

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E
ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS EM UMA CENTRAL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
GALVÂNICOS

Ricardo Zelinski

Ricardo Zelinski

**AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS EM UMA CENTRAL DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
GALVÂNICOS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela Professora Doutora Camila Baldasso e coorientado pela Professora Doutora Mára Zeni Andrade.

Caxias do Sul – 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

Z49a Zelinski, Ricardo

Avaliação do emprego de processos de separação por membranas
em uma central de tratamento de efluentes galvânicos / Ricardo Zelinski.
– 2018.

90 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2018.

Orientação: Camila Baldasso.

Coorientação: Mára Zeni Andrade.

1. Resíduos industriais. 2. Eletrometalurgia. 3. Qualidade ambiental.
4. Membranas (Tecnologia). 5. Separação (Tecnologia). I. Baldasso,
Camila, orient. II. Andrade, Mára Zeni, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 628.4.034

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Paula Fernanda Fedatto Leal - CRB 10/2291

**Avaliação do emprego de processos de separação por membranas em uma central de tratamento de efluentes
galvânicos**

Ricardo Zelinski

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela Professora Doutora Camila Baldasso e coorientado pela Professora Doutora Mára Zeni Andrade.

Caxias do Sul, 30 de maio de 2018

Banca Examinadora:

Dra. Camila Baldasso
Orientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Mára Zeni Andrade
Coorientadora
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Marcelo Godinho
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Marcelo Hemkemeier
Universidade de Passo Fundo

Dr. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças para concluir mais esta etapa da minha vida.

A minha mãe Leda, ao meu pai Luís Carlos e a minha namorada Fabiele pelo apoio, incentivo e por entender o longo período de abandono.

À Prof^a. Camila pela orientação, auxílio e, principalmente, pela compreensão nessa difícil caminhada, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, pela contribuição para a minha formação, pela parceria em todas as etapas desta jornada e pela amizade.

À Prof^a. Mára pela orientação, compreensão e pela amizade.

À Me. Joicei pela ajuda e por todas as vezes que precisei de auxílio, amizade e uma palavra de incentivo.

Ao Prof Almir pelo desafio proposto.

Aos diretores e funcionários da central de tratamentos de efluentes galvânicos por compreenderem minha ausência e colaborarem com o estudo em questão.

A todos os bolsistas do LPQM que sempre me ajudaram e em especial à Nathália.

Aos colegas e professores do Programa de Pós-Graduação PGEPROTEC que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos os meus amigos que me apoiaram e incentivaram nessa conquista, o meu eterno agradecimento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	GALVANOPLASTIA.....	15
3.2	EFLUENTES GALVÂNICOS.....	17
3.2.1	Coagulação/floculação	18
3.2.2	Processos oxidativos avançados	19
3.2.3	Trocadores Iônicos	20
3.3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	21
3.3.1	Membrana de Poliamida 66.	23
3.3.2	Fluxo de permeado	24
3.3.3	Classificação dos processos de separação por membranas	25
3.3.4	Osmose Inversa.....	27
3.3.5	Utilização de PSM em tratamento de efluentes.....	28
3.3.6	Resistências ao fluxo permeado em processos de separação por membranas	30
3.3.7	Polarização por concentração e fouling	32
3.3.8	Modelo de Hermia.....	34
3.3.9	Limpeza Química	36
4	MATERIAS E MÉTODOS	38
4.1	DIAGRAMA DO PROCESSO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO COM AS PROPOSTAS DE ESTUDO	38
4.2	COLETA DO EFLUENTE PARA AVALIAÇÃO	39
4.3	SOFTWARE ROSA 9.1 DIMENSIONAMENTO DA PLANTA DE OSMOSE INVERSA	38
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.5	MÉTODOS DE ANÁLISES	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES, UTILIZANDO AS ESTRATÉGIAS PROPOSTAS NO ESTUDO COM O USO DA OI.....	42
5.1.1	Níquel.....	42
5.1.2	Cobre	45
5.1.3	Zinco	47

