilian public supply systems, with the addition of membrane separation processes of reverse osmosis and electro dialysis, in order to adjust the concentration of these ions in treated water to the legislation applied by the Ministry of Health in Directive 5/2017, which highlights limits of $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for manganese and iron, respectively. To reach this objective, three synthetic solutions were used in the process feed, distinguished by the ions present in solution, to study the removal of metals in individual and in combination. The solutions were synthesized from two hydrated salts and named as follows: Solution A (MnSO_4), B (FeSO_4) and C (MnSO_4 and FeSO_4). In the test with the reverse osmosis membrane, the initial hydraulic permeability and compaction tests were carried out and after the retention tests with each study solution, the pressure applied in the system were 6 bar. The test with the electro dialysis technique occurred in a three-compartment system, with the cationic and anionic membrane (used alternately), with the objective of demineralizing the central compartment, and to verify the quality of the tests, prior to the retention tests, the limiting current for the system with each feed solution was determined. The two processes studied achieved promising results regarding the percentage of retention, a reverse osmosis obtained 99% retention for solution A (manganese present), 93% for B (iron present) and 98% for C (mixed solution) and electro dialysis system reached 99.76% for solution A, 98.45% for B and 99.32% for C. The electro dialysis technique was able to meet the Brazilian legislation required for the concentration of manganese and iron ions in treated water, for all the retention tests performed in the system. The Separation Process by Membranes studied were promising for the proposal to improve conventional water treatment, further deepening in this context is necessary for the actual implementation of the techniques in water treatment plants.

Key words: reverse osmosis, electro dialysis, drinking water, retention.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de estações de tratamento de água convencionais.....	25
Figura 2 - Esquema da separação de fases que ocorre em membranas	29
Figura 3 - Representação fluxos transversal e tangencial em PSM's.....	31
Figura 4 - Comparação entre fenômenos de osmose e osmose inversa.....	32
Figura 5 - Esquema do processo de separação por ED.....	34
Figura 6 - Curva corrente-potencial para determinação da corrente limite.....	40
Figura 7 - Fluxograma de operação da membrana de OI	46
Figura 8 - Fluxograma do processo de eletrodialise em escala laboratorial.....	49
Figura 9 – Fotografia do sistema completo de ED utilizado para remoção de Mn^{+2} ou/e Fe^{+2}	50
Figura 10 - Eletrodos de Platina utilizados no processo de ED.....	50
Figura 11 - Curva de compactação da membrana de OI	54
Figura 12 - Comparações das permeabilidades iniciais com as permeabilidades das soluções A, B e C.....	55
Figura 13 - Comparação das curvas das permeabilidades iniciais, após solução e após limpeza	58
Figura 15 - Curvas corrente-potencial para as soluções A, B e C no sistema de eletrodialise.	63
Figura 16 - Curvas de percentual de desmineralização versus tempo de processo.	66
Figura 17 - Curvas de condutividade versus tempo para cada solução estudada no sistema de ED.....	69
Figura 18 - Curvas de pH versus tempo para cada solução de estudo.....	71
Figura 19 - Curvas de R_a versus tempo de teste decorrido para cada solução de estudo.	72
Figura 20 - Membranas íon-seletivas antes e após os ensaios de eletrodialise	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de disponibilidade hídrica per capita nos estados do Brasil.....	19
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos da água em foco neste trabalho	21
Tabela 3 - Comparação entre as características principais de alguns Processos de Separação por Membranas comerciais.	30
Tabela 4 - Soluções para limpeza química da membrana de OI	44
Tabela 5 - Propriedades das membranas HYDRODEX ® (HDX100 e HDX200)	45
Tabela 6 - Procedimento de limpeza química da membrana.....	48
Tabela 7 - Procedimentos realizados na pesquisa com a membrana de OI.....	52
Tabela 8 - Procedimentos realizados com o sistema de ED	53
Tabela 9 - Comparação de valores de permeabilidade das curvas obtidas.....	56
Tabela 10 - Cálculo percentual de fouling em relação as permeabilidades obtidas	59
Tabela 11 – Valores de concentração dos analitos na alimentação, permeado e concentrado e percentual de retenção da membrana de OI para cada solução.	61
Tabela 12 - Valores obtidos de corrente limite e corrente aplicada no processo	64
Tabela 13 - Condições iniciais e finais do teste de determinação da densidade de corrente limite	65
Tabela 14 - Dados de concentração inicial e final dos íons, percentual de retenção e de desmineralização no sistema de ED.	67
Tabela 15 - Dados para a construção da curva de compactação de OI	86
Tabela 16 - Dados para a construção da curva de permeabilidade inicial com água destilada para o teste com a solução A	87
Tabela 17 - Dados para a construção da curva de permeabilidade da solução A.....	87
Tabela 18 - Dados para a construção da curva de permeabilidade com água destilada após a solução A.....	88
Tabela 19 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza – Inicial para o teste com a solução B.....	88
Tabela 20 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza – Inicial para o teste com a solução C.....	90
Tabela 21 - Dados para a construção da curva de permeabilidade da solução C	90
Tabela 22 - Dados para a construção da curva de permeabilidade com água destilada após a solução C	91

Tabela 23 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza	91
Tabela 24 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução A).	92
Tabela 25 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução A).	92
Tabela 26 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução A).	93
Tabela 27 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução A.	94
Tabela 28 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução B).	95
Tabela 29 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução B).	95
Tabela 30 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução B).	96
Tabela 31 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução B.	97
Tabela 32 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução C).	98
Tabela 33 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução C).	98
Tabela 34 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução C).	99
Tabela 35 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução C.	100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CONCEITOS RELACIONADOS À ÁGUA	18
2.1.2	Propriedades e Parâmetros de qualidade da água	19
2.1.3	Os metais na água	21
2.1.3.1	Manganês (Mn)	22
2.1.3.2	Ferro (Fe).....	22
2.2	PROBLEMAS RELACIONADOS AO FERRO E MANGANÊS	23
2.3	ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS	24
2.3.1	Estratificação e inversão térmica em barragens.....	24
2.3.2	Etapas convencionais ou de ciclo completo	25
2.3.2.1	Coagulação	26
2.3.2.2	Floculação.....	26
2.3.2.3	Decantação.....	26
2.3.2.4	Filtração, desinfecção e fluoretação	26
2.3.2.5	Tratamentos usuais aplicados à remoção de ferro e manganês	27
2.4	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	28
2.4.1	Osmose inversa (OI)	31
2.4.1.1	Caracterização do fluxo de uma membrana de OI	32
2.4.2	Eletrodialise (ED)	33
2.4.2.1	Eletrodos.....	35
2.4.3	Aplicação de membranas em tratamento de águas	36
2.4.4	Membranas aplicadas à remoção de metais.....	37

2.4.4.1	PSM's na retenção de ferro e manganês.....	37
2.4.5	Fenômenos inerentes aos Processos de separação por membranas	38
2.4.5.1	Polarização por concentração	38
2.4.5.1.1	<i>Corrente limite na ED</i>	39
2.4.5.2	<i>Fouling</i>	40
2.4.5.3	<i>Scaling</i>	41
2.4.6	Alternativas de limpeza.....	41
2.4.6.1	Limpeza Hidráulica e Mecânica	41
2.4.6.2	Limpeza química	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Materiais utilizados nos testes com a membrana de OI.....	44
3.1.1.1	Soluções de limpeza	44
3.1.1.2	Membrana de osmose inversa	44
3.1.2	Materiais utilizados nos testes com a membrana de ED.....	44
3.1.2.1	Soluções.....	44
3.1.2.2	Membranas íon-seletivas	45
3.2	MÉTODOS	45
3.2.1	Métodos para os ensaios com a membrana de OI	45
3.2.1.1	Sistema de OI	45
3.2.1.2	Permeabilidade hidráulica e compactação da membrana	46
3.2.1.3	Avaliação da eficiência de retenção da membrana.....	47
3.2.1.4	Análise do decaimento do fluxo	47
3.2.1.5	Limpeza da membrana.....	48
3.2.2	Métodos para os ensaios com a membrana de ED	49
3.2.2.1	Sistema de ED	49
3.2.2.2	Determinação do valor de corrente limite do processo de ED	50

3.2.2.3	Quantificação do percentual de retenção do sistema de ED.....	51
3.2.2.4	Análise da variação de parâmetros ao longo do processo de ED	51
3.3	TABELA DE PROCEDIMENTOS COM A MEMBRANA DE OI	52
3.4	TABELA DE PROCEDIMENTOS COM A MEMBRANA DE ED	52
3.5	ANÁLISE DE DADOS	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	OSMOSE INVERSA.....	54
4.1.1	Compactação da membrana de OI	54
4.1.2	Permeabilidade Hidráulica.....	55
4.1.2.1	Comparação entre permeabilidades.....	55
4.1.2.2	Cálculo percentual de <i>fouling</i> e sua remoção	57
4.1.3	Estudo do desempenho da membrana de OI	60
4.2	ELETRODIÁLISE	63
4.2.1	Corrente Limite	63
4.2.2	Estudo de desempenho do sistema de ED.....	66
4.2.2.1	Percentual de retenção de íons.....	66
4.2.2.2	Variação da condutividade ao longo do teste	68
4.2.2.3	Variação do pH ao longo do teste.....	70
4.2.2.4	Variação da resistência aparente ao longo do tempo.....	72
4.2.2.5	Reações químicas e geração de depósitos nas membranas íon-seletivas	73
4.3	COMPARAÇÃO DE PERCENTUAL DE RETENÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS DE OI E ED	75
4.4	APLICAÇÃO DOS PSM's ESTUDADOS EM ETA 's.....	75
5.	CONCLUSÃO.....	77
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78

REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A – DADOS DOS TESTES COM A MEMBRANA DE OI.....	86
A.1 COMPACTAÇÃO.....	86
A.2 SOLUÇÃO A	87
A.3 SOLUÇÃO B.....	89
A.4 SOLUÇÃO C.....	90
APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES COM A MEMBRANA DE ED.....	92
B.1 SOLUÇÃO A.....	92
B.2 SOLUÇÃO B	95
B.3 SOLUÇÃO C.....	98

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são afetados diariamente por descartes impróprios de indústrias e também pela atividade antrópica recorrente. De acordo com a Agência Nacional de Água (2019), somente 31 % dos cursos de água doce própria para consumo humano é de fácil acesso, distribuída em aquíferos e rios. Além de grande parte ser de difícil acesso, essas reservas são desigualmente distribuídas no mundo. No território brasileiro, as regiões mais populosas detêm somente 27 % da disponibilidade hídrica superficial do país.

As fontes de água doce, muitas vezes, possuem componentes que a tornam imprópria para consumo, sendo quase sempre necessário realizar algum tratamento para atender padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação vigente. Esses constituintes são provenientes tanto do ambiente natural como pela ação humana na natureza, e incluem microrganismos, sais, sólidos em geral, compostos orgânicos e inorgânicos, metais, que podem ocasionar diversos problemas no tratamento de água e apresentar efeitos à saúde humana. No caso dos metais, o efeito no organismo humano ocorre ao longo do tempo, os elementos metálicos predominantes nos aquíferos brasileiros são o manganês (Mn) e o ferro (Fe), devido às características geoquímicas das bacias hidrográficas.

Em períodos de estiagem, altas concentrações de manganês e ferro ocorrem, e intensificam-se pela retirada de água de níveis inferiores de barragens, onde há maior disponibilidade de nutrientes, crescimento de algas e aumento da liberação de íons Mn^{2+} e Fe^{2+} . Esses íons metálicos, em contato com o oxigênio da atmosfera, oxidam e assim originam cor e gosto na água distribuída para a população, podem danificar roupas e equipamentos sanitários, promovem incrustações nas redes de distribuição de água tratada, danificam equipamentos industriais quando está água é usada como matéria-prima de processos e mudam a coloração de plantas, entre outros efeitos deletérios. Em relação à saúde humana, podem afetar o sistema neurológico e muscular quando em excesso no organismo.

Dessa forma, a remoção desses íons é um dos grandes desafios enfrentados pelas estações de tratamento de águas no mundo. O tratamento convencional ou de ciclo completo, com adição das etapas de oxidação química e posterior filtração rápida, nem sempre é eficaz para remoção total, pelo fato de nem todos os metais dissolvidos precipitarem, e também porque as partículas de óxidos de manganês são menores que os poros apresentados na etapa de filtração, não sendo retidos. Ao passar para as redes de distribuição de água tratada, chegam aos reservatórios, contaminam a água consumida pela população. Para impedir a posterior

oxidação nas tubulações, aplica-se uma técnica extra, a dosagem de produtos químicos, como quelantes, que complexam os íons, tornando-os indisponíveis para oxidação.

De acordo com a Portaria nº 5 de 28 de setembro de 2017, expedida pelo Ministério da Saúde, os limites aceitáveis na água potável são de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o manganês e $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o ferro. A fim de adequar a concentração final dos íons a legislação e diminuir a dosagem de produtos químicos, optou-se pelos processos de separação por membranas (PSM's) como alternativa ambientalmente correta e promissora, para a realização desta pesquisa.

Primeiramente, aplicou-se a técnica de Osmose Inversa (OI) que se destaca por sua aplicabilidade na remoção de metais de soluções aquosas, atingindo percentuais próximos 94 % de retenção de níquel para o emprego de OI no estudo de Livinalli et al. (2018). Em comparação ao processo anterior estudou-se o sistema de Eletrodialise (ED), com igual destaque representado no trabalho de Venske et al (2015), onde a ED obteve 84 % retenção total de íons presentes em uma solução. O foco principal da pesquisa foi comparar a retenção ideal da membrana de OI e de ED, para soluções sintéticas dos metais, sem interferentes.

Acredita-se que os PSM's empregados serão capazes de alcançar índices de retenção de manganês e ferro que possam atender a legislação vigente pela Portaria 5/2017 para água de abastecimento público. Dessa forma, esse trabalho tem o intuito de fornecer, ferramentas para obtenção de água de qualidade para a distribuição à população e para a utilização como matéria-prima de processos industriais diversos, e apresentar alternativas para tratamentos de águas, para que esta seja reaproveitada.

1.1 OBJETIVO GERAL

Remover ferro e manganês de soluções sintéticas, através da utilização de processos de separação por membranas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o percentual de retenção de uma membrana de OI de manganês e ferro separados e em conjunto.

Identificar a influência do *fouling* na membrana de OI para as soluções com manganês e ferro separados e em conjunto.

Avaliar a eficiência de um método de limpeza química para remoção de *fouling* na membrana de OI, após os testes com as soluções com manganês e ferro separados e em conjunto.

Determinar o percentual de retenção em função da concentração das soluções para o sistema de ED de manganês e ferro, separados e em conjunto.

Analisar a eficiência da eletrodialise para remoção de sais, a partir da variação da condutividade elétrica e do pH para o sistema ao longo do período de teste com a membrana.

Verificar a variação do percentual de retenção em função da condutividade para o sistema de ED.

Comparar os percentuais de retenção obtidos para as mesmas soluções de estudo nas membranas de OI e ED.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITOS RELACIONADOS À ÁGUA

O componente inorgânico essencial para a matéria viva é a água, a qual se distribui em 75 % da superfície da Terra. O corpo humano necessita de diversas substâncias para seu funcionamento pleno, como por exemplo, magnésio (Mg), cálcio (Ca), fósforo (P), potássio (K), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), carbono (C), enxofre (S), sódio (Na), cloro (Cl), etc. A maioria desses elementos é encontrada na água, sendo essencial para o desenvolvimento do organismo humano, presente em dois terços deste (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

2.1.1 Disponibilidade hídrica

A quantidade de água total na superfície terrestre foi contabilizada entre $1,3 \times 10^9$ a $1,46 \times 10^9$ km³. Cerca de 97,5 % dessa água é salgada, 2,5 %, água doce, porcentagem própria para consumo. A parte permitida para utilização humana é localizada em: 69 % em geleiras de difícil acesso, 30 % em aquíferos e 1 % nos rios. O território brasileiro possui 12 % da quantidade de água mundial e 80 % dessa água está localizada na Amazônia (SPERLING, 2006; ANA, 2019; ANA, 2020).

Dessa forma, fica evidente a desuniformidade de distribuição hídrica entre os estados brasileiros em relação a sua população. As quatro regiões que representam 95 % da população brasileira possuem apenas 27 % da disponibilidade hídrica superficial do país (LIBÂNIO, 2010). Na Tabela 1, encontra-se a classificação de disponibilidade hídrica *per capita* nos estados da Federação.

Tabela 1 – Classificação de disponibilidade hídrica per capita nos estados do Brasil

STATUS	ESTADO
Abundância > 20.000 m ³ /hab.ano	Roraima
	Amazonas
	Amapá
	Acre
	Mato Grosso
	Pará
	Tocantins
	Rondônia
	Goiás
	Mato Grosso do Sul Rio Grande do Sul
Muito Rico > 10.000 m ³ /hab.ano	Maranhão
	Santa Catarina
	Paraná
	Minas Gerais
Rico > 5.000 m ³ /hab.ano	Piauí
	Espirito Santo
Situação correta > 2.500 m ³ /hab.ano	Bahia
	São Paulo
Pobre < 2.500 m ³ /hab.ano	Ceará
	Rio de Janeiro
	Rio Grande do Norte
	Distrito Federal
	Alagoas Sergipe
Situação crítica < 1.500 m ³ /hab.ano	Paraíba
	Pernambuco

Fonte: Adaptada de Libânio (2010).

2.1.2 Propriedades e Parâmetros de qualidade da água

A molécula da água é composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio. Estes, quando atraídos uns aos outros, formam agregados com propriedades estruturais distintas. Normalmente com a diminuição de temperatura, as substâncias perdem seu volume. No entanto, para a água é diferente, esta atinge sua massa específica máxima a 4°C; abaixo dessa temperatura, o volume aumenta. As ligações de hidrogênio são responsáveis pelas principais

propriedades da água, como viscosidade, tensão superficial, massa específica, entre outras (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Outra característica desse composto é ser o solvente universal de diversas substâncias, alterando-se em função destas. Esta capacidade de dissolução influencia as águas naturais que se diferenciam conforme as especificações de cada solo, onde está presente determinada bacia hidrográfica, que são expostas diariamente a variadas modificações provenientes de ações humanas, como também alterações climáticas. Assim, os cursos da água transportam superficialmente ou subterraneamente alterações temporais e espaciais, que também são influenciadas pelo metabolismo dos organismos aquáticos (LIBÂNIO, 2010).

Por este motivo, a água proveniente dos mananciais possui componentes que podem torná-la imprópria para o consumo e, portanto, deve ser exposta a tratamento, com o objetivo de atender os padrões de qualidade definidos pela legislação, sendo considerada potável (FUNASA, 2015). A água é caracterizada por parâmetros físicos, químicos e biológicos que demonstram a qualidade da água distribuída para população, quando estes alcançam valores superiores aos determinados pelo Ministério da Saúde na Portaria nº 5, de 28 de setembro de 2017, são classificados como impurezas (BRASIL, 2017).

Os parâmetros biológicos são resultados de exames bacteriológicos e hidrobiológicos, quantificam organismos microscópicos que podem dificultar o tratamento, indicar poluição, liberar toxinas, ação patogênica, modificar aspectos organolépticos da água, como por exemplo as algas (cianotoxinas), coliformes (*E.coli*) e outros. As características físicas e organolépticas referem-se à turbidez, cor (indica presença de trihalometanos (THM's), e varia com o pH), sabor, odor e temperatura (influi diretamente nas etapas de tratamento da água) e condutividade elétrica (quantidade de sais dissolvidos na água, estima de modo rápido quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD), quando elevada, aumenta solubilidade de precipitados de alumínio e ferro). As características químicas apresentam elevada importância para a escolha do tratamento e para a qualidade final da água. São elas: pH, alcalinidade e acidez, dureza, cloretos e sulfatos, ferro e manganês, nitratos e nitritos, oxigênio dissolvido (OD), compostos orgânicos e inorgânicos, fluoretos, fósforos, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A explicação dos parâmetros importantes para esse estudo encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos da água em foco neste trabalho

Parâmetro	Descrição	Influência	Valor permitido pelo Ministério da Saúde*
Turbidez	Partículas em estado coloidal	Indica presença de organismos e precipitados	95 % 0,5 uT / 5 % 1,0 uT
Cor	Medida de cor sem remoção de partículas suspensas	Indica presença de matéria orgânica.	< 15 uH
Oxigênio Dissolvido (OD)	Oxigênio presente na água	Sua presença propicia a oxidação de metais (Fe e Mn).	< 9,1 mg·L ⁻¹ a 20°C (água bruta)
pH	Expressa a acidez da água.	Para valores altos, ocorre a formação de precipitados de manganês.	6 a 9,5
Ferro (Fe)	Quantidade dissolvida e total	-	< 0,3 mg·L ⁻¹
Manganês (Mn)	Quantidade dissolvida e total	-	< 0,1 mg·L ⁻¹
Alumínio residual (Al)	Quantidade dissolvida e total	-	< 0,2 mg·L ⁻¹

Fonte: Adaptada de Di Bernardo; Dantas (2005) e *Brasil (2017)

2.1.3 Os metais na água

A potabilidade da água passa pelo estudo de metais presentes nela. Encontram-se na natureza em torno de 20 metais que apresentam alguma toxicidade para o ser humano, incluindo mercúrio (Hg), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Manganês (Mn), Tálíio (Tl), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Selênio (Se), Telúrio (Te), Antimônio (Sb), Berílio (Be), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Vanádio (V). Os dez primeiros apresentam maior presença no setor industrial. A ação antropológica disponibiliza esses metais no meio ambiente e, por

consequência, contaminam as fontes hidrológicas existentes, em atividades como: mineração, fundição, refinamento, agricultura (fertilizantes), entre outras, que são responsáveis pela contaminação desses metais na água (TAVARES; CARVALHO, 1992).

O efeito desses metais no corpo humano depende da concentração do metal em contato, sendo capaz de causar sérios danos à saúde, fisiológicos ou toxicológicos. Quando o organismo é exposto continuamente, por longos períodos, à água contaminada, acarreta efeito cumulativo, e problemas no sistema nervoso são identificados somente depois de seu estágio inicial, podendo passar de estágio crônico a agudo sem haver sinais clínicos (PORTO, 1991 apud NASCIMENTO; BARBOSA, 2005). A pesquisa de Nascimento e Barbosa (2005) identificou os metais mais comumente encontrados em um aquífero de Salvador, Bahia; são eles: manganês (Mn), ferro (Fe), chumbo (Pb) e arsênio (As).

O estudo de Spiandorello et al. (2011) apresentou características de um solo rico em ferro e manganês, este influencia diretamente a bacia hidrográfica de contribuição de uma das represas do município de Caxias do Sul – RS, o Faxinal.

2.1.3.1 Manganês (Mn)

O elemento manganês é o 12º mais abundante na Terra, compõe cerca de 0,1 % em massa da crosta terrestre. Os locais de maior ocorrência desse metal são rochas, solos, água e alimentos. Dessa forma, o corpo humano está em constante exposição ao manganês. A água potável pode conter manganês, devido à contaminação de poços naturais por despejos de pesticidas. Em quantidade certa, esta substância serve como um nutriente para mineralização óssea, regulação metabólica e fonte energética para o metabolismo (WHO, 1999).

Em águas, o manganês apresenta-se dissolvido como Mn^{2+} e na forma insolúvel como Mn^{4+} . Quando solúvel é mais estável, sendo de difícil remoção no tratamento. O valor máximo permissível pela legislação de potabilidade da água é de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, contudo, ao aplicar uma substância sequestrante de baixo risco à saúde, permite-se um teor de até $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como por exemplo, polifosfatos (BRASIL, 2017).

2.1.3.2 Ferro (Fe)

O ferro está entre os oito elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocupando o quarto lugar com 5,6 % em massa; pode ser encontrado em minas, em diversos processos químicos, biológicos e geoquímicos. Em meio aquoso, com pH baixo, assume a forma de

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; em meio alcalino pode assumir as seguintes formas $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$. Em um ambiente aquoso e oxigenado, este metal tende a solubilizar e ressolubilizar materiais, ou mesmo reagir por meio de oxirredução, por exemplo nas reações enzimáticas, no transporte de oxigênio e de elétrons (DUARTE, 2019).

Em águas anaeróbicas, assume a forma dissolvida Fe^{2+} e se deposita no fundo de represas; o ferro particulado é encontrado em locais aeróbicos, na forma Fe^{3+} . A legislatura de padrões para água de abastecimento público considera $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ferro em águas como o máximo permitido, na forma complexa, aumenta-se para $2,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2017).

2.2 PROBLEMAS RELACIONADOS AO FERRO E MANGANÊS

Os metais ferro e manganês, quando em excesso nas águas, ocasionam problemas estéticos e operacionais. Os parâmetros organolépticos da água são alterados, como a cor da água proveniente do manancial que muda de amarela para preta, com alta turbidez, dependendo da concentração e da presença ou ausência de outros contaminantes. Como também a cor, o gosto da água tratada distribuída para a população. Outros problemas estéticos promovidos por esses metais são manchas não facilmente removíveis, que podem ser apresentadas em roupas, produtos industriais, concreto, utensílios e aparelhos sanitários (AWWA, 2003).

As estações de tratamento de água (ETA's) enfrentam grande dificuldade para a remoção desses metais, principalmente para o manganês, que necessita de um meio altamente alcalino para a sua precipitação, na forma de dióxido de manganês II (MnO_2), dificultando a etapa de coagulação. Junto a isso, o MnO_2 apresenta-se em flocos muito pequenos, pouco sedimentáveis, e com menor poro que o meio filtrante, o que faz com que esses óxidos não sejam retidos. Já o precipitado do ferro (Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$), é de fácil decantação e a etapa de filtração é capaz de retê-lo. Os compostos orgânicos presentes na água, podem-se complexar com ferro, dessa forma, minimiza-se a sua precipitação e remoção. Quando os íons dissolvidos não são retidos pelo tratamento, ocorre a posterior oxidação, o que origina incrustações nas tubulações de redes de distribuição (AWWA, 2003; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010; EAI, 2015).

No momento em que a água tratada tem a presença dos depósitos formados por esses metais e alimenta processos industriais, esses precipitados acumulam-se em tanques de pressão, aquecedores de água, equipamentos, diminuem o fluxo e a pressão. À vista disso, necessita-se de maior energia para o bombeamento em tubos com incrustações e para o aquecimento com resistências elétricas revestidas com depósitos desses metais (MCFARLAND; DOZIER, 2004).

Alguns estudos apresentam danos à saúde referidos ao ferro e ao manganês. O ferro é um elemento essencial para a vida humana, sendo sua quantidade controlada pelo organismo, e por isso é raro o excesso de ferro no corpo humano. No caso de ocorrência desse fenômeno, o metal é depositado em todos os tecidos humanos, danifica principalmente o trato digestivo, o fígado, o coração e o cérebro e na hipótese de envenenamento pode ser fatal. A exposição do ser humano ao manganês por inalação, pode afetar o sistema pulmonar, nervoso e existem pesquisas limitadas que indicam efeitos neurológicos ocasionados pela ingestão em excesso de manganês (HAMILTON, 2019; WHO, 1999).

2.3 ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS

A imprescindibilidade da água para a vida na Terra e, em especial à vida humana, faz com que o serviço de tratamento desse recurso seja essencial, motivo pelo qual a seleção de processos de tratamento para remoção de impurezas deve ser adequada às características de cada água de origem. O projeto das ETA's tem como pauta a segurança, a facilidade e custos de construção, o operacional e a manutenção. No Brasil, são utilizadas três categorias de estações de tratamento. Neste trabalho a tecnologia abordada será a convencional, também chamada de ciclo completo, em virtude de sua predominância (RICHTER, 2009).

A primeira etapa de qualquer estação de tratamento é a captação de água bruta proveniente das barragens, onde os cursos da água são retidos e, posteriormente, a água reservada é bombeada via Estações de Bombeamento de Água Bruta (EBAB's) para as estações de tratamento de água. As barragens possuem níveis de captação. Cada camada possui características particulares. Esse efeito é nomeado como estratificação.

2.3.1 Estratificação e inversão térmica em barragens

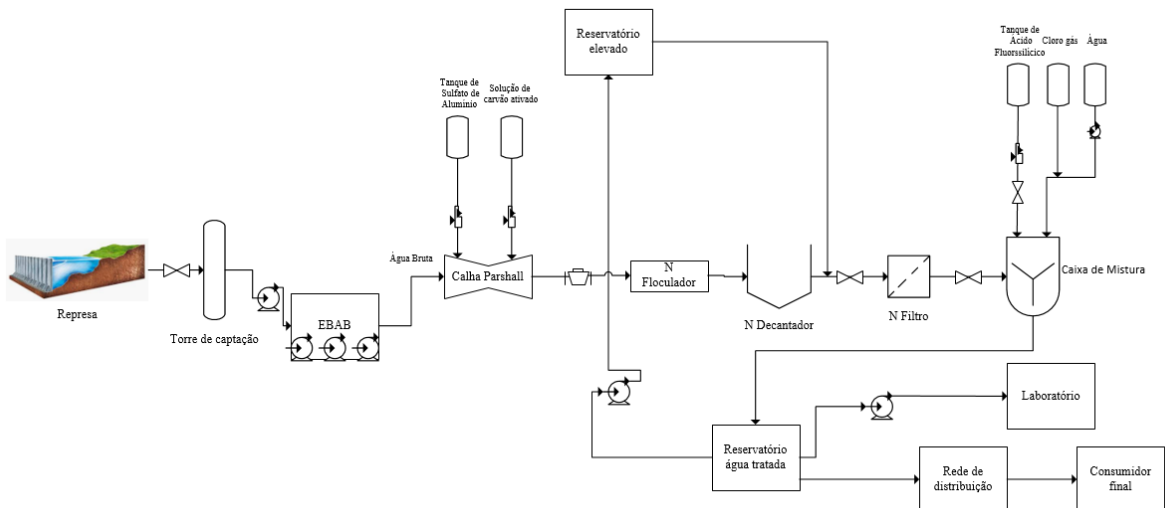
As represas são divididas em regiões diferenciadas física, química e biologicamente devido à estratificação. Na superfície, situam-se as camadas de água mais quentes e menos densas, estáveis sobre as camadas inferiores, mais frias e mais densas. No momento em que as primeiras camadas atingem temperaturas menores que 10 °C, diminui-se a estratificação, o que ocasiona a mistura do corpo hídrico e suas propriedades. A homogeneização promovida no período frio faz com que a camada superior fique mais densa, conduzindo-se para a base, deslocando a camada inferior, alterando-se as características da água captada. Esse fenômeno recebe o nome de inversão térmica (SPERLING, 1996).

Spiandorello et al. (2011) analisaram a barragem Faxinal, de Caxias do Sul, e visualizaram alterações durante um ano da temperatura e profundidade da represa. As mudanças repercutem na disponibilidade de nutrientes, no crescimento de algas e na liberação de metais (Fe e Mn) retidos na camada inferior da barragem. Este trabalho constatou que os metais ferro e manganês são os predominantes nas represas da cidade e estão dissolvidos em arroios que alimentam a barragem. No inverno, normalmente, os metais ficam retidos no sedimento, devido à circulação de oxigênio em todo o corpo hídrico. No verão, ocorre a estratificação, onde os metais sofrem redução química, em condições anóxicas, promove-se maior concentração das formas solúveis e, quando há estiagem, esses metais alcançam o ponto de captação, deslocando-se para as estações de tratamento.

2.3.2 Etapas convencionais ou de ciclo completo

As etapas do tratamento convencional de água, consistem em: coagulação, floculação, decantação, filtração, fluoretação e desinfecção. O processo é exemplificado pelo fluxograma na Figura 1.

Figura 1- Fluxograma de estações de tratamento de água convencionais



Fonte: O Autor (2021)

2.3.2.1 Coagulação

A primeira etapa em que a água bruta é submetida na estação chama-se coagulação. Esse método envolve a adição de um coagulante em agitação rápida, composto de sal metálico (sulfato de alumínio, cloreto férrico), que por meio de reações químicas, forma precipitados que facilitam a aglomeração de partículas. Os aglomerados formados podem conter impurezas, em suspensão, em estado coloidal ou dissolvidas. As substâncias dissolvidas, por exemplo, podem ser íons de Ferro e Manganês (HE et al., 2016; FRANCO, 2009). Estes aglomerados partem para a próxima fase: floculação.

2.3.2.2 Floculação

A floculação é uma técnica para a transformação de aglomerados provenientes da coagulação em flocos maiores e consistentes, com maior massa. A água é submetida à uma agitação lenta por maior tempo, para que posteriormente esses flocos sejam removidos por sedimentação. Essa etapa tem o intuito de minimizar as partículas suspensas e coloidais presentes no fluido. Manipula-se as variáveis de tempo de detenção e gradiente de velocidade para maior choque entre as substâncias coaguladas (LIBÂNIO, 2010).

2.3.2.3 Decantação

Essa parte do tratamento ocorre pelo fenômeno físico de sedimentação, com a influência da gravidade. As partículas suspensas com maior massa específica em relação ao meio líquido iniciam um fluxo descendente responsável pela separação das camadas líquida e sólida, assim promove-se a clarificação da parte superior (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.3.2.4 Filtração, desinfecção e fluoretação

Os flocos menores que não são removidos por decantação podem ser removidos pela tecnologia de filtração. O filtro mais utilizado em ETA's é o de dupla camada, filtração rápida, escoamento descendente que opera pela ação da gravidade. O elemento filtrante é composto por uma camada suporte no final, de seixos, acima dessa uma camada de areia fina, e superiormente uma de carvão antracito. A retenção das partículas acontece majoritariamente pelo fenômeno de coagem, o diâmetro de aglomerados que chegam ao filtro varia de 0,5 a 2

mm. A limpeza do filtro é o fator importante para a manutenção do processo, sendo feita por drenos localizados no inferior, onde a água não clorada leva as impurezas para o esgoto. Outra opção é a limpeza pelar comprimido (FUNASA, 2015).

A última etapa de uma metodologia de tratamento convencional de água é a desinfecção, que consiste na inativação de microrganismos patogênicos pela ação de agentes químicos ou físicos. Alguns exemplos de agentes químicos podem ser: dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, iodo e agentes físicos que agem por radiação, UV, gama ou solar (LIBÂNIO, 2010).

A fluoretação tornou-se uma etapa obrigatória em 1974, envolve a aplicação de compostos com flúor na água, com a finalidade de prevenir a cárie dentária em crianças com menos de 14 anos, sendo a opção mais eficiente e econômica de controle (FUNASA, 2015).

2.3.2.5 Tratamentos usuais aplicados à remoção de ferro e manganês

Existem três diferentes formas físico-químicas de manganês e ferro em águas: a particulada, que é removida normalmente no tratamento, a coloidal, que pode passar pelos filtros e a dissolvida, que, para a remoção, deve ser oxidada e após removida por técnicas de separação sólido-líquido. A remoção desses metais em ETA's ocorre por meio de métodos usuais de precipitação e filtração, sendo a oxidação feita pela aeração (oxigênio) ou pela ação de agentes oxidantes como o permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro e ozônio. Posteriormente, segue para sedimentação e filtração, sendo necessário ou não o uso de alcalinizante para alteração de pH; A troca iônica só é recomendada para concentrações baixas dos metais e estabilização com polifosfatos. A oxidação do ferro ocorre em valores de pH maiores que 6,5 e a do manganês requer valores de pH maiores que 8,0 (MORUZZI; REALI, 2012).

A aeração acontece por meio de equipamentos como: cascatas, bandejas, agitadores mecânicos. Esse processo promove a adição de O₂ ao meio, que propicia a formação de precipitados desses metais, os quais, posteriormente, podem ser removidos por filtração. Essa técnica é recomendada para águas com altas concentrações de ferro, diminuindo os custos com produtos químicos. A utilização de agentes com cloro, dióxido de cloro e hipoclorito requerem um ajuste de pH e a etapa de filtração posterior. Já o agente permanganato de potássio apresenta melhores resultados, com o uso de filtração de rocha calcária, em seguida a precipitação (MORUZZI; REALI, 2012).

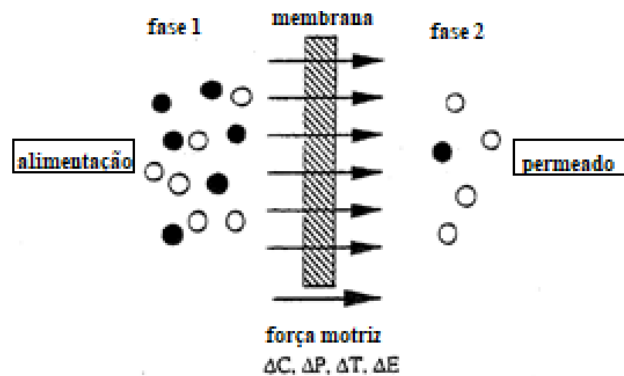
O dióxido de cloro (ClO_2) é um agente eficiente para a oxidação de ferro e manganês por não ter dependência com o pH e apresentar uma taxa de reação rápida. Este produto não promove a formação de trihalometanos com a matéria orgânica, ao contrário do cloro (RICHARDSON, 2016). Outros elementos e espécies oxidáveis na água podem interferir na remoção de Mn e Fe, como o elemento alumínio, originário de coagulantes, e a matéria orgânica.

A aplicação de quelantes no final do processo, como polifosfatos, pode assegurar a remoção de manganês e ferro individualmente, pois o íon ferro (II) é um interferente na ligação do polifosfato com manganês. O potencial sequestrante do produto depende do pH da água, em meios alcalinos funciona com mais eficiência. A complexação dos polifosfatos com os íons metálicos dissolvidos produz cadeias estáveis por natureza, todavia, essa estabilidade varia com as características do ambiente aquático. Aproximadamente 20 % do manganês complexado é liberado após três dias de permanência nas tubulações; altas dosagens de cloro aumentam a decomposição dos complexos (TING; COELHO; KUCHER, 2008; ROBINSON; REED, 1990). O agente sequestrador mais utilizado é o ortopolifosfato de sódio, sua finalidade é impedir a formação de precipitados nos reservatórios e nas redes de distribuição, tornando-os íons indisponíveis para a oxidação.

2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas (PSM) requer duas fases separadas fisicamente por uma interfase chamada membrana, que funciona como uma barreira seletiva. A representação desse fenômeno pode ser visualizada na Figura 2. Usualmente, a fase 1 é a alimentação do sistema e a fase 2, o permeado; no processo existe na alimentação uma solução com espécies misturadas, algumas dessas espécies conseguem atravessar a membrana, devido à sua seletividade. O movimento dessas partículas pela membrana ocorre devido à força motriz do processo, que pode ser de diversas fontes, como diferença de concentração, pressão hidrostática, osmótica, gradiente de potencial elétrico ou químico (WINSTON HO; SIRKAR, 1992; MULDER, 1996).

Figura 2 - Esquema da separação de fases que ocorre em membranas



Fonte: Adaptada de Mulder (1996)

A operação de membranas divide a alimentação em duas correntes, o permeado, a fração líquida que passa através da membrana, e o concentrado, toda a porção retida de partículas e substâncias (WHO, 2007). Existem diversos tipos de PSM's, classificando-se por materiais de síntese, força motriz, aplicações. A comparação entre as membranas comerciais com maior utilização é apresentada na Tabela 3. Segundo Libânio (2010), as técnicas de microfiltração, ultrafiltração apresentam maior sucesso em remoção de matéria orgânica e microrganismos, e a nanofiltração e a osmose inversa em retenção de compostos químicos e íons, quando aplicadas a tratamento de águas.

Dois grandes grupos de materiais de síntese são encontrados: os biológicos e os sintéticos. A parte de membranas sintéticas são as mais usuais, feitas de polímeros, sendo sua estrutura densa (transporte através de sorção e difusão no material da membrana) ou porosa (a retenção ocorre pelo tamanho dos poros da membrana ser diferente do tamanho das partículas). Ao longo da espessura, podem ou não apresentar as mesmas características, assim, diferem-se entre isotrópicas ou anisotrópicas. Alguns métodos de fabricação de membranas poliméricas podem ser citados: inversão de fase, sinterização, estiramento ou gravação, sendo o de inversão de fase o mais utilizado (HABERT, 2006; MULDER, 1996).

Tabela 3 - Comparação entre as características principais de alguns Processos de Separação por Membranas comerciais.

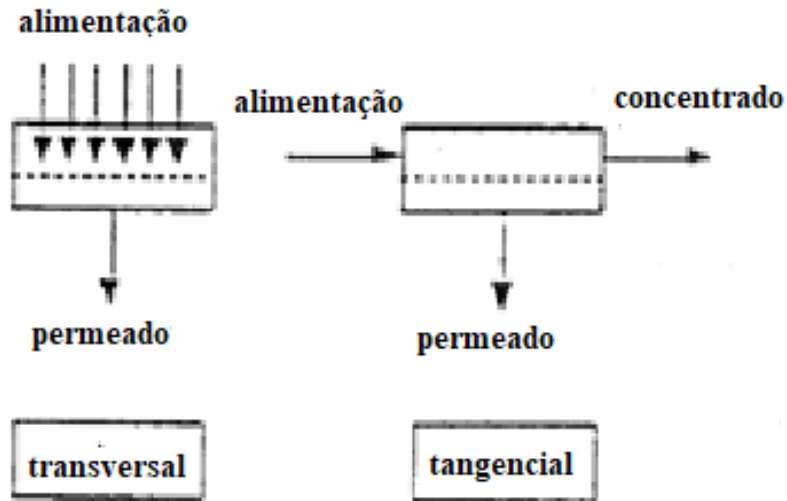
PSM	Força motriz	Espécies retidas	Espécies permeadas	Aplicação
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5-2 atm)	200-100000Å Massa molar > 500k Da (partículas)	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; concentração de células
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 - 7 atm)	10-200Å Macrosolutos Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/ concentração de proteínas; recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 - 25 atm)	10-100Å Média 500 < MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 - 80 atm)	1-10Å Microsolutos solúveis ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização e desmineralização de águas
Eletrodialise (ED)	ΔE	Co-ions e macroions	Micro íons	Concentração de soluções salinas e purificação de águas

Fonte: Adaptado de Winston Ho; Sirkar (1992) e Habert (2006)

O escoamento dos sistemas de operação de membranas é especificado por dois tipos, tangencial (*cross-flow*) ou transversal (*dead end*). O fluxo transversal faz com que a alimentação escoie perpendicular à superfície da membrana. Já no tangencial, o escoamento

ocorre paralelamente e divide-se em concentrado e permeado após a barreira seletiva (MULDER, 1996). A exemplificação dos tipos de escoamento localiza-se na Figura 3.

Figura 3 - Representação fluxos transversal e tangencial em Processos de Separação por Membranas.



Fonte: Adaptada de Mulder (1996)

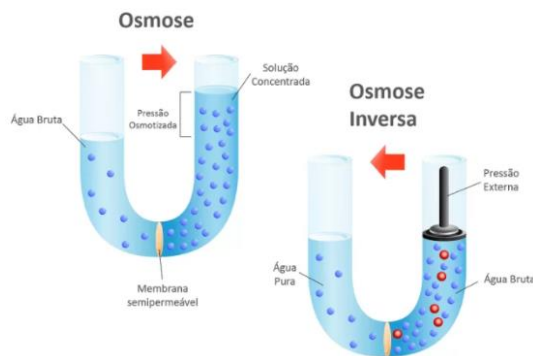
Em PSM's, encontram-se algumas configurações de módulos baseados em duas divisões de membranas, tubulares (diâmetro > 10 mm) ou planas. Das membranas planas fazem parte os módulos espirais e planas, e das tubulares, os módulos de fibra-oca (diâmetro $< 0,5$ mm) e capilares ($0,5 < d < 10$ mm). A escolha do módulo, e do arranjo destes, é baseada em custos econômicos com parâmetros de engenharia adequados, como tipo de separação, facilidade de limpeza, manutenção, operação, compactação do sistema, escala e possibilidade de substituição da membrana (MULDER, 1996).

2.4.1 Osmose inversa (OI)

As membranas de osmose inversa são semipermeáveis (somente passagem de solvente); quando estas apresentam-se como uma barreira seletiva entre uma solução concentrada e uma diluída. O fluxo de osmose tende a ser da solução de menor para a de maior concentração, pelo fato de haver um gradiente de potencial químico entre os lados da membrana, até o equilíbrio ser estabelecido. Conforme este escoamento ocorre, aumenta-se a pressão do lado do fluido mais concentrado. Dessa forma, a queda de potencial químico do lado diluído é explicada pelo

aumento de pressão do sistema. Ao não existir mais força motriz para o transporte, diz-se que o equilíbrio osmótico foi alcançado. Essa diferença de pressão entre os dois lados da membrana é nomeada diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$). No momento em que se aplica uma pressão na corrente de alimentação que contém o soluto, é maior que a pressão osmótica da solução ($\Delta P > \Delta\pi$) o solvente é forçado a atravessar a membrana, maior potencial químico (HABERT, 2006; NOBEL; STERN, 1995). Esse processo é visualizado na Figura 4.