5.1.4	Fósforo.....	49
5.1.5	Demanda química de oxigênio	51
5.1.6	Nitrogênio amoniacal	53
5.1.7	Sólidos suspensos totais.....	55
5.2	ESTUDO DAS RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA DE OI PARA ESTRATÉGIAS (1 E 2)	56
5.3	LIMPEZA QUÍMICA E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA PARA AS ESTRATÉGIAS 1 E 2.....	60
5.4	DIMENSIONAMENTO, UTILIZANDO SOFTWARE ROSA 9.1 PARA UMA PLANTA DE OSMOSE INVERSA.	63
5.5	ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA SIMPLIFICADA PARA INSTALAÇÃO E OPERAÇÃO DE PLANTA DE OSMOSE INVERSA EM CENTRAL DE TRATAMENTOS GALVÂNICOS.	66
6	CONCLUSÕES.....	68
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÊNDICE	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de potencial de alguns oxidantes normalmente utilizados em POA's. Fonte: Adaptado de Poyatos, 2010.	20
Tabela 2. Soluções de limpeza química utilizadas para a membrana OI.....	40
Tabela 3. Parâmetros avaliados no efluente bruto e tratado e metodologia utilizada. (adaptado de RICE et al., 2012).	41
Tabela 4. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia para terceira amostra com mesmo efluente para a estratégia 1.	58
Tabela 5. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia para terceira amostra com mesmo efluente para a estratégia 2.	59
Tabela 6. Representação dos fluxos de limpeza de ambas estratégias.....	64
Tabela 7. Representação dos fluxos com água destilada, após a limpeza e com o efluente real.....	63
Tabela 8. Necessidade para uma vazão de 10m ³ /h apresentada pelo Rosa 9.1.	64
Tabela 9. Representação das características de pressões e fluxos de permeado por módulos de filtração propostas pelo software Rosa 9.1.	65
Tabela 10. Efluente médio de alimentação e suas remoções e concentrações em (mg.L ⁻¹), pelo software 9.1	65
Tabela 11. Custos operacionais da situação atual e custos operacionais para a inserção da OI.	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características dos processos por separação por membranas (Adaptado de Harbert et al., 2006.)	25
Quadro2. Aplicações por processos de separação por membranas.....	29
Quadro 3. Mecanismos de fouling pelo modelo de Hermia (VELA et al (2008).	35
Quadro 4. Incrustações e formulações para limpeza de OI adptado de (DOW 2012).	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma típico de um processo galvanico. Adaptado MORREIRA, 2010.	16
Figura 2. Esquema comparativo entre os dois processos de filtração convencional e tangencial: Habert et al., 2006.....	22
Figura 3. Princípio da osmose inversa (FRITZMANN et al., 2007).....	27
Figura 4. Estrutura de membrana (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).	28
Figura 5. Representação de scaling adaptado de (SHIRAZI et al., 2010).....	33
Figura 6. Processo atual de tratamento e duas estratégias propostas para o estudo.	38
Figura 7. Sistema de PSM com membrana de osmose inversa.	41
Figura 8. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Níquel com estratégia (1), figura (A) e estratégia (2), figura (B).	43
Figura 9. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Cobre com estratégia (1), figura (A) e estratégia (2), figura (B).	45
Figura 10. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Zinco com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).....	47
Figura 11. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Fósforo com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).....	49
Figura 12. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de DQO com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).....	51
Figura 13. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).....	53
Figura 14. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de SST com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).	55

Figura 15. (A e B) Resistências envolvidas no processo da OI para a mesma amostra para estratégia 1 e 2.	57
Figura 16. Modelos de bloqueio para a estratégia 1.	58
Figura 17. Modelos de bloqueio para a estratégia 2.	59
Figura 18. Fluxo de permeado para a estratégia 1 e 2 para o mesmo efluente.	61
Figura 19. (A e B) Representação dos fluxos de permeados para a estratégia 1 e 2 com o mesmo efluente.	62
Figura 20. Sistema proposto de osmose inversa para central de tratamento de efluentes. Adaptado de DOWCo. (2012).	64

RESUMO

O processo galvanotécnico é responsável por gerar efluentes que contêm metais tóxicos e substâncias recalcitrantes. As restrições quanto à qualidade do lançamento de efluentes tem-se intensificado. Uma alternativa para essa problemática são os processos de separação por membranas, como a osmose inversa. O presente estudo teve por objetivo analisar duas estratégias para a melhoria do desempenho de uma central de tratamentos galvânicos, compostas por suas etapas atuais de tratamento como: Tratamento físico-químico, oxidação avançada, filtração simples e trocador iônico) e a possibilidade da inserção da osmose inversa no processo existente (estratégia 1) ou a substituição do trocador iônico pela membrana de osmose inversa (estratégia 2). Neste estudo foi utilizada uma membrana de poliamida com camada seletiva de polissulfona, poisdd foi observada a eficiência das estratégias propostas perante os parâmetros ambientais, em que foram observadas remoções superiores a 92% de níquel total, 90% de cobre total, 81% de zinco total, 93% de fósforo total, 87% de demanda química de oxigênio, 90% de nitrogênio amoniacal e 100% de sólidos suspensos totais para a estratégia 1. Neste trabalho, ainda foram analisados os modelos de bloqueio pela metodologia de Hermia e avaliadas as resistências da membrana, utilizando o efluente galvânico. Os resultados mostraram que a membrana apresentou 80% de resistência por concentração para a estratégia 1 e 40% de *fouling* para a estratégia 2. Em ambas estratégias, o modelo de Hermia apresentou maior índice para bloqueio irreversível e padrão. Para a estratégia 1, o processo ocorreu ao longo de 180 minutos, e foi observada uma redução do fluxo de permeado de 63%. Após a limpeza química, foi observada uma recuperação do fluxo superior a 93%, sendo que os 7% que não foi possível se recuperar correspondem ao *fouling* irreversível. Para a estratégia 2, o processo ocorreu ao longo de 90 minutos com uma redução de fluxo de 94%. Após a limpeza a química, foi observada uma recuperação de fluxo de 71%, também mostrando a presença de *fouling* irreversível. Com a utilização do software Rosa 9.1 DOW, foi detectada para uma demanda de 10m³/h, a necessidade de 3 módulos de osmose inversa com 24 membranas, com uma área de filtração de 891,84 m², com uma pressão de trabalho de 6 bar de pressão e uma potência de bomba de 3,48 kWh. O software mencionado detectou problemas de CaSO₄, devido às características do efluente para aumentar a vida útil das membranas. Isso implicaria em um sistema de abrandamento antes de ser submetido à osmose inversa. A avaliação econômica simplificada em comparação ao modelo atual de tratamento e a inserção de uma nova tecnologia, implicaria na instalação de um novo equipamento que triplicaria os custos atuais da central de tratamento de efluentes. Tendo em vista que os padrões de lançamento estão com níveis no limite da legislação, o novo equipamento traria segurança no cumprimento da legislação sem ficar na eminência de autuações perante o órgão ambiental. Mesmo com a estratégia 2 atendendo os padrões de lançamento e possibilitando a substituição de um processo, a estratégia 1 mostrou-se mais eficaz, por apresentar menores concentrações finais, consequentemente, resultando em maior tempo de operação e maior vida útil da membrana, com menores paradas para limpezas químicas e custos operacionais.