Figura 4 - Comparação entre fenômenos de osmose e osmose inversa



Fonte: McGowan (2011)

As características das soluções são importantes para a propriedade de pressão osmótica, em razão de fluidos com concentrações mássicas iguais que se diferem em massa molar; assim, a maior pressão osmótica está em solutos de baixa massa molar, ao invés de soluções com elevada massa molar, isso justifica a necessidade de utilizar pressões elevadas de processo na separação pelo I (HABERT, 2006).

Os materiais mais utilizados para a confecção de membranas comerciais de OI são normalmente assimétricos, membranas planas de acetato de celulose, fibras ocas finas de polímeros aromáticos e filme fino de compósitos, com uma camada fina de polímero hidrofílico que pode ter um suporte micro poroso normalmente de polissulfona (NOBEL; STERN, 1995).

2.4.1.1 Caracterização do fluxo de uma membrana de OI

Os parâmetros de fluxo de uma membrana são caracterizados pela sua permeabilidade e seletividade, demonstrados em curvas de retenção e fluxo de permeado. O fluxo do permeado é descrito pela equação 1, sendo a vazão por unidade de área da membrana, determinado pela força motriz aplicada, resistência da membrana e pelas propriedades do fluido de alimentação.

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

Onde J_P é o fluxo de permeado ($m \cdot s^{-1}$); A é a área de permeação (m^2) e $\frac{dV}{dt}$ é o volume de permeado em (m^3) coletado em função do tempo permeação (s). A lei de Darcy, equação 2, é a mais aplicada para descrever o conceito de permeabilidade, evidencia a relação do fluxo J_P com a pressão P .

$$J_P = - \frac{k \partial P}{\mu \partial x} \quad (2)$$

Onde k é a permeabilidade absoluta da membrana (m^2), μ é a viscosidade dinâmica do fluido ($Pa \cdot s$) e $\frac{\partial P}{\partial x}$ é o gradiente de pressão (Pa) ao longo da espessura da membrana em (m). A permeabilidade hidráulica ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar$), L_p , pode ser obtida pela relação proporcional entre ΔP , pressão transmembrana (bar) e o fluxo do permeado para água pura, descrito na equação 3.

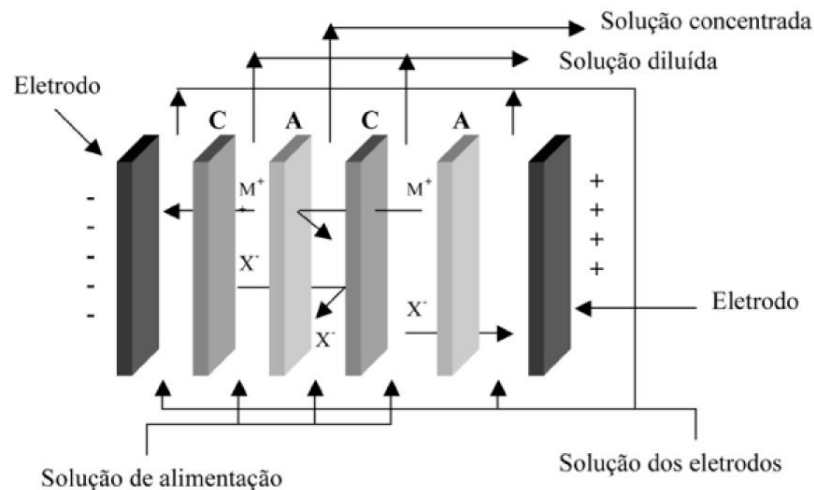
$$J_P = L_p \Delta P \quad (3)$$

2.4.2 Eletrodialise (ED)

A tecnologia de separação por eletrodialise consiste em um sistema de membranas íon-seletivas, espaçadas alternadamente entre dois eletrodos, assim divide-se os espaços em concentrados e diluídos em eletrólitos. A força motriz do processo é a diferença de potencial elétrico gerada pelo os eletrodos com cargas contrárias. As membranas são separadas por espaçadores, o que forma cada célula individual (STRATHMANN, 2010).

A grande diferença desse processo são as membranas carregadas ionicamente, sendo classificadas como catiônicas e aniônicas. Quando uma solução é bombeada nesse sistema, com aplicação de um campo elétrico, os cátions são atraídos pelo cátodo (eletrodo com potencial negativo), os íons com carga positiva passam livremente pela membrana catiônica, mas são retidos pela membrana aniônica. Já os ânions migram para ânodo (eletrodo positivo), passam livremente pela membrana aniônica e são retidos pela membrana catiônica (STRATHMANN, 2010). Em direção a melhor visualização do processo, pode consultar-se a Figura 5.

Figura 5 - Esquema do processo de separação por ED



Fonte: Amorim et al (2005)

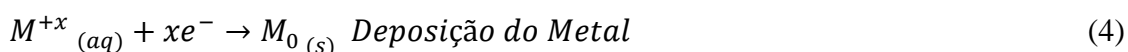
As membranas íon-seletivas detêm a característica de serem permeáveis a espécies iônicas, cátions ou ânions. São filmes laminares de resinas poliméricas com distintos grupos funcionais ligados a diferentes matrizes. A seletividade de íons ocorre pelo princípio de atração ou repulsão eletrostática. As membranas catiônicas são carregadas negativamente (por grupos sulfônicos (SO_3^-) ou carboxílicos (COO^-)), as cargas negativas permeiam as cargas positivas e repelem as cargas negativas, para as membranas aniônicas carrega-se grupos positivos (quaternários de amônio, mono, di ou tri substituídos) ligados à matriz polimérica (ARSAND, 2005).

Em síntese, ao tratar uma solução pela técnica em questão, gera-se duas outras soluções, uma mais concentrada e outra menos concentrada que a inicial nos analitos de estudo. De acordo com Arsand (2005), a solução com mais eletrólitos pode alcançar a concentração de 20 % em massa ou mais, com razões entre as soluções concentradas e diluídas na ordem de 100 vezes.

2.4.2.1 Eletrodos

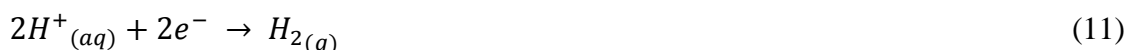
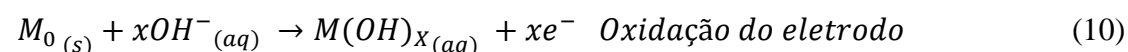
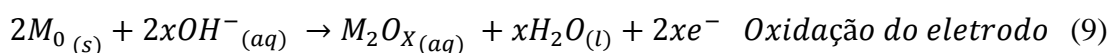
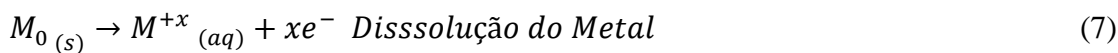
A condução de energia elétrica dentro do sistema de eletrodiálise ocorre pelos eletrodos, que podem ser de diversos materiais ou formas, dependendo módulo escolhido. Nesses condutores, ocorrem reações, de redução no cátodo (-) e de oxidação no ânodo (+).

No cátodo a reação mais comum é a decomposição da água, com a formação de H_2 e OH^- , em adição a isso pode haver a deposição do metal de estudo, pelas reações representadas nas equações 4, 5, 6 (ROUSSEAU, 1987).



A formação de hidroxila no meio pode gerar altos valores de pH no compartimento catódico. Os materiais que os eletrodos são sintetizados são importantes, principalmente relativo ao ânodo, onde pode ocorrer corrosão, que pode ser evitada pela seleção de um material resistente como a platina ou o titânio, para o cátodo utiliza-se aço inoxidável (ROUSSEAU, 1987).

A principal reação que pode ocorrer no ânodo é a de dissolução do metal presente no meio representada na equação 7, sempre que houver cloretos em solução ocorre a formação indesejável de hipoclorito no ânodo visualizada na equação 8, pode ser evitada com o uso da membrana catiônica próxima ao polo positivo. Além dessas duas reações, a oxidação do metal de que este é sintetizado e ainda a formação de oxigênio e hidrogênio solúvel no meio podem ser consideradas e exemplificadas nas equações 9 a 12 (ROUSSEAU, 1987).



O tempo de duração de um eletrodo depende da composição da solução eletrolítica e da corrente aplicada por unidade de área, sendo altas correntes prejudiciais. A solução de eletrodo deve apresentar boa condutividade elétrica e não formar produtos de reação perigosos, alguns exemplos das soluções mais aplicadas são H_2SO_4 , $NaCl$, Na_2SO_4 e $NaOH$ (ROCZANSKI, 2006).

2.4.3 Aplicação de membranas em tratamento de águas

O processo de separação por membrana aplicado ao tratamento de água para distribuição evidencia vantagens ao ser comparado com as técnicas usuais. Por exemplo, a membrana de osmose inversa demonstra alta remoção de dureza, cor, de diversos tipos de bactérias e vírus, de compostos orgânicos (WINSTON HO; SIRKAR, 1992). O sucesso da aplicação de PSM's no tratamento de águas é visualizado em variados estudos, como o de Almeida et al. (2018), que propôs o tratamento de uma mistura proveniente de águas do mar e de rio, com concentração de sólidos totais (SDT) de 1500 mg L^{-1} ; o sistema era constituído por um pré-tratamento com membrana de ultrafiltração, seguido pela técnica de osmose inversa. A remoção de SDT e condutividade alcançou 99 %; destaca-se a UF pela remoção de turbidez e a OI pela alta remoção de sais, a taxa de recuperação do sistema foi de 74,64 %.

O trabalho de Miorando et al. (2017) comprova a eficiência da técnica de UF para a potabilização da água pluvial, onde foram testadas duas membranas diferentes e aplicação de dois valores de pressão no tratamento, sendo que as duas membranas apresentaram eficiência desejada de remoção de SDT, cor, turbidez, matéria orgânica, coliformes, nitritos, nitratos e sulfatos, portanto a captação de água da chuva e tratamento posterior por membrana é uma alternativa para o abastecimento descentralizado de água potável. Hespanhol (2014) cita tratamento de águas de reuso para produção de água potável, onde as técnicas de UF e OI são promissoras, utilizando-se as membranas anteriormente às estações de tratamento de água. Mistura-se o permeado da OI com águas de ETA's e certifica-se, assim, que água seja potável, com a quantidade de minerais necessários para o consumo humano.

A membrana de OI apresenta resultados promissores para remoção de compostos nitrogenados: nitrato, nitrito e amônia, quando aplicada ao tratamento de água. Soluções mistas e individuais desses compostos foram permeadas por uma membrana de OI, sendo obtidos resultados superiores a 90 % de rejeição, percebendo-se que a interação entre compostos não minimiza a eficiência dessa tecnologia (RIBEIRO et al., 2017).

A remoção de íons de uma solução de reservatório de água com adição de sulfato de sódio e fluoreto de sódio pela técnica de eletrodialise, foi investigada por Venzke et al (2015),

com resultados superiores a 84 % para remoção dos íons presentes em solução. Os autores obtiverem uma concentração final de fluoreto $1,21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para um alimentação com $8,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.4.4 Membranas aplicadas à remoção de metais

A pesquisa de Livinalli et al. (2018) analisou uma estação de tratamento de efluentes galvânicos. Para isso proporcionou a substituição da técnica de trocador iônico pela técnica de osmose inversa no tratamento final dessa estação para remoção de níquel. A concentração inicial de níquel no efluente era de $5,55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, após a troca iônica encontrou-se uma concentração de $1,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e posterior a de osmose inversa, uma concentração de $0,37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, representando 93,38 % de retenção. Assim a opção de utilização da tecnologia de membrana resultou em uma eficiência de substituição de 16 %. À vista disso, os PSM's são técnicas eminentes quando o foco está em remoção de metais.

2.4.4.1 PSM's na retenção de ferro e manganês

A remoção de ferro e manganês por membranas é notável de resultados relevantes: o estudo de Leal (2013) promoveu o emprego de etapas de coagulação, floculação e sedimentação, seguidas de filtração com membranas de ultrafiltração ou nanofiltração. Posterior aos pré-tratamentos, obteve-se com a NF remoção total de ferro e com a UF remoções de 99 % de ferro; para o manganês as remoções foram baixas, com a UF 27 % e com a NF próxima a 50 %, atingindo os valores permitidos para a legislação. Esta alternativa de tratamento é adequada para águas com ferro dissolvido, quantidade moderada de manganês dissolvido e moléculas de substâncias húmicas de baixo peso molecular. Já para Rossi, Livinalli e Baldasso (2018), a ultrafiltração precedida de processos convencionais em estações de tratamento de águas e oxidação de metais por hipoclorito de sódio apresentou 99 % de remoção dos parâmetros de turbidez, cor, ferro e manganês.

A adição de polímero de ácido poliacrílico (PAA), como adjuvante na remoção de manganês de águas subterrâneas por membranas com diferentes tamanhos de poros e diversas condições de operações foi investigada por Han et al. (2005). Em pH ácido a remoção por UF e NF é desprezível, e em pH 9,0, a remoção de manganês alcança 90 % para as duas técnicas, devido à formação de hidróxidos; com a adição do polímero, ocorre a formação de complexos com o íon, que são fortemente retidos pelas membranas. De Munari e Schäfer (2010) estudaram

a aplicação de duas membranas de NF para retenção de manganês e ácido húmico. A complexação do íon com o ácido húmico presente na água foi modelada para entender o efeito na remoção; a retenção de manganês ocorreu por exclusão de tamanho, a remoção na primeira membrana variou com o pH, para a segunda membrana alcançou 90 % no pH de 7,45.

A separação por eletrodialise foi aplicada para remoção de ferro (II) de um banho de decapagem com ácido sulfúrico, na pesquisa de Chekioua e Delimi (2015), o nível de purificação obtido para uma alimentação na concentração de $52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe (II) é igual a 70,17 %. Já para o manganês, no estudo de Sadyrbaeva (2011), a eletrodialise se mostrou promissora, removendo quase completamente a concentração de manganês (II), para uma alimentação de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de MnSO_4 .

2.4.5 Fenômenos inerentes aos Processos de separação por membranas

A performance do sistema de separação de membrana pode mudar com o tempo, a compactação da membrana ocorre pelo efeito da aplicação da pressão ao longo do tempo, alterando o fluxo, deformado mecanicamente. Este parâmetro é influenciado pelas características estruturais da membrana, aumenta sua densidade, normalmente, quando o fluxo não volta ao original após a redução da pressão, a deformação é irreversível. Outros fatores podem influenciar a alteração do fluxo com o tempo, responsáveis pelo seu decaimento, entre eles, a polarização por concentração, *fouling*, são os mais influentes na minimização da eficiência do processo, dependem arduamente do tipo de processo com membranas e da solução de alimentação, os fenômenos induzem a adição de resistências no transporte através da barreira seletiva (HABERT, 2006; MULDER, 1996). Outros fenômenos são considerados como o *scaling* nas membranas íon-seletivas.

2.4.5.1 Polarização por concentração

Este fenômeno é visível quando a concentração dos compostos separados pela membrana aumenta na superfície desta, o fluxo de alimentação aumenta a formação de depósitos nessa região. Com isso, será necessário aumentar a pressão para manter o mesmo fluxo de permeado, pois a pressão osmótica na superfície aumenta, a concentração do soluto no permeado aumenta, e a propensão para o *fouling*. A turbulência do fluxo de alimentação influencia negativamente no tamanho da camada de polarização (DA COSTA, 2016).

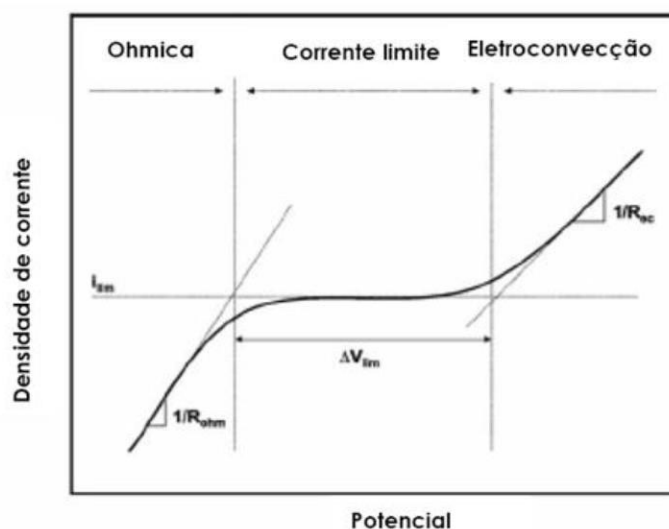
2.4.5.1.1 Corrente limite na ED

Na eletrodialise, o fenômeno de polarização leva a um aglomerado de íons na superfície da membrana em contato com a célula da solução concentrada. Esse esgotamento de íons no exterior da membrana determina o fenômeno chamado de densidade de corrente limite, se a corrente aplicada no sistema de ED for maior que esse valor, a concentração de íons próximos à superfície da membrana tenderá a zero, desse modo, não haverá transporte de íons. Quando a densidade de corrente limite é alcançada, ocorre um aumento adicional de tensão aplicada que não resulta em um aumento da corrente (STRATHMANN, 2010).

O conceito de corrente limite está ligado ao valor de corrente elétrica em que se inicia o fenômeno de polarização, faz com que o processo seja limitado pela difusão. Existem alguns estudos para a determinação deste valor, o mais utilizado é o método elaborado por Cowan e Brown (1959), ele estuda a relação entre a tensão e a corrente do sistema. Varia-se a corrente de ponto a ponto até obter valores quase-estacionários de potencial e corrente elétrica.

Na Figura 6, encontra-se a explicação da curva obtida pelo método de corrente limite, a primeira região denominada Ôhmica, é dada pela variação linear da resistência ôhmica da membrana e da solução, entre os eletrodos. Na segunda região, ocorre a diminuição de íons na camada limite, por consequência a estabilidade da corrente que ocasiona um platô e na terceira, região de Eletroconvecção, caracterizada pelo aumento linear da corrente elétrica, atribuído a dissociação da água, com condução de corrente pelos íons H^+ e OH^- (BALDASSO, 2011; GALUCHI, 2010).

Figura 6 - Curva corrente-potencial para determinação da corrente limite



Fonte: Baldasso (2011)

A escolha da corrente a ser aplicada no processo, deve ter por base a corrente limite determinada, com a recomendação de operação na primeira região, com o valor de corrente elétrica aplicada igual a 80 % do corrente limite. A polarização por concentração acontece com frequência e é considerada normal nos processos de separação por membranas, pelo fato da concentração de alimentação ser maior que a concentração da solução tratada pelo sistema (GALUCHI, 2010; ARSAND, 2005).

2.4.5.2 Fouling

O *fouling* ou incrustação é identificado pelo rápido decaimento do fluxo de uma membrana, afeta principalmente a técnica de osmose inversa. As interações entre a membrana e as partículas presentes na solução são o meio de instalação desse fenômeno, pode ser caracterizado como externo - reversível (camada na superfície) ou interno - irreversível (bloqueio total ou parcial dos poros) (WANG et al., 2011; AL-AMOUDI; LOVITT, 2007; GUO et al., 2012 apud DA COSTA, 2016).

O depósito de sólidos na superfície das membranas pode ser causado por sólidos orgânicos ou inorgânicos, partículas coloidais ou por microrganismos (*biofouling*). As consequências podem ser a redução do fluxo do permeado, elevação da pressão transmembrana (PTM), deterioração da qualidade do permeado, aumentam-se assim, os custos operacionais e manutenção (MOTTA et al., 2010; JIANG; LI; LADEWIG, 2017).

O ferro e manganês em soluções de alimentação, podem agir como coagulantes em águas naturais e formar partículas coloidais com carga positiva que se aderem à membrana de osmose inversa. Impactam na redução de fluxo, aumento de pressão, polarização, diminuição de retenção e oxidação (NING, 2009).

2.4.5.3 *Scaling*

O *Scaling* é originado de variações no pH na interface da membrana, influente na membranas íon-seletivas. Normalmente ocorre precipitação de sais inorgânicos na superfície das membranas aniônicas, quando a concentração de cátions é elevada. Com os poros obstruídos, diminui-se a permeoseletividade da membrana, assim aumenta-se a resistividade dos sistemas (ARSAND, 2005).

2.4.6 Alternativas de limpeza

Existem variados métodos para reduzir a probabilidade de ocorrência dos fenômenos de decaimento do fluxo, tais como: pré-tratamento da alimentação, com técnicas convencionais ou com membranas de ultrafiltração e microfiltração, escolha de membranas com as propriedades adequadas para a solução de alimentação escolhida, configuração de condições de processo e módulos. As opções mais empregadas são os métodos de limpeza, distinguidos em limpeza hidráulica, mecânica e química (MULDER, 1996).

2.4.6.1 Limpeza Hidráulica e Mecânica

A limpeza hidráulica consiste em retrolavagem, alterando a direção do fluxo da saída para a alimentação, alternância de pressão alta e baixa, assim remove-se o *fouling* interno e externo. A limpeza mecânica pode ser feita somente em módulos tubulares, com esponjas redondas grandes (MULDER, 1996).

2.4.6.2 Limpeza química

O uso de agentes químicos separados ou em combinação é o método de limpeza mais eficiente e utilizado para remoção de *fouling*, as características de concentração do produto e o tempo de limpeza são influentes no resultado. Os químicos mais utilizados são ácidos

(fosfórico, cítrico), bases (NaOH), detergentes, enzimas, agentes complexantes (ácido etilendiaminotetracético - EDTA), desinfetantes (NaOCl), correntes de gás (MULDER, 1996).

Encontram-se na literatura algumas pesquisas de comparação de agentes de limpeza. Por exemplo, o estudo de Da costa (2016) que comparou a eficiência de remoção de fouling por diferentes técnicas de limpeza química para três amostras de membranas de osmose inversa. As limpezas utilizadas foram ácida (ácido clorídrico), alcalina (hidróxido de sódio), ácida + alcalina, alcalina + ácida, com EDTA, EDTA e ácido, EDTA e base. Para amostra 1, as limpezas com utilização de ácido apresentaram maior eficácia, devido o *fouling* desta alíquota ser proveniente de compostos inorgânicos. Para as amostras 2 e 3, a maior eficácia ocorreu com as limpezas com base forte, pela presença de compostos orgânicos e inorgânicos em proporções semelhantes.