Palavras-chave: Osmose inversa, qualidade ambiental, resistências e efluente galvânico.

ABSTRACT

The galvanotechnical industry is responsible for generating effluents containing heavy metals and recalcitrant substances. The restrictions on the quality of effluent discharge have intensified. An alternative to this problem are membrane separation processes, such as reverse osmosis. The present study had the objective of analyzing two strategies to improve the performance of a galvanic treatment center, composed of its current stages of treatment as: physico-chemical treatment, advanced oxidation, simple filtration and ion exchange. Then, it was studied the possibility of insertion of the reverse osmosis in the existing process (strategy 1) or the replacement of the ion exchanger by the reverse osmosis membrane (strategy 2). For this purpose, a polyamide membrane with a selective polysulfone layer was used, where the efficiency of the proposed strategies was observed for the environmental parameter. Using strategy 1, the results were observed above 92% of total nickel, 90% of total copper, 81% of zinc, 93% of total phosphorus, 87% of chemical oxygen demand (COD), 87% of ammonia nitrogen and 100% of total suspended solids. The Hermia methodology and the membrane resistance, using the galvanic effluent, were also analyzed by the blocking models. The results showed that the membrane presented 80% resistance per concentration for strategy 1 and 40% of fouling for strategy 2. In both strategies, the Hermia model presented a higher index for irreversible and standard block. For strategy 1, the process occurred over 180 minutes and a permeate flux reduction of 63% was observed. After the chemical cleaning, a recovery flow superior to 93% was observed, and 7% that could not be recovered correspond to irreversible fouling. For strategy 2, the process occurred over 90 minutes with a 94% of flow reduction. After cleaning, a flow recovery of 71% was observed, also showing the presence of irreversible fouling. The Rosa 9.1 DOW software showed that for a demand of $10\text{m}^3/\text{h}$ it would take 3 reverse osmosis modules with 24 membranes, filtration area of $891,84\text{ m}^2$, working pressure of 6 bar pressure and a pump power of 3.48 kWh. The mentioned software detected problems of CaSO_4 , due to the effluent characteristics to increase the useful life of the membranes. This would imply a slowing system before being subjected to reverse osmosis. The simplified economic evaluation compared to the current treatment model and the insertion of a new technology, would entail the installation of a moving equipment that would triple the current costs of the effluent treatment plant. Considering that the release standards are at the limit of the legislation, the new equipment would treat security in compliance the legislation without being in the eminence of notices before the environmental agency. Even with strategy 2 meeting the launching standards and allowing the substitution of a process, strategy 1 has been shown to be more effective, since it presents lower final concentrations, resulting operating bigger life of the membrane, with lower stops for chemical clean-ups and operating costs.

Keywords: Reverse osmosis, environmental quality, resistance and galvanic effluent.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias que atuam no tratamento de superfície propiciam qualidade e resistência às peças e aos acessórios submetidos a esse processo. No entanto, a galvanoplastia é caracterizada pelo alto consumo de água e energia em seus processos, oriundos de etapas de lavagem e os descartes de banhos, gerando um alto custo para seu tratamento e disposição do lodo gerado (ACKERMANN et al., 2004). As águas de lavagens são compostas por cianetos, cromo hexavalente, estanho, ouro, prata, níquel, zinco, cobre, cádmio, compostos orgânicos, surfactantes, sólidos solúveis, sedimentáveis entre outros compostos (PASQUALINI, 2004). Esses efluentes necessitam de tratamento e nem sempre os tratamentos convencionais (coagulação, floculação, sedimentação e/ou flotação) possuem a eficiência desejada para a remoção completa dos contaminantes. Mesmo quando se adicionam processos, como técnicas de oxidação avançada dos compostos orgânicos e colunas de troca iônica para adsorção de metais de transição, o efluente final tratado não apresenta a qualidade necessária para atender as normas da legislação ambiental.

Com uma legislação ambiental mais severa, abre-se um campo totalmente desafiador para o tratamento de efluentes. Desse modo, essa cobrança contribui para a adaptação e a melhoria dos processos já existentes e a inserção de novos métodos que visam o reuso e a qualidade ambiental.

Uma das alternativas para essa problemática é o uso de processos de separação por membranas capazes de remover os metais e aditivos, possibilitando o reuso dos mesmos e da água, utilizando técnicas como osmose inversa e eletrodialise (BENVENUTI et al., 2014). Hosseini et al. (2016) destacam a importância das membranas poliméricas de alto desempenho para a remoção de compostos dos resíduos da galvanização, especialmente, Cu, Cr e Zn, com a utilização de osmose inversa, nanofiltração e uso de agentes complexantes na ultrafiltração.