De Paula, Gomes e Amaral (2016) abordaram a reciclagem de módulos espirais de membranas de OI descartadas; ao comparar soluções oxidantes para a limpeza e tratamento, a solução de hipoclorito de sódio apresentou maior eficiência, possibilitou ao sistema de separação atingir uma permeabilidade média de até $86 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}$. Outro agente oxidante que obteve resultado positivo foi o permanganato de potássio, com uma permeabilidade média de $68 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}$. Também foi necessária uma limpeza com imersão em ácido cítrico 0,2 % (pH 2,5) para remover o dióxido de manganês aderido à superfície da membrana. Os testes desenvolvidos com cloreto de sódio resultaram na ruptura da membrana.

Coronell (PI) e Gorzalski (2013) analisaram a remoção de incrustações de membranas provenientes de uma planta de nanofiltração, que tratam águas de aquíferos. As soluções de limpezas alcalinas, contendo EDTA foram mais eficazes que soluções ácidas para aumentar a produtividade de água potável nas amostras de membranas de NF.

Portanto, percebe-se a importância e a amplitude da discussão de remoção de ferro e manganês de águas e a aplicação de membranas como um método com potencial para uso no tratamento de águas que necessita de aprofundamento para a utilização real e em grande escala.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização desta pesquisa tem por base a utilização dos materiais e o planejamento experimental descritos nos itens descritos a seguir.

3.1 MATERIAIS

Os ensaios para determinação da eficiência de remoção de manganês e ferro pelas membranas de osmose inversa e de eletrodialise dispõem como alimentação do sistema de permeação, as soluções descritas a seguir:

(a) Solução de sulfato de manganês (Sol. A)

A solução de alimentação A apresentava íons de Mn^{2+} , foi sintetizada a partir da dissolução de 50 mg do sal de sulfato de manganês (II) monohidratado P.A. ($MnSO_4 \cdot H_2O$), com grau de pureza 98 a 101 %, da marca Synth[®], em 1 L de água destilada (WHO, 1996; ROSSI; LIVINALLI; BALDASSO, 2018).

(b) Solução de sulfato de ferro (Sol. B)

A solução de alimentação B apresentava íons de Fe^{2+} , foi produzida a partir da dissolução de 50 mg do sal de sulfato de ferro (II) heptahidratado P.A. ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), com grau de pureza 99 %, da marca Dinâmica Ltda[®], em 1 L de água destilada (WHO, 1996; ROSSI; LIVINALLI; BALDASSO, 2018).

(c) Solução mista (Sol. C)

A solução de alimentação C apresentava íons de Mn^{2+} e Fe^{2+} , foi produzida a partir da dissolução de 50 mg de cada sal utilizado nas soluções A e B em 1 L de água destilada (WHO, 1996; ROSSI; LIVINALLI; BALDASSO, 2018).

3.1.1 Materiais utilizados nos testes com a membrana de OI

3.1.1.1 Soluções de limpeza

Os ensaios subsequentes foram relacionados ao estudo do *fouling* e da polarização por concentração, aplicou-se as distintas soluções de limpeza química para recuperação do fluxo da membrana de OI, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Soluções para limpeza química da membrana de OI

Solução	Grau de Pureza (%)	Concentração / pH	Marca do Reagente
Hidróxido de sódio (NaOH)	97,00	0,01 mol·L ⁻¹ / pH 12,0	Dinâmica Ltda®
Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	99,85	0,08 mol·L ⁻¹ / pH 2,0	Neon®
Água	-	-	-

Fonte: Zelinski et al (2017)

Nota: A água utilizada foi proveniente do sistema público de tratamento de Caxias do Sul.

3.1.1.2 Membrana de osmose inversa

Os ensaios foram realizados com uma membrana plana espiral de osmose inversa, de poliamida, com camada seletiva de polissulfona, modelo TFC-2002-100G Metagoal®, com área 3500 cm², comprimento de 20 cm e uma porosidade de 0,0001 µm.

3.1.2 Materiais utilizados nos testes com a membrana de ED

3.1.2.1 Soluções

Além das soluções de alimentação A, B e C, no teste de eletrodialise, foi usada a solução de ácido clorídrico (HCl) de 0,1 mol·L⁻¹, adicionada de 1 a 3 gotas na alimentação para igualar os valores de condutividade elétrica dos compartimentos do sistema. Outra solução foi a de

cloreto de sódio (NaCl), 50 mgL^{-1} , aplicada como solução de eletrodo, nos compartimentos anódico e catódico, a concentração utilizada foi igualada a concentração da solução de estudo .

3.1.2.2 Membranas íon-seletivas

Foram utilizadas duas membranas no sistema de eletrodialise, a membrana catiônica (rosa) e a membrana aniônica (verde), as cores das membranas estão visíveis na Figura 19, que foram representadas nesse trabalho pela sigla MC e MA respectivamente. O modelo das membranas era HDX100 (catiônica) e HDX200 (aniônica), da HIDRODEX®. As propriedades das membranas são exibidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades das membranas HYDRODEX ® (HDX100 e HDX200)

Parâmetro	Unidade	HDX100	HDX200
Área de contato	cm^2	12,25	12,25
Espessura	μm	740	650
Resistência elétrica (0,1N NaCl)	Ωcm^{-2}	≤ 20	≤ 20
Permeabilidade de água	$\text{mL}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\leq 0,1$ (abaixo de 2 MPa)	$\leq 0,2$ (abaixo de 0,035 MPa)

Fonte: Adaptado de Machado (2008)

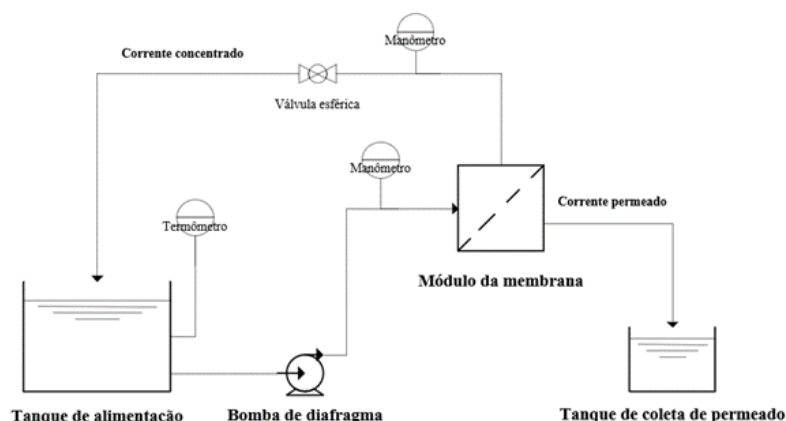
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Metodologia para os ensaios com a membrana de OI

3.2.1.1 Sistema de OI

Os testes laboratoriais com a membrana de OI efetuaram – se em um sistema com escoamento tangencial. A solução de alimentação foi disposta em um tanque de 2 L, e seu fluxo conduzido por uma bomba de diafragma da Shurflo®, após a passagem pela membrana, o fluxo era dividido em duas correntes: a de concentrado e a de permeado. Coletou – se o permeado em um tanque secundário de 1 L e o concentrado foi retornado para a alimentação, possibilitando, assim, maior controle da pressão e da velocidade da solução no sistema. O fluxograma do processo de permeação pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma de operação da membrana de OI



Fonte: Adaptado de Zelinski et al (2017).

O controle da temperatura foi realizado por meio da utilização de um termômetro, e o monitoramento da pressão aplicada e da perda de carga foi dado por dois manômetros (0 - 14 kgf.cm²), dispostos respectivamente na corrente do concentrado e na entrada da membrana. O ajuste da pressão ocorreu pela válvula esférica localizada na saída do concentrado.

3.2.1.2 Permeabilidade hidráulica e compactação da membrana

O primeiro teste foi o de compactação da membrana, a fim de adensar os poros para que ao longo dos ensaios, esse fenômeno não ocorresse. Para isso, a membrana foi exposta a máxima pressão de operação possível neste sistema (6 bar), com recirculação de água destilada a 25°C. Através da análise do fluxo do permeado a cada 10 min, avaliou-se quando este tornou-se constante, desse modo a membrana foi compactada.

O segundo procedimento consistiu na avaliação da permeabilidade hidráulica inicial da membrana, como referência de comparação com permeabilidades obtidas posteriormente aos ensaios com as soluções. O objetivo desses ensaios foi a análise de valores de fluxo de permeado em diferentes pressões aplicadas.

A permeabilidade hidráulica (L_p) inicial da membrana é o coeficiente angular da reta que relaciona a variação da pressão com fluxo do permeado (J_p), obtida também pela equação 3 já apresentada. Por conseguinte, para este ensaio, o processo foi alimentado com água destilada, com temperatura de 25°C, a pressão transmembrana (ΔP) variou de 1 a 6 bar. Em cada pressão aconteceu a medida do fluxo do permeado, sendo esta medida feita com o auxílio de uma proveta e um cronômetro, monitorou-se o volume que o fluido ocupava em uma proveta

no período de 1 minuto. Os ensaios de permeabilidade foram feitos uma única vez para cada solução de estudo.

O estudo da permeabilidade com as soluções A, B e C foi aplicado da mesma forma, com intuito de determinar a melhor pressão, que foi empregada nos testes posteriores de remoção com a membrana. Nos testes de compactação e permeabilidade, acontecia a recirculação no sistema, tanto do permeado como do concentrado.

3.2.1.3 Avaliação da eficiência de retenção da membrana

O sistema para os ensaios com as soluções de alimentação A, B e C, foi aplicado uma pressão transmembrana pré-determinada, a temperatura da alimentação foi controlada pela utilização de um termômetro, e mantida entre $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Quantificou-se a retenção dos metais de estudo por meio da membrana de OI, com a equação 13.

$$\% R = \left(\frac{C_I - C_F}{C_I} \right) \times 100 \% \quad (13)$$

Onde % R é o percentual de retenção da membrana, dado pela relação entre C_I , que consiste na concentração inicial de alimentação do respectivo íon de estudo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_F expressa a concentração final de permeado do respectivo íon de estudo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (ZELINSKI et al., 2017).

3.2.1.4 Análise do decaimento do fluxo

Ao longo do teste de retenção, mediu-se o fluxo do permeado em intervalos de 10 min, assim, ao final do processo obteve-se o comportamento do fluxo ao longo do tempo. Essa foi uma das formas de avaliar a ocorrência de algum fenômeno de alteração de performance da membrana. Por meio da comparação da permeabilidade inicial com água destilada com a permeabilidade final com água destilada posteriormente aos ensaios, foi visualizada a quantidade de acúmulo de incrustações na membrana. Dessa forma, avaliou – se o fenômeno de *fouling*.

O percentual de *fouling* foi determinado pela equação 14, que relaciona os valores de permeabilidade hidráulica com água destilada antes ($L_{pA} - \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$) e depois da passagem da solução de estudo ($L_{pD} - \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}$) na membrana (PERTILE, 2013).

$$Fouling (\%) = \left(1 - \frac{L_{pA}}{L_{pD}}\right) \times 100 \quad (14)$$

3.2.1.5 Limpeza da membrana

Efetuuou-se a limpeza com a utilização dos reagentes citados na Tabela 4. O procedimento foi executado posterior a cada teste de retenção e o esboço da metodologia encontra-se na Tabela 6. A avaliação da limpeza ocorreu pela comparação da permeabilidade hidráulica com água destilada após os testes e a permeabilidade posterior a limpeza.

Tabela 6 - Procedimento de limpeza química da membrana

Solução	Tempo (min)	pH
Água	30	7,0
Hidróxido de sódio	30	12,0
Água	30	7,0
Ácido cítrico	30	2,0
Água	30	7,0

Fonte: Adaptado de Zelinski et al (2017) e Baldasso (2008)

Inicialmente, retirou-se toda a solução presente na membrana, para isso ocorreu a recirculação de água do sistema público de tratamento de Caxias do Sul no sistema, durante 30 min. Na segunda etapa da limpeza, foi aplicada a solução de hidróxido de sódio por 30 min, sem pressão manométrica. Como terceiro passo, o enxágue com água encanada, com a retirada do concentrado e aplicação da máxima pressão, dessa forma foi retirada toda a solução de limpeza, até o permeado apresentar um pH neutro.

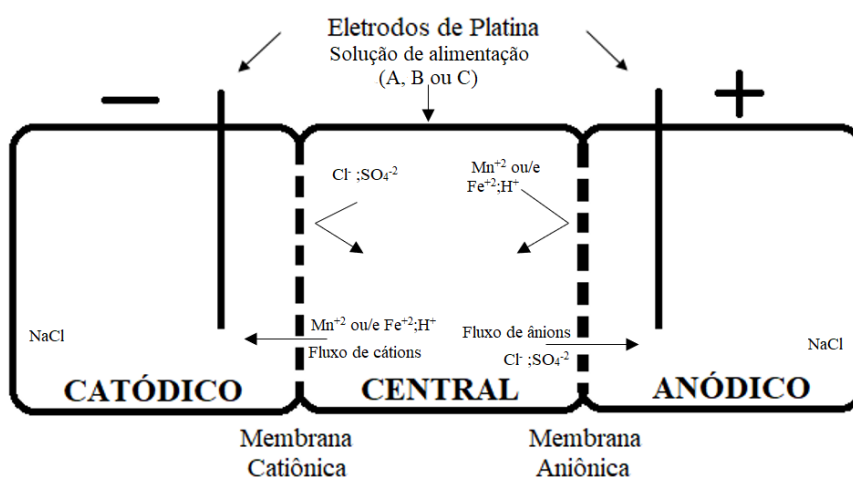
A limpeza ácida aconteceu por meio da recirculação da solução de ácido cítrico por 30 min. O procedimento foi finalizado somente com a neutralização do permeado, para tal fim, é necessário o enxágue com água encanada. Utilizou-se água proveniente da torneira nos enxágues, devido ao alto volume de água necessário, impossibilitando a utilização de água destilada para o mesmo.

3.2.2 Metodologia para os ensaios com a membrana de ED

3.2.2.1 Sistema de ED

Os ensaios com o processo de eletrodialise aconteceram em escala laboratorial, em uma cela com 3 compartimentos, o anódico (+), o catódico (-) e o central, onde localizava-se a solução de estudo. A cela de acrílico transparente, continha 3 compartimentos de 125 mL cada. O esquema do processo e da dissociação dos íons encontram-se na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do processo de eletrodialise em escala laboratorial

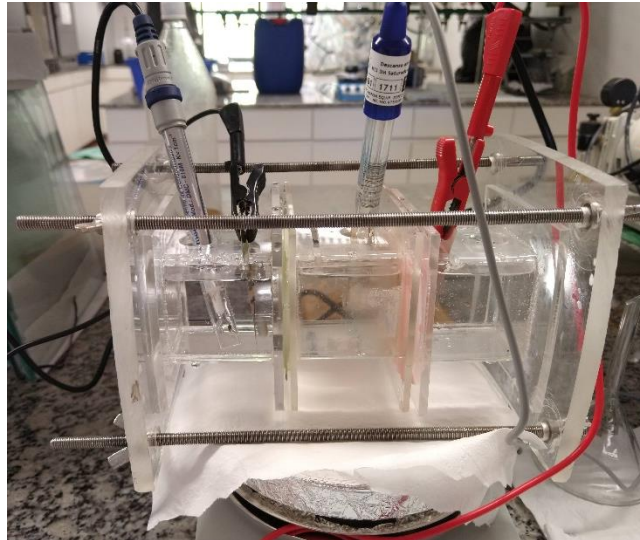


Fonte: Adaptado Peretti (2006)

A diferença de potencial elétrico foi aplicada pela ligação de eletrodos de platina, com área de 2,75 cm² e 0,18 mm de espessura, com cargas opostas, dispostos nos compartimentos extremos da cela, a uma fonte de corrente contínua 300STD da GSR®, assim ajustavam-se os parâmetros de corrente (até 400 mA), de potencial elétrico (até 300 V) e potência (até 120 W). Durante os testes, monitorou-se pH, condutividade, por meio dos seguintes equipamentos, pHmêtro mPA-210 da MS Tecnoyon® e o condutímetro DM-3P da Digimed®. A temperatura durante os testes permaneceu sempre em 23 °C, ambiente controlado.

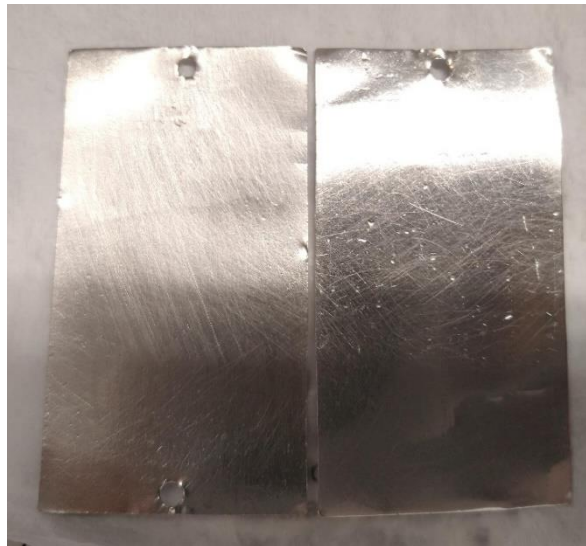
Com o intuito de minimizar a polarização por concentração, promoveu-se a agitação magnética da cela, com o agitador magnético da VELP *scientifica*®. A montagem da cela e os eletrodos podem ser visualizados na Figura 9 e 10, respectivamente.

Figura 9 – Fotografia do sistema completo de ED utilizado para remoção de Mn^{+2} ou/e Fe^{+2}



Fonte: O Autor (2021)

Figura 10 - Eletrodos de Platina utilizados no processo de ED



Fonte: O Autor (2021)

3.2.2.2 Determinação do valor de corrente limite do processo de ED

A determinação do valor de corrente limite nesta pesquisa ocorreu segundo o método de Cowan e Brown (1959), que orientam o traço da curva de estudo pela relação do potencial elétrico com a corrente aplicada (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$). Dessa forma, a curva inicialmente tem um comportamento linear inverso, até formar um platô, que marca o início do fenômeno de polarização, no primeiro ponto de inflexão está o valor de corrente limite.

O ensaio de obtenção de dados para a construção dessa curva, foi feito pela variação da corrente elétrica aplicada (mA) que gera diferentes valores de potenciais coletados (V). A corrente foi variada até alcançar o valor máximo de potencial elétrico permitido pela fonte (300 V). Além disso, foi monitorado o valor de condutividade no compartimento central e de pH no compartimento catódico, para detecção do comportamento de polarização. Esta análise tornou possível, determinar a corrente elétrica que foi aplicada posteriormente no teste de retenção de íons.

3.2.2.3 Quantificação do percentual de retenção do sistema de ED

A quantificação do teor de retenção de íons do sistema de ED foi realizada de duas formas. Primeiramente, com o monitoramento da condutividade dos 3 compartimentos ao longo do ensaio de retenção em intervalos de 20 min, calculado pela equação 15, indicada por Casademont et al (2009).

$$\% DR = \left(\frac{ke_0 - ke_t}{ke_0} \right) \times 100 \% \quad (15)$$

Onde % DR é o percentual de desmineralização, ke_0 e ke_t são os valores de condutividades iniciais e em determinado tempo de processo respectivamente. A segunda forma de monitorar a retenção foi a análise da concentração de manganês e/ou ferro no compartimento central anterior e após o processo de ED, o cálculo foi dado pela equação 13, que determina o percentual de retenção em função da concentração dos íons.

3.2.2.4 Análise da variação de parâmetros ao longo do processo de ED

O teste de retenção de íons no sistema de ED proporcionou a avaliação da oscilação do valor de pH, condutividade e temperatura de todos os compartimentos, a cada 20 min. O estudo do pH ocorreu pela construção das curvas de pH versus tempo (h). A variabilidade da condutividade foi apurada com igual metodologia.

Os dados obtidos oportunizaram a investigação ao longo do tempo de teste da resistência aparente ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), que quantifica a resistência da célula e todas as resistências presentes no sistema, calculada pela equação 16.

$$R_a = \frac{E \times A}{n \times I} \quad (16)$$

Onde R_a é a resistência aparente em ohm por centímetro quadrado ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), E é a diferença de potencial em Volts (V), A é a área superficial das membranas em centímetros quadrados (cm^2), n é o número de pares de membranas e I é a corrente elétrica aplicada em Ampère (A). Uma informação adicional que foi abordada nesse trabalho foram as reações químicas que ocorreram no conjunto de eletrodiálise. Estas foram estudadas de acordo com as equações de 4 a 12.

3.3 TABELA DE PROCEDIMENTOS COM A MEMBRANA DE OI

No sentido de promover uma melhor visualização dos procedimentos executados neste estudo, criou-se a Tabela 7, com os ensaios em ordem de acontecimentos para o sistema de OI.

Tabela 7 - Procedimentos realizados na pesquisa com a membrana de OI

Ensaio	Solução	Objetivo
Compactação	Água destilada	Caracterizar a membrana
Permeabilidade hidráulica inicial	Água destilada	Caracterizar a membrana
Permeabilidade hidráulica*	Solução de trabalho	Determinar a pressão de operação
Teste de retenção*	Solução de trabalho	Determinar o percentual de retenção de Fe^{2+} ou / e Mn^{2+} da membrana
Permeabilidade hidráulica*	Água destilada	Caracterizar percentual de <i>fouling</i>
Limpeza química*	Soluções de limpeza	Recuperação da membrana
Permeabilidade hidráulica*	Água destilada	Quantificar eficiência da limpeza

Fonte: O Autor (2021)

(*) os ensaios em destaque foram repetidos para cada solução de estudo (A, B e C).

3.4 TABELA DE PROCEDIMENTOS COM A MEMBRANA DE ED

No sentido de promover uma melhor visualização dos procedimentos executados neste estudo, criou-se a Tabela 8, com os ensaios em ordem de acontecimentos para o sistema de ED.

Tabela 8 - Procedimentos realizados com o sistema de ED

Ensaio	Solução	Objetivo
Determinação de corrente limite*	Solução de trabalho e de eletrodos	Determinar a corrente elétrica a ser aplicada no processo de ED.
Teste de retenção com monitoramento de Resistência aparente, Corrente elétrica, Diferença de potencial elétrico, pH, condutividade e temperatura*	Solução de trabalho e de eletrodos	Analisar a variação dos parâmetros ao longo do período de teste e verificar a variação do percentual de retenção em função da condutividade e da concentração para o sistema de ED.

Fonte: O Autor (2021)

(* os ensaios em destaque foram repetidos para cada solução de estudo (A, B e C).

3.5 ANÁLISE DE DADOS

As amostras finais dos testes de retenção obtidas por as técnicas de OI e ED foram analisadas no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - LAPAM – UCS, por metodologia descrita no *Standard Methods* (SMEWW), para análise de concentração de manganês e ferro por ICP-OES em miligramas por litro ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A análise de ICP-OES foi realizada por digestão ácida das alíquotas de permeado e quantificada pela técnica de espectrofotometria de emissão atômica com plasma indutivo acoplado. A concentração foi obtida pela detecção das emissões dos comprimentos de onda dos átomos de estudo, refletidas em uma curva de calibração, que converte as emissões para concentração em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (APHA, 2017).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

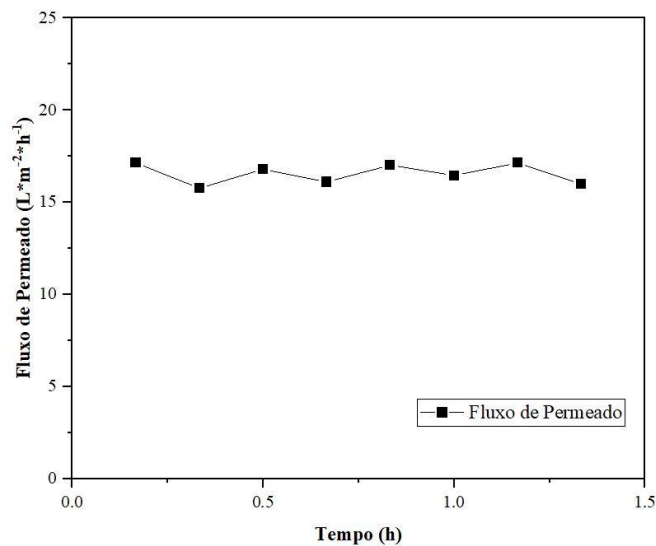
4.1 OSMOSE INVERSA

Os resultados dessa seção dizem respeito à metodologia proposta para tecnologia de membrana de osmose inversa.

4.1.1 Compactação da membrana de OI

A pesquisa teve início com a comprovação da compactação da membrana. O sistema da membrana de OI foi exposto à máxima pressão de operação (6 bar), com recirculação de água destilada e o permeado coletado a cada 10 min. No tempo de 80 min, o fluxo do permeado manteve-se na média de $17 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, assim, assegura-se a compactação da membrana, como visualizado na Figura 11.

Figura 11 - Curva de compactação da membrana de OI



Fonte: O Autor (2021)

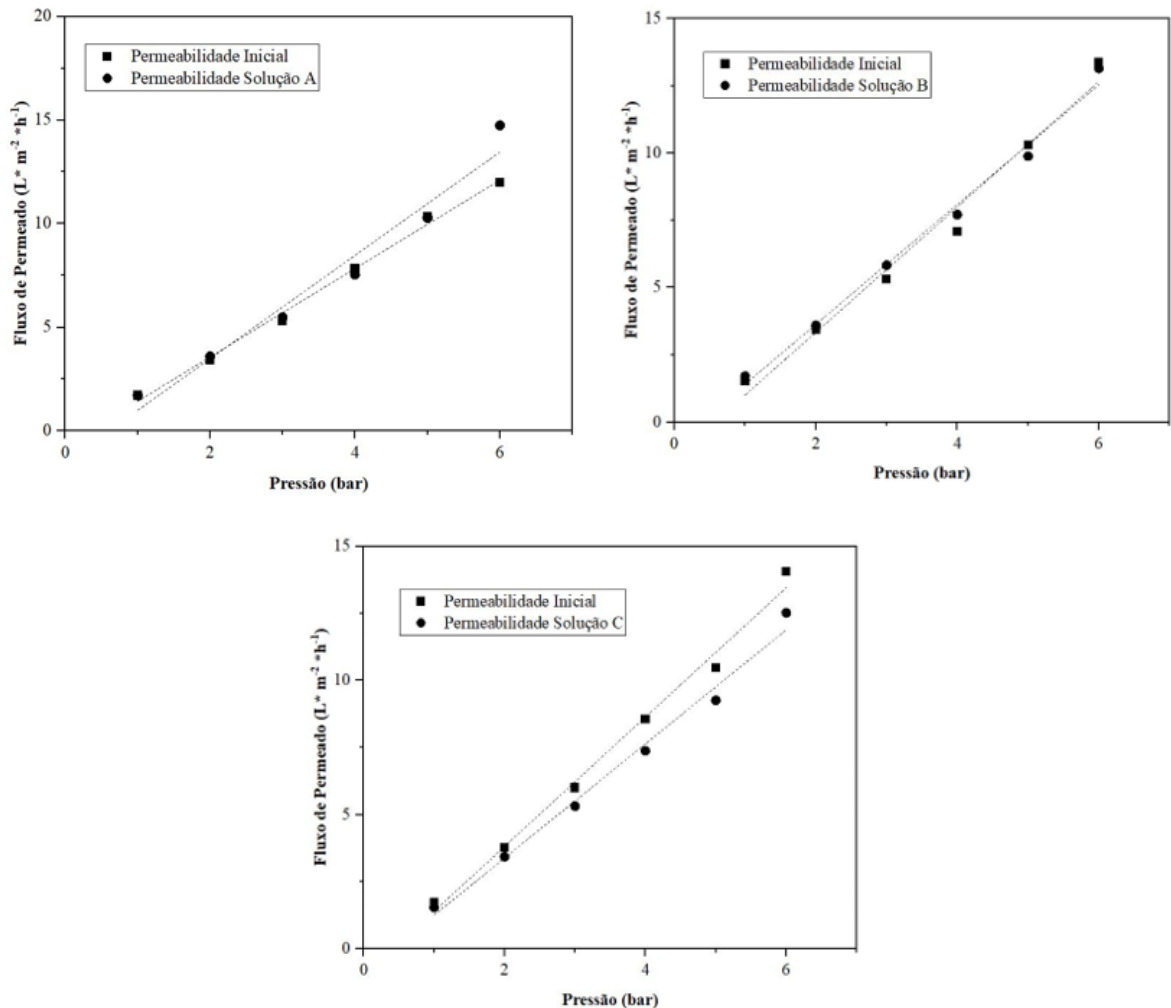
O módulo de OI empregado nesse estudo já foi utilizado em outras pesquisas, em consequência disso, a membrana já foi compactada ao longo do período de utilização, o que pode justificar um fluxo inicial relativamente baixo, quando comparado com membranas novas de OI. No apêndice A.1 encontram-se os dados utilizados para a construção da curva de compactação.

4.1.2 Permeabilidade Hidráulica

4.1.2.1 Comparação entre permeabilidades

O estudo da permeabilidade tornou possível entender o desempenho da membrana de OI relacionado a cada solução em que esta é exposta. Então, torna-se importante a comparação entre a permeabilidade inicial de cada teste feita com água destilada e a permeabilidade de cada solução de estudo. A Figura 12 representa as comparações das curvas iniciais de fluxo de permeado *versus* pressão e as das soluções A, B e C. Os resultados deste ensaio foram obtidos com as medidas de volume de permeado em cada pressão aplicada, de 1 a 6 bar, no sistema, houve a recirculação do permeado e do concentrado.

Figura 12 - Comparações das permeabilidades iniciais com as permeabilidades das soluções A, B e C



As curvas apresentadas no trabalho demonstraram tendência linear, representada pela obtenção da equação da reta e do coeficiente de determinação (R^2) por regressão linear da média dos pontos medidos durante os testes. A partir da equação da reta, obtém-se o valor de permeabilidade (L_p), conforme a equação 3.

O comportamento das medidas de volume de permeado foi semelhante para todos os ensaios, sendo o maior fluxo encontrado na pressão máxima (6 bar), dessa forma aplicou-se essa pressão para os testes de retenção com as soluções A, B e C. O ponto com pressão nula foi excluído da curva por permanecer em volume constante independente da solução em circulação, resultando em valores semelhantes quando comparado ao ponto da pressão 1 bar, o que fazia a curva ter menor linearidade.

Conforme os dados apresentados na Tabela 9, é possível perceber a similaridade entre as curvas de permeabilidade com água destilada e as curvas das soluções, isso se deve a solução não apresentar interferentes, somente os íons, manganês, ferro e sulfato.

Tabela 9 - Comparação de valores de permeabilidade das curvas obtidas

Permeabilidade	L_p (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	R^2
Água destilada	2,1339	0,9950
Solução A	2,4931	0,9667
Água destilada	2,3282	0,9818
Solução B	2,2253	0,9911
Água destilada	2,4098	0,9916
Solução C	2,1257	0,9895

Fonte: O Autor (2021)

Observa-se que as curvas das soluções B e C apresentaram uma permeabilidade e um menor R^2 do que os valores obtidos para as curvas com água destilada feitas anteriormente às soluções. Este resultado era esperado, em função da maior quantidade de íons presentes nas soluções. Entretanto, a solução A obteve uma permeabilidade máxima comparada as outras soluções e inclusive a água destilada, fato que ocorreu devido o valor de fluxo de permeado na pressão de máxima de 6 bar, apresentar uma maior variação que os outros pontos de pressão para essa solução, aumentando a angulação da reta. Este ponto de fluxo de permeado máximo, para solução A, poderia ser corrigido, com a realização do teste em replicata, o que não ocorreu pelo tempo limitado em que a pesquisa foi realizada. As soluções de teste possuem

características muito semelhantes com a água destilada, o que explica valores parecidos de permeabilidade.

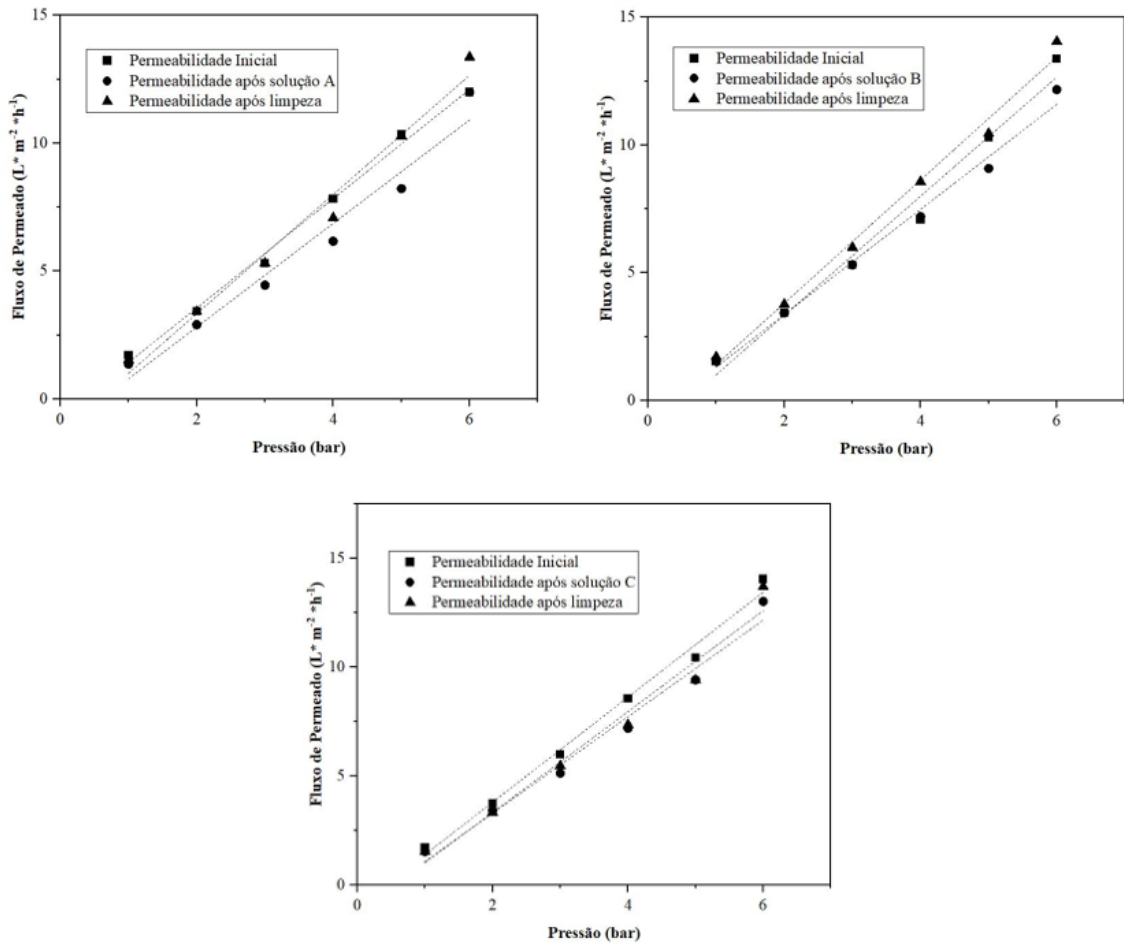
Resultados de permeabilidade com água para membranas OI de poliamida são encontrados nas pesquisas de Davenport et al (2020), que obtiveram uma variação de coeficiente de permeabilidade de 1 a 3 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ e Santos (2015) obteve uma média de permeabilidade de 2.54 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Comparando o valor médio resultante de L_p de 2,29 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ com os valores expostos na literatura, a membrana em análise apresentou resultados competitivos com a média, o que representa que mesmo com o elevado tempo de uso, ela torna-se adequada para o estudo e posterior para a aplicação no processo de tratamento real. Os dados obtidos nos ensaios, utilizados para a construção das curvas da Figura 12 e da Tabela 9, para as soluções A, B e C, podem ser visualizados nos Apêndices A.2, A.3 e A.4 respectivamente.

4.1.2.2 Cálculo percentual de *fouling* e sua remoção

A análise da variação do coeficiente de permeabilidade é importante também para entender o efeito que a solução de trabalho tem sobre a membrana, assim como, se é possível com a limpeza da membrana removê-lo. Este assunto será discutido neste item por meio dos valores de permeabilidade obtidos com as curvas de fluxo de permeado *versus* pressão.

Na Figura 13 são comparadas as curvas iniciais, após a solução e após a limpeza de cada teste, com água destilada. Os cálculos de percentuais de *fouling* e de recuperação de permeabilidade foram executados de acordo com a equação 14, e apresentados na Tabela 10. O cálculo de percentual de *fouling* inicial relaciona as permeabilidades iniciais e após a solução, o cálculo de percentual de recuperação de permeabilidade relaciona o coeficiente após a solução e após a limpeza, calculado pela equação 14, e o *fouling* final é a subtração desses dois percentuais. Os dados obtidos nos ensaios, utilizados para a construção das curvas da Figura 13 e da Tabela 10, para as soluções A, B e C, podem ser visualizados nos Apêndices A.2, A.3 e A.4 respectivamente.

Figura 13 - Comparação das curvas das permeabilidades iniciais, após solução e após limpeza



Fonte: O Autor (2021)

A diferença entre as curvas foi minimamente visualizada, sendo o aumento do fluxo do permeado correspondente ao aumento da pressão aplicada. Os testes com água destilada após a passagem das soluções de trabalho, demonstraram diminuição de fluxo de permeado, o que ocorreu pelo motivo de a membrana sofrer com fenômenos de aumento de resistências, como por exemplo a camada de polarização por concentração, que é o aumento de solutos ao redor da membrana, levando conseqüentemente ao *fouling*, incrustações nos poros da membrana. Além disso é possível avaliar que todos os testes apresentaram recuperação de fluxo após a limpeza.

Tabela 10 - Cálculo percentual de *fouling* em relação as permeabilidades obtidas
(L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)

Permeabilidade	L_{pA}	R²_A	L_{pB}	R²_B	L_{pC}	R²_C
Inicial – Solução	2,13	0,995	2,33	0,982	2,41	0,991
Após solução	2,02	0,965	2,06	0,991	2,21	0,981
<i>Fouling</i> (%)	6	-	13	-	9	-
Após Limpeza	2,33	0,982	2,41	0,991	2,31	0,973
Recuperação da permeabilidade (%)	13	-	15	-	4	-
<i>Fouling</i> Final (%)	-	-	-	-	5	-

Fonte: O Autor (2021)

Os valores exibidos na Tabela 10 comprovam as conclusões dadas pela a observação das curvas: Menores coeficientes de permeabilidades após a solução, com isso, resolveu-se quantificar o fenômeno mais influente na membrana, o *fouling*. O maior percentual de *fouling* encontrado foi para a solução B, com íons ferro presente. Os percentuais de *fouling* após a solução foram 6, 13 e 9 % para as soluções A, B e C respectivamente.

Com o intuito de amenizar a influência desse fenômeno no fluxo de permeado da membrana, realizou-se o processo de limpeza química (ácida + alcalina) que foi satisfatório, segundo os valores de recuperação de permeabilidade para as soluções, 13, 15 e 4 %. Entende -se que o *fouling* para a solução A e B foi completamente removido, e para C o valor final ficou em 5 %, mesmo com a continuação da influência do fenômeno o valor de L_p final apresentou-se maior que o inicial, isso ocorre pela a solução C ter maior número de íons em contato com a membrana. Conforme a solução de teste utilizada é possível caracterizar o *fouling* presente na membrana, com soluções que contenham sais de manganês e ferro, há provavelmente a formação de óxidos e hidróxidos desses íons no interior da membrana.

Hacıfazlıoğlu et al. (2020) avaliaram abordagem de limpeza química (ácida + alcalina) para controle de *fouling* de membranas de nanofiltração e osmose inversa utilizadas para tratamento de dessalinização de um efluente de um reator de membrana. A incrustação proveniente do efluente era inorgânica, foram necessários cinco ciclos de limpeza para atingir 90 % e 55 % de recuperação de fluxo para a OI e para a NF respectivamente. Com o propósito de aumentar a vida útil das membranas, os autores recomendam um pré-tratamento para o efluente com membrana de ultrafiltração. Já Frick et al. (2014) aplicou a mesma metodologia de limpeza química com acréscimo de metabissulfito de sódio na membrana OI. Foram testados

3 módulos conservados de forma diferente, todos recuperaram o fluxo de permeado de 64 a 100 % quando comparado a uma membrana nova de OI, alcançando uma permeabilidade de 1,48, 2,27 e 3 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ respectivamente para os 3 módulos. Martins (2012) alcançou com a limpeza ácida mais alcalina 12,6 % de recuperação de fluxo de permeado. Ao contrapor os resultados do trabalho em questão com os dos autores citados, percebe-se que a metodologia de limpeza aplicada foi adequada, alcançando valores de permeabilidade próximos de uma membrana nova e uma porcentagem de recuperação dentro da média alcançada em outras pesquisas. Á vista disso, as etapas de limpeza podem ser utilizadas em membranas OI com diferentes aplicações, laboratoriais ou industriais, para atingir o objetivo de amenizar a influência de fenômenos de incrustação.

4.1.3 Estudo do desempenho da membrana de OI

A avaliação da capacidade de retenção dos íons manganês e ferro presentes nas soluções de alimentação A, B e C pela membrana de osmose inversa foi realizada através do cálculo de percentual de retenção, descrito na equação 13. O percentual relaciona os resultados das análises de concentração de manganês e ferro, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, na alimentação e no permeado. Além disso, verificou-se a quantificação dos íons no concentrado, parte retida pela membrana, esses resultados encontram-se na Tabela 11.

A alimentação era a solução de estudo em um volume de 2 L antes do início do teste, com uma concentração máxima de manganês ou/e ferro. A concentração da alimentação das soluções era de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada sal, com a relação estequiométrica da equação de dissolução dos sais em água, determina-se a concentração de cada analito estudado. A coleta do permeado e do concentrado foram feitas após 10 min de circulação da alimentação e do retido na pressão de 6 bar, para a estabilização da solução com o sistema.

Tabela 11 – Valores de concentração dos analitos na alimentação, permeado e concentrado e percentual de retenção da membrana de OI para cada solução.

Solução	A	B	C
Teor de manganês na Alimentação (mgMn·L ⁻¹)	18,06	-	16,98
Teor de ferro na Alimentação (mgFe·L ⁻¹)	-	10,60	11,13
Teor de manganês no Permeado (mgMn·L ⁻¹)	0,17	-	0,26
Teor de ferro no Permeado (mgFe·L ⁻¹)	-	0,79	0,38
Retenção total de íons OI (%)	99	93	98

Fonte: O Autor (2021)

A membrana de OI no ensaio com a solução A alcançou 99 % de retenção para o íon manganês, com uma alimentação de 18,06 mgMn·L⁻¹, a concentração final no permeado foi de 0,17 mgMn·L⁻¹. Para a solução B, a membrana expressou 93 % de retenção para o íon ferro, com uma alimentação de 10,60 mgFe·L⁻¹, a concentração final no permeado foi de 0,79 mgFe·L⁻¹.

A solução C continha os íons simultaneamente, deste modo pretendia-se avaliar a influência dos íons no percentual de remoção de cada um, o percentual obtido foi de 98 % de retenção total de íons, 98 % de íon manganês, 97 % de íon ferro, à vista disso, a membrana conseguiu uma remoção elevada, demonstrando que a solução ser mista não afeta a remoção individual de cada íon, para testes futuros com alimentação com diferentes íons presentes, acredita-se que o resultado de retenção poderá ser mantido. A alimentação era de 16,98 mgMn·L⁻¹ e 11,13 mgFe·L⁻¹, a concentração do permeado foi de 0,26 mgMn·L⁻¹ e 0,38 mgFe·L⁻¹. Os dados para construção da Tabela 11, para as soluções A, B e C, podem ser visualizados nos Apêndices A.2, A.3 e A.4 respectivamente.

Alguns estudos que aplicaram a tecnologia de osmose inversa para remoção de ferro e manganês são encontrados na literatura. Huang et al. (2011) conseguiram 100 % de remoção de ferro e manganês de um efluente industrial com um pré-tratamento de ultrafiltração anterior a membrana de OI, a alimentação continha 0,53 e 1,59 mg·L⁻¹ de manganês e ferro respectivamente. O desempenho de uma membrana de OI para remoção de ferro de um efluente de mineração foi avaliado por Samaei et al. (2020), alcançando somente 10 % de remoção, com concentração final menor de 0,1 mg·L⁻¹. O efluente era pré-tratado com processos de coagulação, ajuste de pH, adição de polímeros e filtros Multimedia.