Nesse contexto, o trabalho visa avaliar a utilização dos processos de separação por membranas, em especial a osmose inversa no tratamento de um efluente final em uma central de tratamento de efluentes galvanicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar duas possíveis configurações para o tratamento de efluentes galvânicos, utilizando membrana de osmose inversa visando atingir parâmetros de qualidade ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho do uso sequencial de tratamento físico químico, oxidativo avançado, filtração simples, trocador iônico e osmose inversa para a remoção de cobre (Cu), fósforo (P), níquel (Ni), zinco (Zn), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{--N}$) e sólidos suspensos totais (SST).
- Avaliar o uso sequencial de tratamento físico-químico, oxidativo avançado, filtração simples e osmose inversa, para a remoção de Cu, P, Ni, Zn, DQO, $\text{NH}_3\text{--N}$ e SST.
- Avaliar as resistências envolvidas no processo de osmose inversa, a partir dos mecanismos de *fouling* e redução do fluxo de operação.
- Obter os modelos de bloqueio dos poros da membrana no processo de osmose inversa, utilizando o modelo de Hermia.
- Aplicar um sistema de osmose inversa, utilizando softwer Rosa 9.1.
- Analisar simplificadaamente a viabilidade econômica simplificada da osmose inversa, frente ao trocador iônico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia é um processo utilizado na indústria de recobrimento de peças metálicas ou poliméricas, visando aumentar a resistência à corrosão e melhorar a estética de peças metálicas. Esse processo vem sendo utilizado no recobrimento de peças do setor automobilístico, bijuterias, eletrodomésticos e demais artigos decorativos (BERNADES et al., 2000; CASAGRANDE, 2009). Apesar de existirem processos alternativos como o PVD (*Physical Vapour Deposition*) e o CVD (*Chemical Vapour Deposition*), que são processos eficientes e com menor impacto ambiental, o processo de galvanização ainda é o mais utilizado pelas indústrias (JAMELL, 2015; VETTER et al., 2005).

O processo de galvanoplastia consiste em depositar camadas uniformes de metais, aderentes e dúcteis na superfície do substrato para conferir melhorias nas propriedades mecânicas como: aumento da dureza, redução de desgaste e redução de atrito, protegendo o substrato do ataque de intempéries e soluções salinas (MORREIRA, 2010; PASQUALINI, 2004).

Na galvanoplastia ocorre a preparação da superfície, inicialmente, com processos mecânicos para proporcionar à peça uma superfície mais uniforme. Nesse processo, o substrato é lixado, escovado para remoção de rebarbas, soldas, irregularidades, óxidos e imperfeições da superfície. Posteriormente, as peças são direcionadas para uma sequência de banhos de desengraxe, onde ocorre a remoção dos óleos e graxas antes dos processos de banhos metálicos das peças (PASQUALINI, 2004; VAZ, 2009).

Para a remoção completa dos óxidos metálicos e da oxidação, ocorre a decapagem, que consiste na imersão das peças em banhos ácidos, sendo que se pode variar a concentração do ácido escolhido e o tempo de imersão, de acordo com o metal-base da peça. Nesse processo, são utilizados o ácido sulfúrico ou o clorídrico que resultam na geração de efluentes e emissão de gases (MORREIRA, 2010). Entre os banhos galvânicos, são necessárias etapas de lavagem para a remoção do excesso de íons livres na superfície revestida e, inclusive, para que não ocorram contaminações entre os banhos, fornecendo assim, um substrato limpo para a deposição metálica das peças a serem revestidas (MORREIRA, 2010). As principais espécies químicas encontradas no efluente gerado pela indústria galvânica são: Cr^{6+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , entre outros que estão empregados nos processos de galvanização, fosfatização, anodização, folheação, cromatização, estanhagem e zincagem (PEDRO, 2010).

Esses processos requerem uma sequência de banhos eletrolíticos que podem variar em função de condições específicas para um recobrimento adequado.

As etapas do processo de galvanoplastia são apresentadas na Figura 1.