Foram escassos na literatura, pesquisas com a osmose inversa ligada ao tratamento de água. Outras membranas são referenciadas no tratamento de água, como no estudo de Leal

(2013), que utilizou membranas de NF e UF para remoção de ferro e manganês da água clarificada, obteve 96 % e 50 % para íons ferro e manganês na membrana de NF e para de UF, 99 % e 27 % para os respectivos íons de ferro e manganês.

Ao longo do teste de retenção, com duração de 90 min em média, o fluxo de permeado foi monitorado e não apresentou decaimento, isso demonstra que o *fouling* apresentado não afetou o fluxo ao longo do tempo, mas sim entre os testes. Esse resultado é influenciado pela membrana já possuir uma compactação definida, pelo fato de já ter um tempo de uso e a solução de alimentação ter presença somente dos íons de estudo. De maneira oposta, a pesquisa de Zelinski (2018), apresentou decaimento representativo no fluxo do permeado, 53,84 % de redução.

A membrana não atingiu o valor limite máximo de concentração na água final de $0,1 \text{ mgMn}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mgFe}\cdot\text{L}^{-1}$, permitido pela Portaria 5/2017, em razão de a concentração inicial ser elevada, a cerca de $17 \text{ mgMn}\cdot\text{L}^{-1}$ e $10 \text{ mgFe}\cdot\text{L}^{-1}$. Defende-se que o objeto de estudo seria capaz de adequar a água final à legislação, com este dimensionamento aplicado, uma vez que as concentrações dos íons ferro e manganês, normalmente encontradas em águas no tratamento, são expressivamente menores que as apontadas neste estudo, em torno de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada íon.

Outro aspecto, seria a aplicação de módulos em série de membranas OI, sendo possível alcançar concentrações dos íons de estudo no permeado menores, mesmo com altas concentrações dos íons na alimentação. A membrana obteve percentuais de retenção maiores que os encontrados na literatura, assim demonstra ser promissora para o objetivo do trabalho e em testes futuros com a água proveniente das estações de tratamento possa atingir resultados semelhantes.

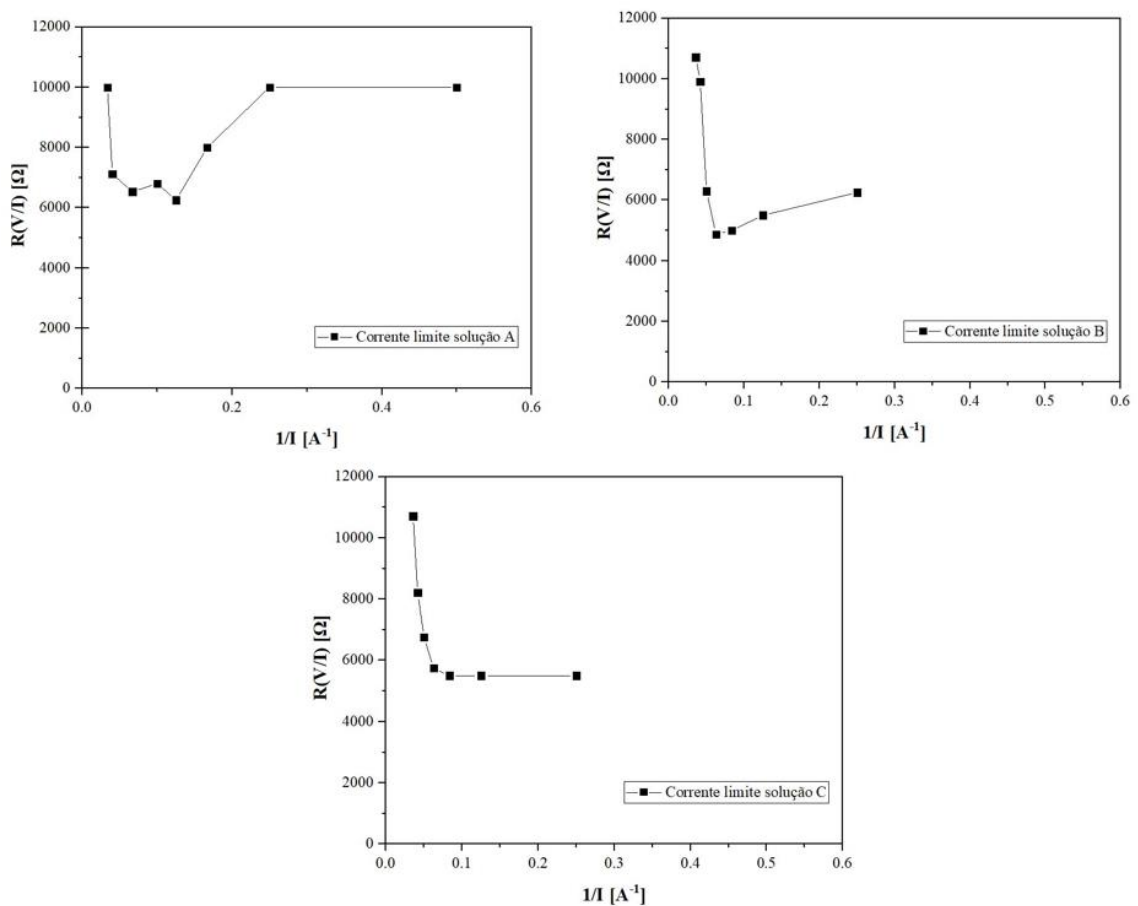
4.2 ELETRODIÁLISE

Os resultados dessa seção dizem respeito a metodologia proposta para a tecnologia de eletrodiálise.

4.2.1 Corrente Limite

As investigações dos valores de corrente limite aconteceram pela construção das curvas corrente-potencial de cada solução, anterior aos testes de desempenho dos três sistemas de eletrodiálise propostos. Todos os testes ocorreram em temperatura controlada de 23 °C. A Figura 14 exibe as curvas corrente-potencial para cada solução A, B e C. Os valores de diferença de potencial, corrente elétrica aplicada, potência, resistência durante o período de ensaio podem ser visualizadas no Apêndices B.1, B.2 e B.3 para as soluções A, B e C respectivamente.

Figura 14 - Curvas corrente-potencial para as soluções A, B e C no sistema de eletrodiálise



Fonte: O Autor (2021)

As curvas comportaram-se inicialmente com um decaimento linear inverso, após houve inflexão, que demonstra o início da influência do fenômeno de polarização e por fim uma reta crescente de resistência. A solução C apresentou um comportamento diferente das outras soluções; uma reta constante no início do teste, apresentou a capacidade de manter a resistência constante por mais tempo, isso justifica-se por maior número de íons em solução, necessita-se de maior corrente aplicada para o início do processo. Os maiores valores de resistência alcançados foram 10000 (Sol. A), 10714 (Sol. B e C) Ohms. Percebe-se a maior resistência do sistema quando o íon ferro esteve presente.

A seleção da corrente elétrica a ser aplicada nos testes de desempenho da eletrodialise, foi feita pela recomendação de Galuchi (2010), do emprego de 80 % do valor de corrente limite encontrado, no sentido de se trabalhar na primeira região da curva corrente-potencial. Os dados de densidade de corrente limite, de corrente elétrica recomendada e de corrente elétrica escolhida para a aplicação para cada solução de pesquisa, seguem na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores obtidos de corrente limite e corrente aplicada no processo

Solução	1° Ponto de inflexão (mA)	80 % da corrente limite (mA)	Corrente elétrica aplicada (mA)
A	10	8	4
B	12	9,6	6
C	12	9,6	6

Fonte: O Autor (2021)

Os valores adquiridos de densidade de corrente limite foram próximos e relativamente baixos, isso deve-se as soluções de estudo serem sintéticas e de baixa concentração, com menores números de íons disponíveis no sistema. Dessa forma, pela observação induziu-se que o valor recomendado de 80 % da densidade de corrente limite não seria adequado para um teste de desempenho maior e preciso, pelo fato de os íons locomoverem-se rapidamente quanto maior a corrente aplicada, gerando a diminuição da corrente com maior velocidade ao longo do teste. Optou-se pelos valores de 4 e 6 mA para as soluções A, B e C respectivamente, a fim de um teste de retenção de íons mais lento e gradual, com a análise da variação de diversos parâmetros ao longo do tempo.

Nos Apêndices B.1, B.2 e B.3 são encontradas as variações de pH do compartimento catódico e de condutividade do compartimento central ao longo do teste de obtenção das curvas corrente-potencial para as soluções A, B e C respectivamente. As condições iniciais e finais dos

três compartimentos nos testes para as três soluções de estudo foram apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições iniciais e finais do teste de determinação da densidade de corrente limite

Solução A	Compartimento Catódico	Compartimento Central	Compartimento Anódico
Condutividade inicial ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	104,8	96,0	111,5
Condutividade final ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	377,0	47,0	632,0
pH inicial	5,21	4,43	9,15
pH final	10,70	<1*	3,00
Solução B	Compartimento Catódico	Compartimento Central	Compartimento Anódico
Condutividade inicial ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	120,4	123,6	130,3
Condutividade final ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	465,0	14,75	811
pH inicial	5,91	4,02	5,44
pH final	11,54	6,21	2,72
Solução C	Compartimento Catódico	Compartimento Central	Compartimento Anódico
Condutividade inicial ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	122,2	117,3	122,2
Condutividade final ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	280	30,3	611
pH inicial	5,84	4,68	5,84
pH final	11,40	5,22	2,80

Fonte: O Autor (2021)

*Valores abaixo do limite do equipamento (< 1)

Observa-se que em todos os testes, a condutividade do compartimento central diminui, o que demonstra o deslocamento dos íons da solução de alimentação para os outros dois compartimentos. Visualiza-se a maior condutividade final no compartimento anódico, sugerindo uma maior quantidade de ânions atraídos pelo eletrodo positivo, que foram barrados pela membrana catiônica no compartimento catódico.

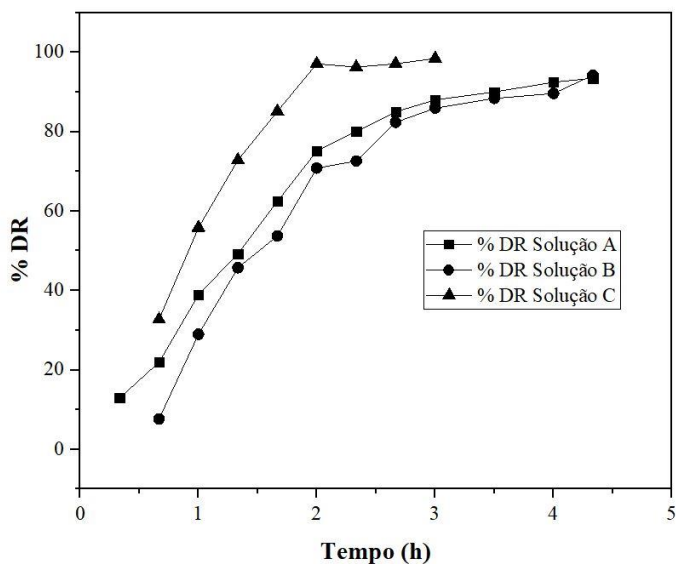
4.2.2 Estudo de desempenho do sistema de ED

A avaliação do desempenho do sistema de eletrodialise proposto por esta pesquisa ocorreu pela análise da obtenção do percentual de retenção de íons por meio de valores de concentração e por meio de valores de condutividade, pela análise da variação dos parâmetros de condutividade elétrica, pH, resistência durante o período de teste. As reações químicas que ocorreram no processo também foram verificadas.

4.2.2.1 Percentual de retenção de íons

A primeira forma de avaliação da retenção de íons pelo sistema foi o monitoramento do percentual de desmineralização (% DR), obtido pela equação 15, durante o ensaio com cada solução. As curvas de % DR pelo tempo de processos foram expostas na Figura 15.

Figura 15 - Curvas de percentual de desmineralização *versus* tempo de processo.



Fonte: O Autor (2021)

Os dados para a construção das curvas da Figura 16 encontram-se nos Apêndices B.1, B.2 e B.3 para as soluções A, B e C respectivamente. Os ensaios para todas as soluções apresentaram variações crescentes e mais espaçadas de % DR nas horas iniciais. Conforme diminuía a quantidade de íons no compartimento central, chegava-se ao final do processo pela condução de corrente elétrica tender a zero, e então os valores de % DR ficaram mais próximos e quase constantes.

As soluções A e B tiveram curvas semelhantes com tempo de processo de 4h e 20 min. Já a solução C, com os dois íons de estudo presentes, apresentou uma maior desmineralização em menor tempo de processo, fazendo com que a operação durasse 3 h.

Os valores finais desmineralização junto aos valores de retenção de íons em função da concentração inicial e final de Mn e/ou Fe no compartimento central foram avaliados na Tabela 14. Os dados de percentual de retenção foram obtidos pela equação 13.

Tabela 14 - Dados de concentração inicial e final dos íons, percentual de retenção e de desmineralização no sistema de ED.

Solução	A	B	C
Teor de manganês na Alimentação (mgMn·L ⁻¹)	14,35	-	19,80
Teor de ferro na Alimentação (mgFe·L ⁻¹)	-	17,75	9,24
Teor de manganês no Permeado (mgMn·L ⁻¹)	0,03	-	0,06
Teor de ferro no Permeado (mgFe·L ⁻¹)	-	0,28	0,13
Retenção total de íons ED (%)	99,76	98,45	99,32
DR (%)	93,00	94,00	98,00

Fonte: O Autor (2021)

Os percentuais de retenção em função da concentração comprovaram a capacidade alta de desmineralização do sistema. O sistema de ED apresentou 99,76 % de retenção de íons para solução A, com o íon Mn⁺² presente, e 93 % de desmineralização em função da condutividade elétrica dos íons presentes no compartimento central, a alimentação continha 14,35 mgMn·L⁻¹ alcançando uma concentração final de 0,03 mgMn·L⁻¹, atendendo a legislação imposta pelo Ministério da Saúde na Portaria 5/2017 de 0,1 mgMn·L⁻¹ como valor limite em águas tratadas.

A solução B continha 17,75 mgFe·L⁻¹ inicialmente, o sistema foi capaz de alcançar 0,28 mgFe·L⁻¹ com concentração final, valor de acordo com a Portaria 5/2017, que coloca como valor limite 0,3 mgFe·L⁻¹ em água tratada, com isso o processo teve 98,45 % de retenção de íons e 94 % de desmineralização. Para a solução com os dois íons presentes, solução C, a alimentação do sistema compreendia 19,80 mgMn·L⁻¹ e 9,24 mgFe·L⁻¹, adequou-se a água ao valor legislado para os dois íons, com um valor final de 0,06 mgMn·L⁻¹ e 0,13 mgFe·L⁻¹, dessa maneira o conjunto de ED chegou a 99,32 % de retenção de íons totais e 98 % de desmineralização. O percentual de retenção individual de manganês foi de 99,67 % e 98,57 % para o ferro.

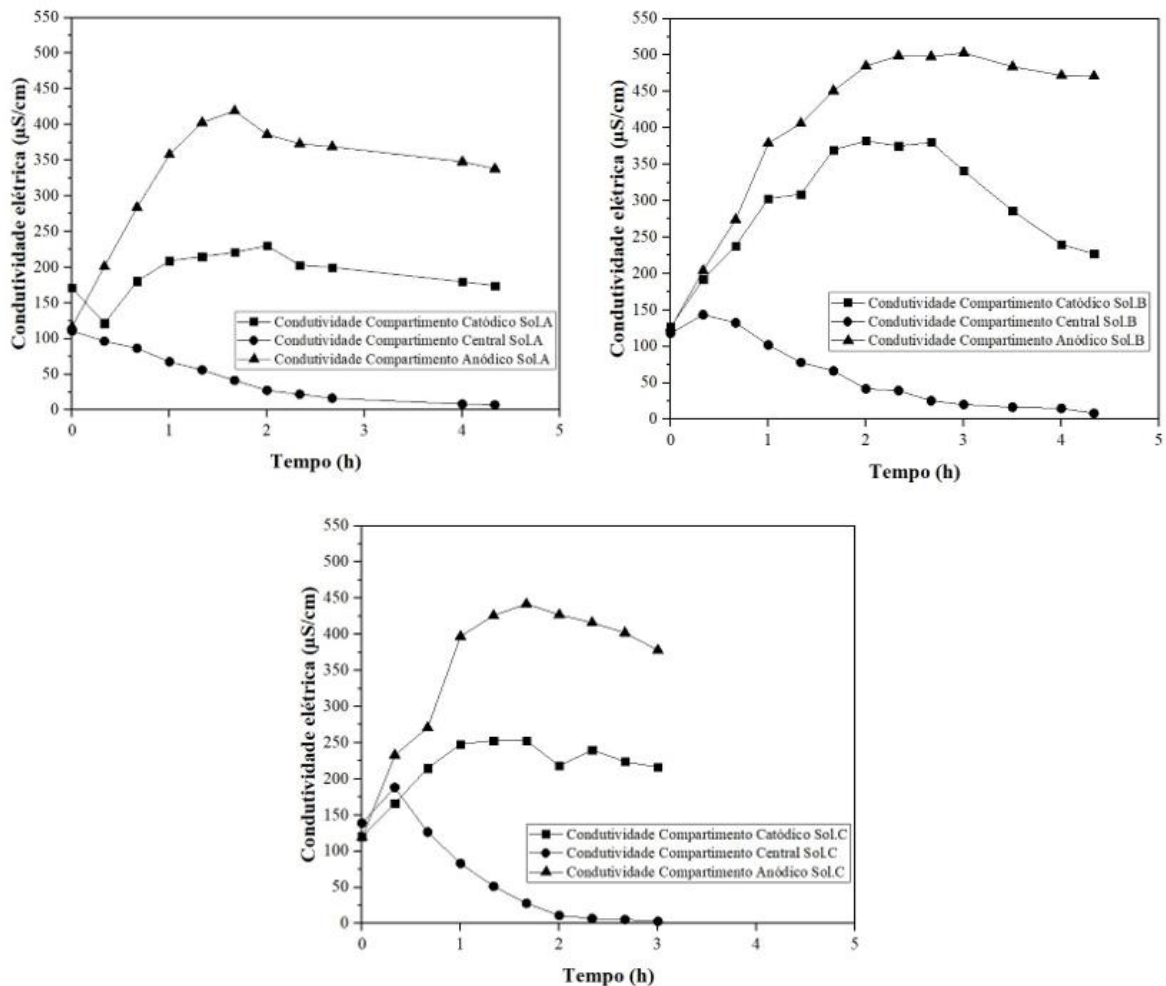
Acredita-se que no processo de ED, quanto maior a quantidade de íons em solução e maior número de compartimentos, alcança-se um número elevado de desmineralização dos íons

no compartimento central, pelo aumento de corrente elétrica intrínseca do sistema o que aumenta a locomoção dos íons, aumentando a condutividade. Os percentuais de retenção em função da concentração obtidos nesta pesquisa destacam-se junto aos trabalhos de Gomes; Santos; Rezende (2019) que alcançaram 99 % retenção de Mn^{+2} para uma alimentação de 100 mgMnL^{-1} e de Cifuentes et al (2009) com uma alimentação de 500 mgFeL^{-1} obtiveram 99,5 % de retenção para o íon Fe^{+2} atendendo a legislação vigente.

4.2.2.2 Variação da condutividade elétrica ao longo do teste

O parâmetro de condutividade elétrica foi monitorado em intervalos de 20 min, durante o tempo de ensaio de desempenho do sistema de ED para as soluções de estudo, com a temperatura controlada em $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, os valores de condutividade foram medidos em $\mu\text{S.cm}^{-1}$ e organizados nos Apêndices B.1, B.2 e B.3 para as soluções A, B e C respectivamente. Com esses dados, foram obtidas as curvas de condutividade elétrica *versus* tempo para cada ensaio com as soluções A, B e C que foram representadas na Figura 16.

Figura 16 - Curvas de condutividade *versus* tempo para cada solução estudada no sistema de ED



Fonte: O Autor (2021)

Os três testes seguiram a mesma tendência para as curvas de condutividade elétrica de cada compartimento. Os valores iniciais de condutividade para os três compartimentos foram similares, variando de 110 a 170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conforme o ajuste da solução de alimentação com três gotas de ácido clorídrico para que o sistema estivesse em equilíbrio de capacidade de condução elétrica.

O compartimento catódico apresentou crescimento de condutividade elétrica até 230, 380 e 253 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para as soluções A, B e C respectivamente. Após houve a estabilização e posterior decréscimo até o valor de 174,5, 227 e 216 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Sol. A, B e C). Esse comportamento é explicado pelo deslocamento dos cátions Fe^{+2} ou/e Mn^{+2} do compartimento central para o catódico atraídos pelo cátodo e após a reação desses íons com a solução de eletrodo (NaCl) e oxigênio ambiente, tornando os íons indisponíveis para a condução elétrica. O aumento de condutividade foi cerca 70 %, sendo exceção o teste com a solução B, onde o

compartimento catódico teve um aumento de 3 vezes a condutividade inicial, comprovando a maior condução elétrica por íons Fe^{+2} do que para íons Mn^{+2} .

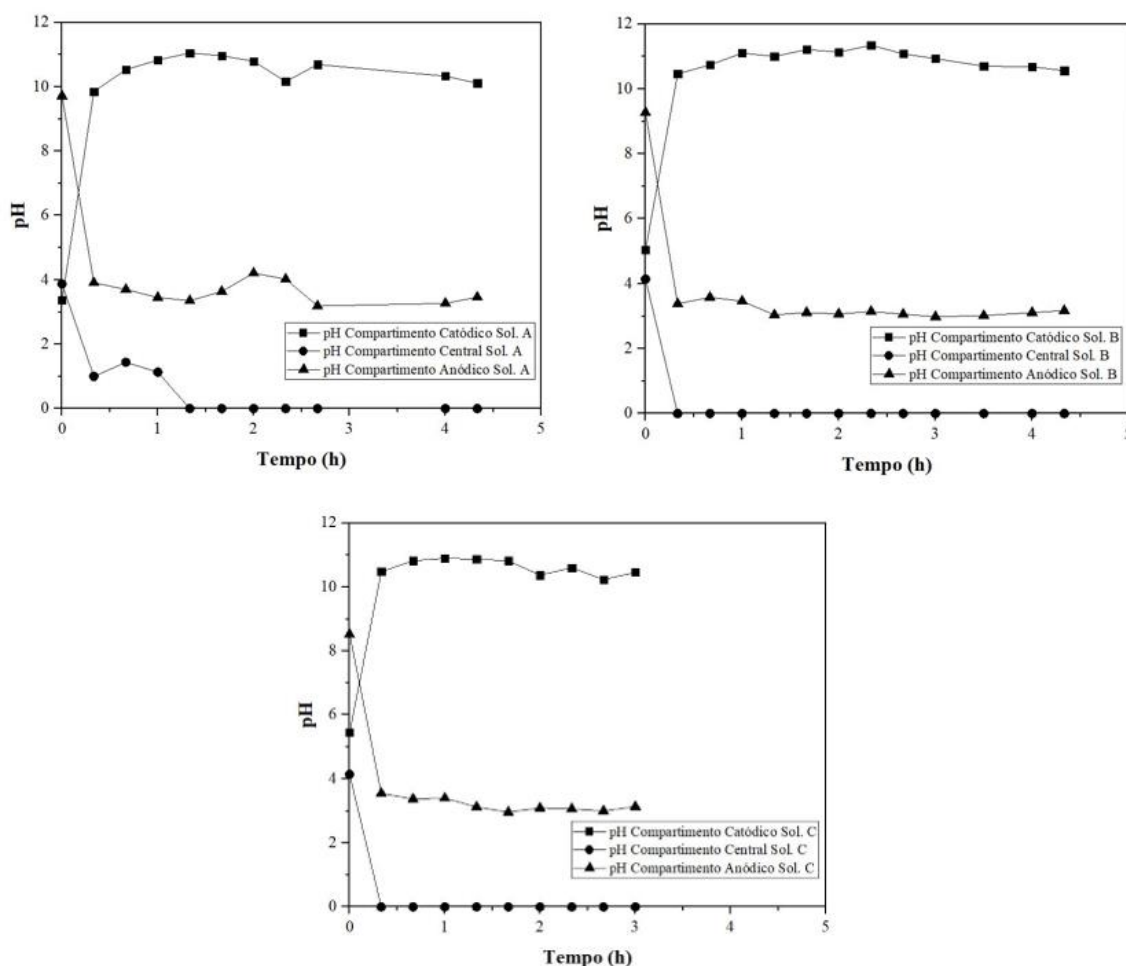
De modo semelhante, o compartimento anódico apresentou crescimento de condutividade até 419, 503 e 442 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para as soluções A, B e C respectivamente, em seguida ocorreu a estabilização e posterior decaimento até o valor de 338, 471 e 378 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Sol. A, B e C), a condutividade elétrica superior no anódico é decorrente do maior número de deslocamento de ânions SO_4^{-2} e Cl^- do compartimento central para o anódico atraídos pelo ânodo e após a reação desses íons com a solução de eletrodo (NaCl) e oxigênio ambiente, diminuindo a condução elétrica do meio.

Conforme o esperado, no compartimento central houve a estabilização da condutividade elétrica inicial e com o andamento do teste o decréscimo até valores próximos de zero $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que aprova a desmineralização do meio. Esse comportamento também é comprovado pela diminuição da corrente elétrica fornecida pela fonte ao longo dos testes, o que pode ser decorrente do fenômeno de polarização por concentração e como também pela diminuição de íons disponíveis para condução no sistema.

4.2.2.3 Variação do pH em função do tempo no teste de eletrodialise

O valor de pH foi verificado em intervalos de 20 min, durante o período de teste para as soluções de estudo e dispostos nos Apêndices B.1, B.2 e B.3 para cada solução A, B e C respectivamente. Os dados em função do tempo foram dispostos nas curvas pertencentes a Figura 17.

Figura 17 - Curvas de pH versus tempo para cada solução de estudo.



Fonte: O Autor (2021)

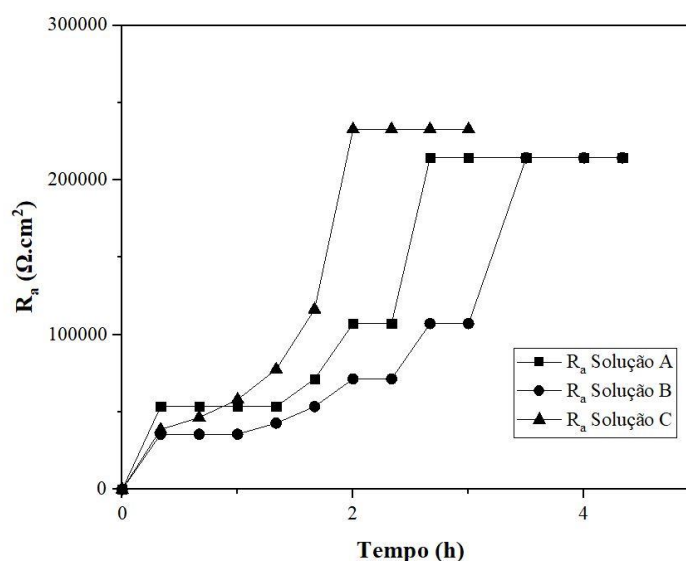
O comportamento do pH para cada compartimento foi igual para os testes com cada solução de estudo, dessa forma a discussão será dividida de acordo com cada compartimento. O compartimento catódico teve seu pH inicial entre 3,0 e 5,0, a primeira medida 20 min após o início do teste apresentou um acréscimo para valores altamente alcalinos, em razão de no cátodo conduzir a formação de íons hidroxila no compartimento, pela reação representada pela equação 6, assim os valores finais de pH foram próximos a 11 (ROUSSEAU, 1987).

Já no anódico, os valores iniciais de pH variaram de 8,0 a 10,0 e abruptamente aproximaram-se do valor final de 3,0. Esse desempenho é justificado pela reação de formação de íons de hidrônio no anódico conduzidos pelo sinal positivo do eletrodo deste compartimento, representado pela equação 12 (ROUSSEAU, 1987). O compartimento central iniciou com valores próximos a 4,0 e alcançou ao longo do teste o limite do pHmêtro, valores menores que 1,0, tendência fundamentada na presença majoritária de íons hidrônio em relação aos íons hidroxila (BALDASSO, 2011).

4.2.2.4 Variação da resistência aparente ao longo do tempo

A resistência aparente foi calculada pela variação de diferença de potencial e corrente elétrica durante os testes com as soluções de estudo. Os dados utilizados para a construção das curvas, visualizadas na Figura 18, de R_a versus tempo encontram-se nos Apêndices B.1, B.2 e B.3 para cada solução A, B e C respectivamente. Os valores iniciais de diferença de potencial foram de 35 e 38 V de acordo com a fonte elétrica que se estabilizava conforme a corrente elétrica aplicada e a condutividade do sistema.

Figura 18 - Curvas de R_a versus tempo de teste decorrido para cada solução de estudo.



Fonte: O Autor (2021)

Observa-se que a resistência aparente para os três sistemas de teste teve um aumento gradual com o tempo decorrido. Em 2 horas de processo o sistema com a solução A atingiu uma taxa elevada de aumento de R_a de 17 %, o sistema da solução B 25 % e para C 83 %. Cada processo alcançou valores constantes de R_a após distintos períodos de teste, o sistema A atingiu em 2h e 40 min com um aumento de R_a de 75 %, para o B em 3h e 30 min com 83 % de aumento, a solução mista chegou a valores constantes em 2 h de processo.

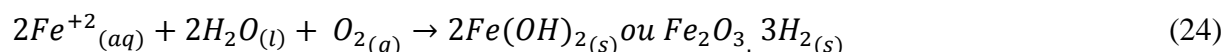
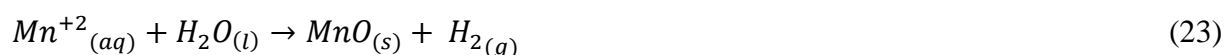
Esse aumento elevado de resistência no início do processo ocorre porque há uma maior concentração de íons no compartimento central, com isso uma maior taxa de transporte, o que diminui a condutividade e aumenta a R_a (BERNARDO, 2015). A diferença de tempo e de aumento percentual para atingir as resistências constantes entre as soluções deve-se a maior mobilidade do íon Fe^{+2} sobre o Mn^{+2} e os dois íons juntos aparentam ter uma maior taxa de

transporte com o menor tempo para alcançar a mesma resistência. Na pesquisa de Bernardo (2015), a técnica de eletrodialise foi aplicada a tratamento de efluentes cianídricos e atingiu em torno de 19 % de aumento na resistência aparente de um sistema com três compartimentos.

4.2.2.5 Reações químicas e geração de depósitos nas membranas íon-seletivas

Durante os ensaios com o sistema de eletrodialise, verificaram-se reações eletroquímicas, além das já citadas no item 5.2.3, foram identificadas reações com os íons de estudo (Mn^{+2} e Fe^{+2}). Segundo Rousseau (1987), as equações 4 e 7 representaram a dissolução e a deposição dos metais no ânodo e no cátodo respectivamente.

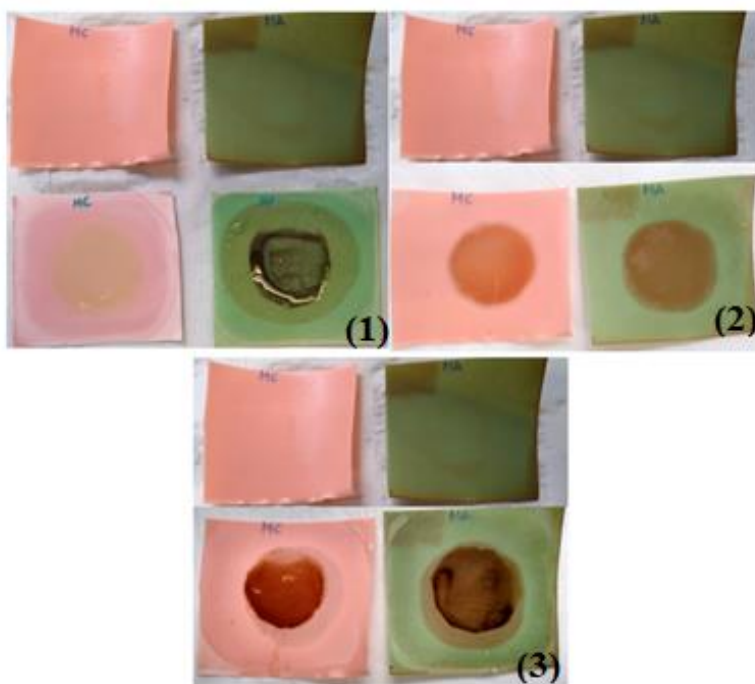
À vista disso, nas soluções de alimentação contendo sulfato de manganês e de ferro ocorrem as dissoluções dos sais, dispondo os íons em meio aquoso pelas equações 17 e 18. Em seguida pode acontecer a deposição desses íons no cátodo pelas equações 19 e 20, ou a dissolução pelas equações 21 e 22. Outras reações que podem ter se desenvolvido foram a formação de óxido de manganês (MnO) ou hidróxido de manganês II ($Mn(OH)_2$) como produto intermediário da reação de Mn^{+2} com a água, visualizada na equação 23. Já para o Fe^{+2} , podem formar hidróxido de ferro II ou óxido de ferro III e gás hidrogênio, representada pela equação 24 (ZHOU et al, 2001; FOGAÇA, 2021). Os eletrodos do sistema não sofreram reações de oxidação.



As reações acima podem ser comprovadas pela formação dos seus subprodutos ou produtos, que se depositaram nas membranas. Acredita-se que a precipitação ocorreu nas

membranas por estarem bem próximas aos eletrodos. A Figura 19 apresenta as membranas íon seletivas antes e após os testes com o sistema de eletrodialise. No ensaio com a solução de estudo A (1), identificou-se a formação de precipitado na membrana aniônica, o que se acredita ser óxido de manganês ou o próprio metal sólido. O teste com a solução B (2), formou-se deposição nas duas membranas, a cor alaranjada caracteriza a formação de hidróxido de ferro II e com a solução C, houve precipitados de ferro e de manganês nas duas membranas.

Figura 19 - Membranas íon-seletivas antes e após os ensaios de eletrodialise



Fonte: O Autor (2021)

Nota:

(1) membranas íon-seletivas antes e após o ensaio com a solução A

(2) membranas íon-seletivas antes e após o ensaio com a solução B

(3) membranas íon-seletivas antes e após o ensaio com a solução C

A precipitação principalmente na membrana aniônica pode ser justificada por influência do fenômeno de *scaling*, que ocorre quando a concentração de cátions se mostra elevada. Com isso a resistividade do sistema aumenta bruscamente, pois a permeoseletividade da membrana é comprometida (ARSAND, 2005).

4.3 COMPARAÇÃO DE PERCENTUAL DE RETENÇÃO ENTRE AS TECNOLOGIAS DE OI E ED

Os dois PSM's abordados nesse trabalho podem ser comparados pelo parâmetro de percentual de retenção em função da concentração, por serem técnicas diferentes e influenciadas por propriedades distintas. Os processos demonstraram-se eficientes para o objetivo do trabalho, retenção de manganês e ferro de águas, alcançaram altos percentuais de retenção.

O processo de osmose inversa atingiu a 99 % de retenção para a solução A, 93 % para a B e 98 % para a C e o sistema de eletrodialise chegou a 99,76 % para solução A, 98,45 % para B e 99,32 % para a C. Dessa forma, os dois processos de separação por membrana demonstraram resultados com relevância quando aplicados para alcançar os objetivos propostos, havendo a possibilidade de próximos estudos que visam a aplicação em escala real das técnicas.

4.4 APLICAÇÃO DOS PSM's ESTUDADOS EM ETA's

A aplicação dos processos estudados no tratamento de água para população demanda diversos ensaios futuros, como por exemplo, a utilização dos mesmos sistemas propostos a águas provenientes de barragens como alimentação do processo. Portanto, o propósito desse estudo era demonstrar a relevância das técnicas para um processo ideal, sem interferentes e assim promover uma proposta de adição nos processos encontrados em ETA's.

A incorporação dessas tecnologias na estrutura das estações de tratamento atuais tem por objetivo aumentar a qualidade da água final distribuída e diminuir os custos com produtos utilizados no tratamento de água. Quando verificado os percentuais de retenção maiores que 90 % obtidos para soluções sintéticas pelas as duas técnicas estudadas, evidencia-se que os dois processos propostos são capazes de atingirem resultados promissores para o tratamento de água, para isso seria necessário o acréscimo de pré-tratamentos já existentes nas ETA's (coagulação, floculação, decantação, filtração) e salientar que as técnicas com membranas devem ser aplicadas anterior a etapa de desinfecção, para evitar danos a membrana, devido a adição de cloro em excesso nas águas distribuídas.

Em questão econômica, deve-se comparar os custos para a aplicação das técnicas no processo de tratamento das estações com os custos que serão evitados com essa adição, como

por exemplo, altos gastos com quelantes, oxidantes, limpeza das tubulações de distribuição de água tratada.

Os PSM's podem ajudar a diminuir os insumos dosados no tratamento, como o cloro gás, oxidantes e sequestrantes, por terem a capacidade de reduzir a matéria orgânica e os precipitados de manganês e ferro. As desvantagens desses processos são o efluente gerado e a necessidade de remineralização da água tratada por eles, uma sugestão seria a utilização de processo de separação por membranas em série, gerando um volume menor de efluente e para remineralização seria a utilização de tanques de mistura com água de poços para recuperação de minerais para água tornar-se potável.

5. CONCLUSÃO

Os processos de separação por membranas foram avaliados neste trabalho, por meio da aplicação das técnicas de osmose inversa e eletrodialise para remoção de manganês e ferro de soluções sintéticas individuais e mista dos íons. O estudo ocorreu principalmente pela determinação dos percentuais de retenção das membranas, ensaios de permeabilidade, compactação, determinação do corrente limite, avaliação de parâmetros elétricos, com os resultados obtidos e a comparação com as pesquisas citadas, as duas modalidades estudadas foram promissoras para o intuito do trabalho.

Os testes de retenção com a membrana de osmose inversa foram comparáveis com os existentes na literatura, alcançando valores maiores que 90 % de retenção de íons. O fenômeno do *fouling* foi observado na membrana, mas o desempenho de permeação da membrana foi recuperado com a limpeza química realizada após cada teste com a solução.

Os ensaios com o sistema de eletrodialise foram avaliados pelo percentual de retenção em função da concentração e da variação da condutividade elétrica ao longo do tempo, os dois modos atingiram percentuais próximos a 100 %. Os fenômenos de polarização por concentração e *scaling* foram predominantes neste processo.

Os dois processos foram comparados segundo o percentual de retenção em função da concentração, foram eficientes para o objetivo proposto, destacando a eletrodialise por atingir os parâmetros de potabilidades dos íons de estudo determinados pela legislação da Portaria 5/2017. Acredita-se no potencial de aplicação das técnicas nos sistemas de tratamento de água provenientes de rios, pela capacidade alta de remoção dos íons, salienta-se a necessidade de pré-tratamento anterior as membranas e maior aprofundamento teórico e prático para a implementação no tratamento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste item são citadas sugestões para a evolução do estudo de aplicação dos processos de osmose inversa e eletrodialise no tratamento de águas.

- a) Estudar a morfologia e depósitos nas membranas empregadas nos ensaios;
- b) Avaliação do desempenho da membrana de osmose inversa para remoção de manganês e ferro de águas provenientes de barragens, pré-tratadas pelo sistema de abastecimento público;
- c) Avaliação do desempenho do sistema de eletrodialise para remoção de manganês e ferro de águas provenientes de barragens, pré-tratadas pelo sistema de abastecimento público;
- d) Testar um sistema comercial de eletrodialise para tratamento de águas provenientes de barragens.
- e) Analisar o comportamento do sistema de eletrodialise com outras soluções de eletrodos;
- f) Estudar a viabilidade econômica de implantação de um sistema comercial de osmose inversa e de eletrodialise em uma planta de tratamento de água com a diminuição de uso de insumos para o tratamento.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos Recursos Hídricos Brasil 2019**: informe anual. Brasília, DF: ANA, 2019. 100 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Situação da Água no Mundo**. Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/agua-no-mundo#>. Acesso em: 1 out. 2020.

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

ALMEIDA, J. P., et al. Eficiência de um sistema piloto de dessalinização de água salobra. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, n. 1, p. 107–114, 2018.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water Treatment**. 3. ed. Denver, CO: AWWA, 2003. 374 p.

AMORIM, L.V; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Uso da eletrodialise na eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba. **Cerâmica**, v. 51, p. 197–204, 2005.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 23rd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC. 2017.

ARSAND, Daniel. **Eletrodialise, uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes**. 1 ed. Cruz Alta, RS: UNICRUZ, 2005.

BALDASSO, Camila. **Concentração, purificação e fracionamento das proteínas do soro lácteo através da tecnologia de separação por membranas**. 2008. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2008.

BALDASSO, Camila. **Fracionamento dos componentes do soro de leite através da tecnologia de separação por membranas**. 2011. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2011.

BENVENUTI, T.; KRAPP, R.S. RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating waste water by electro dialysis. **Separation And Purification Technology**, Porto Alegre, v. 129, p.106-112, 2014.

BERNARDO, Guilherme Legramanti. **Avaliação do emprego da eletrodialise como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos de eletrodeposição de prata**. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, UCS - Caxias do Sul - RS, 2015.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria nº 5, de 28 de setembro de 2017. Anexo XX, do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Brasília, DF: Diário Oficial da União, 03 out. 2017. 360 p. Disponível em: https://www.normasbrasil.com.br/norma/portaria-de-consolidacao-5-2017_356387.html.

CASADEMONT, C. et al. Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1–2, p. 238–245, 2009.

CHEKIOUA, A.; DELIMI, R. Purification of H₂SO₄ of Pickling Bath Contaminated by Fe(II) Ions Using Electrodialysis Process. **Energy Procedia**, v. 74, p. 1418–1433, 2015.

CIFUENTES, L. et al. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄-H₂SO₄-Fe solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 105–108, 2009.

CORONELL (PI), Orlando; GORZALSKI, Alexander. Identification of membrane foulants and optimum cleaning strategies for nanofiltration and reverse osmosis membranes treating groundwaters from the castle hayne and peedee aquifers. Water Resources Research Institute of The University of North Carolina - **WRRI**, 2013.

COWAN, Donald A.; BROWN, Jerry H. Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells. Industrial and engineering chemistry. **Texas Electric Service Co., Fort Worth, Tex**, v. 51, n.12, p. 1445-1448, 1959.

DA COSTA, Thiago Ranzani. **Estudos de biofilmes microbianos em membranas de osmose reversa.** 2016. 161 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

DAVENPORT, D. M. et al. Thin film composite membrane compaction in high-pressure reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 610, p. 118268, 2020.

DE MUNARI, A.; SCHÄFER, A. I. Impact of speciation on removal of manganese and organic matter by nanofiltration. *Journal of Water Supply: Research and Technology. AQUA*, v. 59, n. 2–3, p. 152–163, 2010.

DE PAULA, E. Coutinho; GOMES, J.C.L.; AMARAL, M.C.S. Reciclagem de membranas de osmose inversa por meio de tratamento oxidativo. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 21., 2016, Fortaleza - CE. **Anais [...]**. São Paulo: ABEQ, 2016. p. 1-8.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2 ed. São Carlos, SP: RiMa, 2005.

DOS SANTOS, F. **Processos de nanofiltração e osmose inversa para pós-tratamento de efluente de biorreator à membrana.** Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC - Florianópolis - SC, 2015.

DUARTE, Hélio, A. Ferro – um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Química Nova**, Belo Horizonte – MG, v. 42, n. 10, p. 1146-1153, 2019.
EAI, Analytical Labs. **Iron and manganese (and their removal) in drinking water**. New Hampshire - EUA. 2015. 8 f.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. **Oxidação e Redução**. Mundo Educação, Brasil: 2021. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/oxidacao-reducao.htm>. Acesso em: 04 mai. 2021.

FRANCO, Elton Santos. **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água**. 2009. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

FRICK, J. M. et al. Avaliação das condições de conservação e limpeza química para reutilização de membranas de osmose inversa descartadas de processos de desmineralização de águas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, Florianópolis - SC, 2014. **Anais [...]**.

FUNASA, Fundação Nacional da saúde, Ministério da saúde. **Manual de saneamento**. 4. ed. Brasília, 2015. 642 p.

GALUCHI, T. P. D. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.

GOMES, B. C. D. C.; RESENDE, M. M. DE; SANTOS, C. S. L. DOS. Análise Quantitativa Da Concentração Do Íon Mn⁺² Nas Soluções Diluída E Concentrada Na Eletrodialise. p. 686–692. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2019, Uberlândia – MG. **Anais [...]**. Uberlândia – MG: COBEQ, 2019.