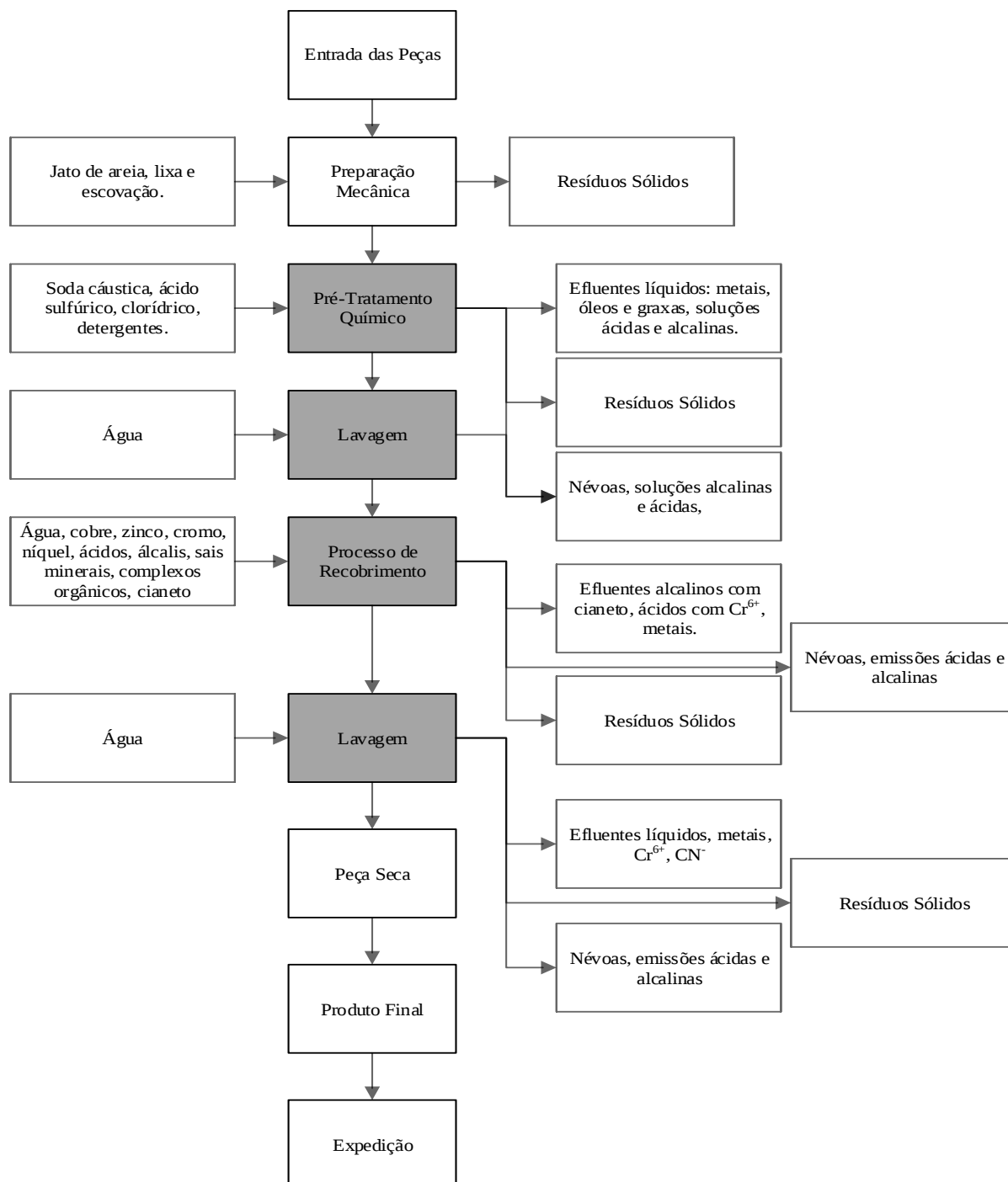


Figura 1. Fluxograma típico de um processo galvânico. Adaptado MORREIRA, 2010.

 Fonte de geração de efluentes.

Como pode ser observado na Figura 1, esse setor é caracterizado por gerar efluentes em diversas etapas e, portanto, apresentar alto potencial poluidor. Durante o processo, são utilizadas quantidades elevadas de água, energia elétrica e insumos metálicos para galvanização. Além disto, os custos de fabricação são elevados, pois a maioria dos banhos são realizados a partir de imersão, o que implica em custos adicionais para o tratamento do efluente gerado. Os metais arrastados por águas de lavagens necessitam ser tratados de forma adequada, de acordo com a legislação vigente. Para tanto, fazem-se necessários os tratamentos físico-químicos no processo em que são gerados resíduos perigosos classe I, conforme NBR 10.004/2004 (BERNARDES et al., 2000; VAZ, 2009).

3.2 EFLUENTES GALVÂNICOS

O processo galvânico consome uma elevada quantidade de água e energia e gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas que precisam ser tratados (VAZ, 2009).

As águas de lavagens (ou águas de enxágue) são efluentes compostos por: cianeto, cromo hexavalente, níquel, zinco, cobre, estanho, ouro, prata, cádmio, compostos orgânicos, surfactantes, sólidos solúveis, sedimentáveis, entre outros (PASQUALINI, 2004). Esses efluentes gerados devem ser enviados para as estações das empresas ou centrais de tratamentos de efluentes, onde deverão ser tratados a fim de cumprir da legislação vigente.

Segundo o Artigo 3 da Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), nº 430 de 2011, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências normativas (BRASIL, 2011). Essa Resolução complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005). O estado do Rio Grande do Sul e a Resolução CONSEMA 355/2017, definem o padrão de emissão, sendo o valor máximo permitido atribuído a cada parâmetro passível de controle para lançamento de efluentes.

Para o cumprimento da legislação ambiental, os processos com efluentes galvânicos dividem-se em operações unitárias, em que ocorrem reações físico-químicas, desestabilizando as substâncias dissolvidas em compostos pouco solúveis, e, portanto, passíveis de precipitação (METCALF et al., 2003; TOMKIEWCIZ, 2010).

Para Breseola et al. (2000), os efluentes podem ser tratados por processos físico-químicos como: coagulação, floculação, sedimentação ou flotação dos compostos orgânicos e metais tóxicos presentes em solução.

3.2.1 Coagulação/floculação

A precipitação dos sólidos no processo de coagulação é promovida por um agente coagulante que reduz ou anula as forças de repulsão dos íons existentes no meio. A floculação é um complemento desse processo auxiliando no processo de aglutinação dos metais. O aumento do tamanho das partículas facilita a sedimentação ou a flotação (WEIHERMANN et al., 2009).

De acordo com Pereira (2008), o tratamento dos efluentes galvânicos ocorre normalmente por precipitação com hidróxidos, óxidos, sulfetos e carbonatos no processo físico-químico. Nesse caso, as águas de lavagem necessitam ser tratadas separadamente devido à complexidade dos compostos formados na mistura dos efluentes.

A indústria galvânica utiliza o cianeto, apesar de ser extremamente tóxico, para solubilizar metais por complexação em larga escala, fornecendo uma eletrodeposição com qualidade e baixo custo operacional (MARTINS, 2009). Para a oxidação dos efluentes cianídricos em compostos com menor grau de toxicidade é utilizada a cloração alcalina. Outros processos de oxidação de cianeto também são aplicados. São eles: oxidação por ozônio, peróxido de hidrogênio e oxidação anódica. Tais processos têm por finalidade, a oxidação do cianeto livre (CN^-) transformando em cianato (CNO^-), que apresenta menor potencial tóxico (BERNARDES et al., 2000).

Em algumas indústrias, ainda são utilizados banhos com cromo hexavalente, apesar do seu elevado teor toxicológico, devido à proteção e às características de resistência à corrosão, promovidas pelo cromo. O tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente necessita de redução com metabissulfito de sódio ou compostos de enxofre em pH menor que 3, pois, nessa condição, ocorre a redução do cromo hexavalente em trivalente, e este se torna passível de precipitação e remoção do meio aquoso (BERNARDES et al., 2000).

Segundo Vas (2009), para que ocorra a precipitação e remoção em meio aquoso dos metais oriundos da galvanoplastia, faz-se necessário o uso de agentes oxidantes para o cianeto livre, compostos de enxofre para a redução de cromatos, hidróxido de sódio, cal, sulfetos, ácido

sulfúrico e agentes coagulantes, para que ocorra transferência dos compostos em solução aquosa, para uma fase sólida, ocorrendo sua separação dos compostos metálicos. Entretanto, os metais apresentam faixas variadas de precipitação, dificultando a sua sedimentação total.

Uma alternativa para a degradação da matéria orgânica, presente nos efluentes galvânicos, é uso de processos oxidativos avançados (POA's). Tais processos demonstram um grande potencial para degradação de componentes orgânicos. Entretanto, esse processo tem que ser complementado com outra operação unitária (coagulação/floculação, flotação e decantação), devido às faixas de precipitação variadas dos diferentes metais. Os trocadores iônicos têm-se mostrado uma alternativa para complementar o tratamento de efluentes de galvânicas, pois promovem a remoção metálica completa destes.

3.2.2 Processos oxidativos avançados

Os POA's apresentam características que os tornam uma tecnologia considerada limpa por não gerar lodo ou transferência de fase do poluente. Ao final do processo, obtêm-se dióxido de carbono, água e subprodutos com menor toxicidade (RESENDE et al., 2010).

Para que os POA's possam produzir o radical livre reativo hidroxila ($\cdot\text{OH}$), é necessária a utilização de oxidantes fortes como: peróxido de hidrogênio, ozônio, radiação ultravioleta ou combinações como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (NOGUEIRA, 2007; TARR, 2003; TEIXERA et al., 2004).

O radical hidroxila gerado apresenta meia vida, aproximadamente de 10 microssegundos. Entretanto, são pouco seletivos e reagem rapidamente com a maioria dos compostos inorgânicos e orgânicos no meio aquoso (CARETTI et al., 2003).

A Tabela 1 mostra o potencial de oxirredução em ordem decrescente de alguns oxidantes convencionalmente utilizados nesses processos (TEIXEIRA et al., 2004).

Os processos oxidativos avançados podem produzir subprodutos dos quais consomem quantidades elevadas de radicais hidroxilas, sendo que estes formam compostos oxigenados como aldeídos, ácidos carboxílicos e dióxido de carbono, que podem diminuir a degradação efetiva dos poluentes (METCALF et al., 2003). Para o desempenho satisfatório dos POA's, o pH é um fator fundamental para o processo e as concentrações metálicas podem consumir quantidades elevadas de oxidantes, diminuindo sua eficiência em uma oxidação (METCALF et al., 2003).

Tabela 1. Valores de potencial de alguns oxidantes normalmente utilizados em POA's. Fonte: Adaptado de Poyatos, 2010.

Oxidantes	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato de Potássio	1,67
Dióxido de Cloro	1,50

Os processos de tratamento físico-químico e os POA's não removem todos os íons dissolvidos no meio para atender a legislação vigente. Dessa forma, faz-se necessária a utilização de trocadores iônicos, permitindo a integração em quase todos os processos industriais.

3.2.3 Trocadores Iônicos

A troca iônica é uma técnica promissora que necessita de pouco espaço e apresenta eficiência elevada, fácil operação e o processo é realizado em temperatura ambiente. (GONÇALVES et al., 2010; MOREIRA, 2010).

Para remover as substâncias com caráter iônico, dissolvidas da água, o processo de troca iônica transfere o componente aquoso para uma fase sólida insolúvel. O processo retém uma quantidade de íons e libera a mesma quantidade equivalente de outras espécies iônicas armazenadas em sua estrutura (MIERZWA et al., 2005).

Os trocadores iônicos são formados por moléculas poliméricas que possuem sítios ativos positivos (resinas catiônicas) ou negativos (resinas aniônicas). Essas resinas podem ser seletivas, dependendo dos grupos funcionais adicionados à formulação das resinas, sendo utilizadas para a remoção de metais pesados de efluentes (CETESB, 2002; GONÇALVES et al., 2010).

As resinas abaixo são formadas por cadeias de hidrocarbonetos polimerizados com ligações cruzadas e com grupos ionizados e classificadas de acordo com porosidade, solubilidade, rigidez e capacidade de absorver água (CHEPCANOFF, 2001; MIERZWA et al., 2005):

A) resina catiônica fortemente ácida (CFA): apresenta uma estrutura formada por estireno e divinilbenzeno, tendo seus sítios ativos para troca de íons, sendo que esses radicais são de ácido sulfônico ($\text{R-SO}_3\text{H}^+$);

B) resina catiônica fracamente ácida (CFA): apresenta grupo funcional carboxilato (R-COOH) que são utilizados para remoção de dureza elevada, principalmente carbonatos de cálcio;

C) resina aniônica fortemente básica (AFB): apresenta grupo funcional de amina quaternária ($\text{R-N}(\text{CH}_3)^+_3$), possuem as características de serem utilizada em ampla faixa de pH entre 1 e 13 e removem todos os ânions presentes na água, tendo restrições à sílica.