HABERT, S. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, E-papers, 2006.

HACIFAZLIOĞLU, M. C. et al. Evaluation of chemical cleaning to control fouling on nanofiltration and reverse osmosis membranes after desalination of MBR effluent. **Desalination**, v. 466, n. May, p. 44–51, 2019.

HAMILTON, James Peter Adam. **Considerações gerais sobre a sobrecarga de ferro**. Kenilworth, NJ, EUA: MSD, 2019. Disponível em: <https://www.msmanuals.com/pt-pt/casa/dist%C3%BARbios-do-sangue/sobrecarga-de-ferro/considera%C3%A7%C3%B5es-gerais-sobre-a-sobrecarga-de-ferro>. Acesso em: 13 out. 2020.

HAN, S. C. et al. Removal of manganese from water using combined chelation/membrane separation systems. **Water Science and Technology**, v. 51, n. 6–7, p. 349–355, 2005.

HE, Xuexiang *et al.* Toxic cyanobacteria and drinking water: impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, USA, v. 54, p. 174–193, 2016.

HESPANHOL, Ivanildo. A Inexorabilidade do reuso potável direto. **DAE**, São Paulo, 2014.

HUANG, X. F. et al. Advanced treatment of wastewater from an iron and steel enterprise by a constructed wetland/ultrafiltration/reverse osmosis process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 41–49, 2011.

JIANG, Shanxue; LI, Yuening; LADEWIG, Bradley P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 567–583, 2017.

LEAL, Marie José Chéry. **Remoção de matéria húmica aquática, ferro e manganês de águas para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas**. 2013. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010. 479 p.

LIVINALLI, Nathália, F.; ZIELINSKI, Ricardo; ZENI, Mara; BALDASSO, Camila. Estudo do emprego de uma membrana de osmose inversa na substituição de um trocador iônico em uma estação de tratamento de efluentes galvânicos. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA PARA O MEIO AMBIENTE, 6., 2018, Bento Gonçalves - RS. **Anais [...]**. Bento Gonçalves – RS: FIEMA, 2018.

MACHADO, Mara De Barros. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2008. 198 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa De Pós-Graduação Em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2008.

MARTINS, N. C. **Estudo de Limpeza Química em Membranas de Osmose Inversa**. p. 36, 2012. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2012.

MCFARLAND, Mark L.; DOZIER, Monty C. Drinking Water Problems: Iron and Manganese. In: TEXAS COOPERATIVE EXTENSION. 2004, Texas. **Anais [...]**. Texas: Texas Water Resources Institute, 2004.

MCGOWAN, Wes. **Water Processing – Residential, Commercial, Light-Industrial**. USA: Water Quality Association, 2011.

MIORANDO, T.; BRI, B.; GIRARDELLI, L. Ultrafiltration of rainwater to produce drinking water. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 481–490, 2017.

MORUZZI, Rodrigo, P.; REALI, Marco Antônio, P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, São Carlos – SP, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

MOTTA, et al. O *fouling* no tratamento de águas e efluentes através de processos de membranas: o estado-da-arte em estudos do fenômeno e tecnologias e estratégias para superação do problema. In: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1, Salvador, Bahia, 2010. **Anais [...]**. Salvador, Bahia: COBESA. p. 1–5, 2010.

- MULDER, Marcel. **Basic principles of membrane technology**. 2. Ed. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.
- NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F. Qualidade da água do aquífero freático no alto cristalino de Salvador, Bacia do rio Lucaia. **Revista Brasileira de Geociências**, Salvador- Bahia, v. 35, n. 4, p. 543-550, 2005.
- NING, R. Y. Colloidal iron and manganese in water affecting RO operation. **Desalination and Water Treatment**, v. 12, n. 1–3, p. 162–168, 2009.
- NOBEL, Richard, D.; STERN, Alexander. **Membrane separations technology: principles and applications**. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1995. 718 p.
- PERETTI, Fabíola Andreola. **Avaliação da técnica de eletrodialise para a separação de ácido lactobiônico produzido por via biotecnológica**. 2006. 83 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa De Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, UCS - Caxias do Sul, 2006.
- PERTILE, Carine. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- RIBEIRO, Taciane F.; VANIN, Ana Paula; LIVINALLI, Nathália F.; BALDASSO, Camila; ZENI, Mara. Redução da concentração dos íons de nitrato, nitrito e amônia em água potável utilizando membranas de osmose inversa. *In*: CONGRESSO ABES/FENASAN, 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABES, 2017.
- RICHARDSON, Robert. Technical Memorandum Feasibility Assessment of Iron and Manganese Removal Facilities at the El Rio Water Treatment Plant. Oxnard, CA: **United Water Conservaton District (UWCD)**, 2016.
- RICHTER, Carlos A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 2009. 352 p.
- ROBINSON, R. Bruce; REED, Gregory, D.; **Sequestering Methods of Iron and Manganese Treatment**. 1. ed. Denver, CO: AWWA, 1990. 296 p.
- ROCZANSKI, Airton Odilon. **Recuperação da água de retenção do processo de eletrodeposição de ouro por eletrodialise**. 2006, 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- ROSSI, Ricardo; LIVINALLI, Nathália, F.; BALDASSO, Camila. Remoção de ferro e manganês de águas para abastecimento público utilizando membranas de ultrafiltração. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA PARA O MEIO AMBIENTE, 6., 2018, Bento Gonçalves - RS. **Anais [...]**. Bento Gonçalves – RS: FIEMA, 2018.
- ROUSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology**. John Wiley & Sons, 1987.

SADYRBAEVA, T. Z. Hybrid liquid membrane - Electrodialysis process for extraction of manganese (II). **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 220–225, 2011.

SAMAEI, S. M.; GATO-TRINIDAD, S.; ALTAEE, A. Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, n. December 2019, 2020.

SPERLING, Eduardo Von. Afinal, Quanta Água Temos no Planeta?. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, p. 189-199, out/dez. 2006.

SPERLING, Marcos, V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 1. Ed. Belo Horizonte, MG: UFMG, 1996.

SPIANDORELLO, Fernanda, B.; SUSSELLA, Rovana; MELLO, Celso G.; GIRARDI, Revino; D'AGOSTINI, Rodrigo. Estudo dos Parâmetros Físico-Químicos e Hidrobiológicos da Coluna de Água da Barragem Faxinal no Município de Caxias do Sul – RS. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre, RS: ABES, 2011.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 268–288, 2010.

TAVARES, Tania, M.; CARVALHO, Fernando, M. Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TING, Aaron; COELHO, Jessica, M.; KUCHER, Katrina, M. **Polyphosphate Sequestration of Manganese (II)**. 2008. 74 f. Major Qualifying Project Report (Degree of Bachelor of Science) - Faculty of Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, 2008.

VENZKE et al. Tratamento de água empregando a osmose reversa e a eletrodialise. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 21., 2015, BRASÍLIA – DF. **Anais [...]**. BRASÍLIA – DF: ABRH, 2015.

WANG, P.; WANG, Z.; WU, Z.; MAI, S. Fouling behaviours of two membranes in a submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 382, p. 60-69, 2011.

WINSTON HO, W., s.; SIRKAR, Kamallesh, K. **Membrane handbook**. New York, Estados Unidos: Van Nostrand Reinhold, 1992. 954 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking water quality, 2nd ed. Addendum to health criteria and other supporting information**. Eastern Mediterranean Regional Office, Amman, Jordan, v. 2, p. 132–388, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Desalination for Safe Water Supply**. Geneva: WHO, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Manganese and its compounds**. Geneva: WHO, 1999.

ZELINSKI, et al. Estudo da eficiência de uma membrana de osmose inversa no tratamento de efluentes galvânicos. *In*: CONGRESSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DO SUL DO BRASIL, 2, Lages - SC, 2017. **Anais [...]**.

ZELINSKI, Ricardo. **Avaliação Do Emprego De Processos De Separação Por Membranas Em Uma Central De Tratamento De Efluentes Galvânicos**. 2018. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa De Pós-Graduação Em Engenharia De Processos E Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul - UCS, Caxias do Sul, 2018.

ZHOU, M. et al. Reactions of Mn with H₂O and MnO with H₂. Matrix-isolation FTIR and quantum chemical studies. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 24, p. 5801–5807, 2001.

APÊNDICE A – DADOS DOS TESTES COM A MEMBRANA DE OI

A.1 COMPACTAÇÃO

Tabela 15 - Dados para a construção da curva de compactação de OI

Tempo (min)	Tempo (h)	Pressão (bar)	Q (mL·min⁻¹)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)
10	0.16667	6	100	100	6	17.143
			100			
			100			
20	0.33333	6	92	92	5.52	15.771
			92			
			92			
30	0.5	6	96	98	5.88	16.800
			98			
			100			
40	0.66667	6	92	94	5.64	16.114
			94			
			96			
50	0.83333	6	98	99.33333	5.96	17.029
			100			
			100			
60	1	6	94	96	5.76	16.457
			96			
			98			
70	1.16667	6	100	100	6	17.143
			100			
			100			
80	1.33333	6	92	93.33333	5.6	16.000
			94			
			94			

Fonte: O Autor (2021)

A.2 SOLUÇÃO A

Tabela 16 - Dados para a construção da curva de permeabilidade inicial com água destilada para o teste com a solução A

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	70	4.20	0.07	12.00	25
5	60	3.62	0.060	10.343	23
4	46	2.74	0.046	7.829	23
3	31	1.86	0.031	5.314	22
2	20	1.20	0.020	3.429	21
1	10	0.60	0.010	1.714	22
0*	6	0.36	0.006	1.029	20

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 17 - Dados para a construção da curva de permeabilidade da solução A

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	86	5.16	0.086	14.74	23
5	60	3.6	0.06	10.286	25
4	44	2.64	0.044	7.543	24
3	32	1.92	0.032	5.486	24
2	21	1.26	0.021	3.600	25
1	10	0.6	0.010	1.714	23
0*	6	0.36	0.006	1.029	23

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 18 - Dados para a construção da curva de permeabilidade com água destilada após a solução A

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	70	4.2	0.07	12.00	23
5	48	2.88	0.048	8.23	23
4	36	2.16	0.036	6.17	22
3	26	1.56	0.026	4.46	21
2	17	1.02	0.017	2.91	22
1	8	0.48	0.008	1.37	20
0*	5	0.3	0.005	0.86	21

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 19 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza – Inicial para o teste com a solução B

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	78	4.68	0.078	13.37	22
5	60	3.6	0.06	10.29	22
4	41	2.48	0.041	7.09	22
3	31	1.86	0.031	5.31	21
2	20	1.2	0.02	3.43	21
1	9	0.54	0.009	1.54	21
0*	6	0.36	0.006	1.03	21

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

A.3 SOLUÇÃO B

Tabela 20 - Dados para a construção da curva de permeabilidade da solução B

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	77	4.6	0.077	13.14	23
5	58	3.46	0.058	9.886	23
4	45	2.7	0.045	7.714	23
3	34	2.04	0.034	5.829	24
2	21	1.26	0.021	3.600	23
1	10	0.6	0.010	1.714	23
0*	6	0.36	0.006	1.029	23

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 21 - Dados para a construção da curva de permeabilidade com água destilada após a solução B

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	70	4.2	0.07	12.00	23
5	48	2.88	0.048	8.23	23
4	36	2.16	0.036	6.17	22
3	26	1.56	0.026	4.46	21
2	17	1.02	0.017	2.91	22
1	8	0.48	0.008	1.37	20
0*	5	0.3	0.005	0.86	21

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 20 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza – Inicial para o teste com a solução C

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	82	4.92	0.082	14.06	23
5	61	3.66	0.061	10.457	23
4	50	3	0.05	8.571	23
3	35	2.1	0.035	6.000	22
2	22	1.32	0.022	3.771	22
1	10	0.6	0.01	1.714	22
0*	6.5	0.39	0.0065	1.114	22

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

A.4 SOLUÇÃO C

Tabela 21 - Dados para a construção da curva de permeabilidade da solução C

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	73	4.38	0.073	12.51	20
5	54	3.24	0.054	9.26	20
4	43	2.58	0.043	7.37	20
3	31	1.86	0.031	5.31	21
2	20	1.2	0.02	3.43	21
1	9	0.54	0.009	1.54	21
0*	5	0.3	0.005	0.86	21

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 22 - Dados para a construção da curva de permeabilidade com água destilada após a solução C

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	76	4.56	0.076	13.03	21
5	55	3.3	0.055	9.43	22
4	42	2.52	0.042	7.20	22
3	30	1.8	0.03	5.14	22
2	20	1.2	0.02	3.43	22
1	9	0.54	0.009	1.54	22
0*	6	0.36	0.006	1.03	21

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

Tabela 23 - Dados para a construção da curva de Permeabilidade com água destilada após a limpeza

Pressão (bar)	Q_{média} (mL·min⁻¹)	Q_{média} (L·h⁻¹)	V(L)	Fluxo (L·m⁻²·h⁻¹)	T(°C)
6	80	4.8	0.08	13.71	20
5	55	3.3	0.055	9.429	20
4	43	2.58	0.043	7.371	20
3	32	1.92	0.032	5.486	20
2	19.5	1.17	0.0195	3.343	19
1	9	0.54	0.009	1.543	18
0*	6	0.36	0.006	1.029	20

Fonte: O Autor (2021)

*Ponto excluído da curva

APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES COM A MEMBRANA DE ED

B.1 SOLUÇÃO A

Tabela 24 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução A).

t (min)	E (V)	i (A)	P(W)	R (Ω)	1/I (1/A)
0	0	0	0,00	0	0
5	20	0,002	0,04	10000	0,50
10	40	0,004	0,16	10000	0,25
15	48	0,006	0,29	8000	0,17
20	50	0,008	0,40	6250	0,13
25	68	0,01	0,68	6800	0,10
28	98	0,015	1,47	6534	0,07
33	178	0,025	4,45	7120	0,04
38	300	0,030	9,00	10000	0,03

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 25 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução A).

t (min)	pH compartimento catódico (-)	Condutividade compartimento central (μS/cm)
0	5,21	96,0
5	6,26	84,9
10	5,18	96,1
15	10,02	114,2
20	10,15	110,4
25	10,21	104,2
28	10,35	94,6
33	10,45	56,0
38	10,70	47,0

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 26 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução A).

t (h)	t (min)	E (V)	i (mA)	i (A)	P (W)	R_a (Ω.cm²)	R (Ω)	DR (%)
0,00	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	-
0,33	20	35	4	0,004	0,14	53593,75	8750	13%
0,67	40	35	4	0,004	0,14	53593,75	8750	22%
1,00	60	35	4	0,004	0,14	53593,75	8750	39%
1,33	80	35	4	0,004	0,14	53593,75	8750	49%
1,67	100	35	3	0,003	0,11	71458,33	11666,67	62%
2,00	120	35	2	0,002	0,07	107187,5	17500	75%
2,33	140	35	2	0,002	0,07	107187,5	17500	80%
2,67	160	35	1	0,001	0,04	214375	35000	85%
4,00	240	35	1	0,001	0,035	214375	35000	92%
4,33	260	35	1	0,001	0,035	214375	35000	93%

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 27 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução A.

	Compartimento Catódico (-)			Compartimento Central			Compartimento anódico (+)		
	50 mg/L NaCl			50 mg/L MnSO ₄ .H ₂ O + HCl (3 gotas)			50 mg/L NaCl		
Tempo (h)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)
0,00	171,2	3,37	23	110,8	3,87	23	116,7	9,71	23
0,33	121,5	9,85	24	96,5	1,00	24	201	3,91	24
0,67	180,5	10,53	24	86,5	1,44	24	284	3,7	24
1,00	209	10,83	24	67,7	1,13	24	358	3,45	24
1,33	215	11,05	24	56,2	<1	24	403	3,35	24
1,67	221	10,96	24	41,6	<1	24	419	3,64	24
2,00	230	10,79	24	27,6	<1	24	386	4,21	24
2,33	203	10,16	24	22,1	<1	24	373	4,02	24
2,67	199,9	10,69	24	16,6	<1	24	369	3,19	24
4,00	179,8	10,33	24	8,35	<1	24	348	3,27	24
4,33	174,5	10,11	24	7,25	<1	24	338	3,46	24

Fonte: O Autor (2021)

B.2 SOLUÇÃO B

Tabela 28 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução B).

t (min)	E (V)	i (A)	P(W)	R (Ω)	1/I (1/A)
0	0	0,000	0,00	0	0
5	25	0,004	0,10	6250	0,25
10	44	0,008	0,35	5500	0,13
15	60	0,012	0,72	5000	0,08
20	78	0,016	1,25	4875	0,06
25	126	0,02	2,52	6300	0,05
28	238	0,024	5,71	9917	0,04
33	300	0,028	8,40	10714	0,04

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 29 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução B).

t (min)	pH compartimento catódico (-)	Condutividade compartimento central (μS/cm)
0	5,91	123,6
5	6,45	126,3
10	10,3	136
15	10,97	135,3
20	11,23	119,3
25	11,36	90,9
28	11,46	14,75
33	11,54	14,75

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 30 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução B).

t (h)	t (min)	E (V)	i (mA)	i (A)	P (W)	Ra (Ω.cm²)	R (Ω)	DR (%)
0,00	0	0	0	0,000	0,00	0,00	0,00	-
0,33	20	35	6	0,006	0,21	35729,17	5833,33	-
0,67	40	35	6	0,006	0,21	35729,17	5833,33	8%
1,00	60	35	6	0,006	0,21	35729,17	5833,33	29%
1,33	80	35	5	0,005	0,18	42875,00	7000,00	46%
1,67	100	35	4	0,004	0,14	53593,75	8750,00	54%
2,00	120	35	3	0,003	0,11	71458,33	11666,67	71%
2,33	140	35	3	0,003	0,11	71458,33	11666,67	73%
2,67	160	35	2	0,002	0,07	107187,50	17500,00	82%
3,00	180	35	2	0,002	0,07	107187,50	17500,00	86%
3,50	210	35	1	0,001	0,035	214375,00	35000,00	88%
4,00	240	35	1	0,001	0,035	214375,00	35000,00	90%
4,33	260	35	1	0,001	0,035	214375,00	35000,00	94%

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 31 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução B.

	Compartimento Catódico (-)			Compartimento Central			Compartimento anódico (+)		
	50 mg/L NaCl			50 mg/L FeSO ₄ .H ₂ O + HCl (3 gotas)			50 mg/L NaCl		
Tempo (h)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)
0,00	127	5,04	23	117,9	4,14	23	125,5	9,27	23
0,33	192	10,46	23	143,5	<1	23	204	3,38	23
0,67	238	10,74	23	132,5	<1	23	274	3,58	23
1,00	303	11,10	23	101,9	<1	23	379	3,46	23
1,33	309	11,00	23	77,9	<1	23	406	3,04	23
1,67	370	11,21	23	66,4	<1	23	451	3,11	23
2,00	382	11,13	23	41,9	<1	23	485	3,07	23
2,33	375	11,34	23	39,3	<1	23	499	3,14	23
2,67	380	11,08	23	25,3	<1	23	498	3,06	23
3,00	341	10,93	23	20,2	<1	23	503	2,98	23
3,50	286	10,7	23	16,7	<1	23	484	3,02	23
4,00	240	10,68	23	14,9	<1	23	472	3,11	23
4,33	227	10,56	23	8,3	<1	23	471	3,17	23

Fonte: O Autor (2021)

B.3 SOLUÇÃO C

Tabela 32 - Variação de parâmetros ao longo do ensaio de corrente limite na ED (Solução C).

t (min)	E (V)	i (A)	P(W)	R (Ω)	1/I (1/A)
0	0	0,000	0,00	0	0
5	22	0,004	0,09	5500	0,25
10	44	0,008	0,35	5500	0,13
15	66	0,012	0,79	5500	0,08
20	92	0,016	1,47	5750	0,06
25	135	0,02	2,70	6750	0,05
28	197	0,024	4,73	8208	0,04
33	300	0,028	8,40	10714	0,04

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 33 - Variação ao longo do teste de corrente limite da condutividade do compartimento central e do pH do compartimento catódico (Solução C).

t (min)	pH compartimento catódico (-)	Condutividade compartimento central (μS/cm)
0	4,24	141,0
5	7,00	127,4
10	9,50	125,7
15	10,35	118,4
20	10,76	111,6
25	11,02	91,4
28	11,19	60,0
33	11,40	45,0

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 34 - Variação de parâmetros e do percentual de desmineralização do sistema de ED ao longo do teste de retenção (Solução C).

t (h)	t (min)	E (V)	i (mA)	i (A)	P_{calc} (W)	R_a (Ω.cm²)	R (Ω)	DR (%)
0.00	0	0	0	0	0.00	0.00	0	-
0.33	20	38	6	0.006	0.23	38791.67	6333.333	-
0.67	40	38	5	0.005	0.19	46550.00	7600	33%
1.00	60	38	4	0.004	0.15	58187.50	9500	56%
1.33	80	38	3	0.003	0.11	77583.33	12666.67	73%
1.67	100	38	2	0.002	0.08	116375.00	19000	85%
2.00	120	38	1	0.001	0.04	232750.00	38000	94%
2.33	140	38	1	0.001	0.04	232750.00	38000	96%
2.67	160	38	1	0.001	0.04	232750.00	38000	97%
3.00	180	38	1	0.001	0.038	232750.00	38000	98%

Fonte: O Autor (2021)

Tabela 35 - Valores de condutividade, pH e temperatura para os três compartimentos do sistema de ED durante o teste de retenção da Solução C.

	Compartimento Catódico (-)			Compartimento Central			Compartimento anódico (+)		
	50 mg/L NaCl			50 mg/L MnSO ₄ .H ₂ O + HCl (3 gotas)			50 mg/L NaCl		
Tempo (h)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)	Condutividade (μ S/cm)	pH	T(°C)
0,00	120	5,45	23	139	4,14	23	119,2	8,52	23
0,33	166	10,48	23	188,2	<1	23	233	3,55	23
0,67	215	10,82	23	126,6	<1	23	271	3,37	23
1,00	248	10,9	23	83,1	<1	23	397	3,4	23
1,33	253	10,87	23	51,4	<1	23	426	3,12	23
1,67	253	10,82	23	28	<1	23	442	2,96	23
2,00	218	10,37	23	11,14	<1	23	427	3,09	23
2,33	240	10,6	23	7,05	<1	23	416	3,06	23
2,67	224	10,23	23	5,46	<1	23	402	3	23
3,00	216	10,46	23	2,94	<1	23	378	3,13	23

Fonte: O Autor (2021)