D) resinas aniônicas fracamente básicas (AFB): buscam principalmente ânions de ácidos fortes como cloreto, sulfatos e nitratos formados por grupos funcionais poliamina (OH-R-NH_2).

O processo de troca iônica possui vantagens em relação aos processos físico-químicos, na qualidade de produção de água, pois possuem a capacidade de remoção seletiva de íons dissolvidos. Em contrapartida, essa modalidade apresenta limitações, pois a sua regeneração necessita do uso de produtos químicos e elevada quantidade de água. Os efluentes gerados, para a regeneração dessas colunas de troca iônica, possuem elevada concentração metálica e outros compostos como: substâncias orgânicas, microrganismos, substâncias oxidantes e partículas em suspensão (MIERZWA et al., 2005). Os processos de separação por membranas vêm mostrando-se promissores para esse tipo de efluente, pois permitem uma remoção dos contaminantes, reduzindo a carga salina e a toxicidade, além de proporcionarem a reutilização das águas de lavagem.

3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) representaram um grande avanço no tratamento de águas e efluentes (PETRINIC et al., 2015).

As membranas são barreiras semipermeáveis que separam duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas. Duas correntes são geradas ao utilizar-se um fluído em uma membrana: o permeado (fase que consegue passar pela membrana com maior qualidade do que o fluído inicial), e concentrado (a fase que fica retida, que possui a maior parte dos sólidos e contaminantes do fluído de alimentação) (MIERWZA et al., 2005).

Quanto à configuração, os sistemas mais utilizados em plantas industriais são os módulos de membranas poliméricas em espiral. As vantagens da utilização dessa configuração são a possibilidade de operação em vários estágios, com módulos compactos que promovem eficiência de separação e flexibilidade na projeção de sistema para água de reuso (DA COSTA, 2016).

Os sistemas de filtração podem ser classificados em função do tipo de escoamento, tais como: tangencial ou transversal (mostrados esquematicamente na Figura 2). Nos escoamentos transversais (também conhecidos como convencionais, ou *dead end*) a alimentação escoa perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo o acúmulo de partículas na superfície, resultando na formação semelhante à de uma torta. Essa torta é formada por uma parte móvel (reversível) e outra estacionária (irreversível), fortemente aderida à superfície da membrana. A colmatagem é caracterizada pela penetração de partículas em suspensão na parede dos poros das membranas, ocorrendo a redução em seus diâmetros. (MULDER, 1996). Já no escoamento com fluxo tangencial (*cross-flow*), o fluxo é paralelo à membrana, o que diminui a formação de precipitados na superfície da membrana, mantendo o fluxo constante por mais tempo (RIPPERGER et al., 2002). Esse acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana pode ser classificado como dois fenômenos: o *fouling* e a polarização por concentração (PERTILE, 2013).

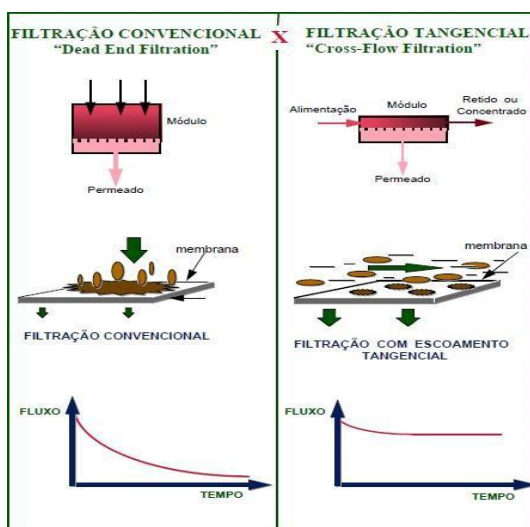


Figura 2. Esquema comparativo entre os dois processos de filtração convencional e tangencial: Habert et al., 2006.

As membranas podem ser classificadas como porosas ou densas. Nas membranas porosas, o transporte ocorre por diferença de tamanho entre as partículas e os poros da

membrana. Nas membranas densas, o transporte dos componentes da solução envolve a sorção e a difusão através do material que as constituem (AMARAL, 2009).

As membranas podem ser classificadas em inorgânicas e orgânicas. As orgânicas são confeccionadas com materiais poliméricos sintéticos ou biológicos como, por exemplo, poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polipropileno (PP), enquanto que as membranas inorgânicas são fabricadas com materiais vítreos, metálicos e cerâmicos. O uso de membranas cerâmicas possui vantagens em relação às membranas poliméricas como estabilidade química, mecânica e seletividade. Suportam altas temperaturas e apresentam alta hidrofilicidade (ZHANG et al., 2013; CHI-SHENG e LEE, 1999).

As membranas poliméricas podem ser divididas em hidrofóbicas e hidrofílicas. Membranas hidrofóbicas adsorvem componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, resultando na ocorrência do *fouling* quando esses compostos estão presentes em solução. Essas membranas podem ser confeccionadas a partir de polipropileno (PP) ou polietileno (PE).

Membranas hidrofílicas apresentam maior afinidade pela água e podem ser sintetizadas a partir de materiais como éster de celulose, policarbonato (PC), polissulfona (PS), polietersulfona (PES), poliamida (PI) e polieteramida (PEI) (VICKERS, 2005).

3.3.1 Membrana de Poliamida 66.

As membranas de poliamida são resistentes ao ataque biológico e a apresentam estabilidade química, possuindo uma retenção salina na faixa de pH 4 a 11, operando a uma temperatura de 0 a 35°C (BETTIOL, 2004). As comerciais de OI de poliamida 66 possuem uma taxa de remoção de sais de até 99,9% (MULDER, 2003).

As membranas de poliamida são obtidas pelo método de inversão de fase (BETTIOL, 2004). Nas membranas de poliamida 66, usando ácido clorídrico como solvente, foi observado que com a variação do não-solvente, diferentes estruturas morfológicas foram obtidas, resultando em variações no fluxo permeado de água. Usando soluções mais básicas que a água, como piridina e hidróxido de amônia, a estrutura era formada de poros alongados e, usando soluções alcoólicas e água, obtia-se uma estrutura tipo esponja (POLETTTO et al, 2011).

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente são obtidas pela técnica de inversão de fases que pode ser controlada por quatro diferentes técnicas: precipitação em banho de um não-solvente ao polímero; precipitação por evaporação do solvente; precipitação em atmosfera de vapor e precipitação térmica (MULDER, 2003).

A morfologia, a cristalinidade e a miscibilidade de membranas, a partir de blendas de poliamida 6 polivinil álcool (PVA), com o incremento de PVA, obteve-se o efeito benéfico na hidrofiliabilidade e na morfologia da membrana para aplicação em escala de nanofiltração de osmose inversa (AL-RAWAJFEH et al., 2008).

3.3.2 Fluxo de permeado

O fluxo de permeado é a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Sua determinação se dá pela força motriz aplicada, pela resistência apresentada pela membrana, e pelas características da solução de alimentação. Assim, o fluxo pode ser obtido através do volume de permeado por unidade de tempo e área, conforme a Equação 1.

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (1)$$

em que J_P é o fluxo de permeado (m.s^{-1}); A área de permeação (m^2) e $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ é o volume de permeado em (m^3) coletado em função tempo em permeação (s).

A relação entre o fluxo J_P e a pressão P é descrita pela lei de Darcy, de acordo com a equação 2.

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

em que k é a permeabilidade absoluta da membrana (m^2), μ é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s) e $\frac{\partial P}{\partial x}$ é o gradiente de pressão (Pa) ao longo da espessura da membrana em (m).

O fluxo de permeado para água pura é diretamente proporcional a ΔP e é descrito pela Equação 3.

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

em que L_P , é a permeabilidade hidráulica da membrana ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar$) e ΔP , a pressão transmembrana (bar).

Um dos meios de minimizar a rápida redução do fluxo de permeado é operar o processo abaixo do fluxo crítico. Field et al. (1995) definem o fluxo crítico como o maior fluxo de permeado em que não é observada a diminuição do fluxo com o tempo, ou seja, é o fluxo no qual a pressão transmembrana começa a se desviar da linha da água pura. Acima do fluxo crítico é observado o *fouling* irreversível, pois nessa condição, a tendência de arraste das partículas é maior que as condições hidrodinâmicas que evitam a formação de torta. Assim, o sistema deve ser operado abaixo do fluxo crítico para garantir a sustentabilidade do processo pela minimização do *fouling* e redução da frequência de limpezas.

3.3.3 Classificação dos processos de separação por membranas

Os principais PSM's podem ser classificados em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e eletrodialise (ED) (BERNARDES et al., 2000; FU et al., 2011; MIERWZA et al., 2005). As principais diferenças e características entre esses processos podem ser observadas no Quadro 1.

Quadro 1. Características dos processos por separação por membranas (Adaptado de Harbert et al., 2006.)

(continua)

Processos	Força Motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2) atm	Material em suspensão, bactérias. Massa Molar > 500 kDa (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e sucos.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7) atm	Colóides, macromoléculas, Massas moléculas > 5000 Da.	Águas (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas e recuperação de pigmentos
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25) atm	Moléculas de massa molar média de 500 < 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas, biorreatores de membrana

(conclusão)

Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80) atm	Todo material solúvel ou suspensão	Água (solventes)	Dessalinização e desmineralização de água
Eletrodiálise (ED)	ΔE volts	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas; purificação de águas

As membranas de microfiltração possuem dimensões de poros de 0,01 μm . Essas membranas podem ser eficientes para a remoção de colóides e complexos de elevada massa molar (HARBERT et al., 2006). Ripperger et al. (2002) descrevem uma faixa mais abrangente para o tamanho do poro, de 0,02 a 20 μm . De acordo com Mulder (1996), a MF é caracterizada pela retenção de partículas na faixa de 0,05 a 10 μm .

Membranas de ultrafiltração possuem um diâmetro de poro que podem variar de 0,1 a 0,001 μm , e são operadas com uma pressão de operação na faixa de 1 a 7 atm. Nesse tipo de membrana, a retenção ocorre pelo mecanismo de exclusão, ou seja, moléculas com diâmetro maior que o tamanho dos poros são rejeitadas e, conseqüentemente, permeiam as moléculas menores (HABERT et al., 2006; WAGNER, 2001).

Os sistemas de nanofiltração operam a pressões de operação de 5 a 25 atm. São capazes de remover compostos orgânicos entre 500 a 2000 Da e sais bivalentes. O mecanismo de rejeição é por exclusão e o transporte de massa é por difusão (HABERT et al., 2006; WAGNER, 2001).

Na eletrodiálise, o processo de transferência de massa ocorre através de uma membrana semipermeável, pela diferença de potencial elétrico aplicado sob ela (MIERWZA et al., 2005; WAGNER, 2001). O emprego desse campo elétrico faz com que os ânions e os cátions da solução migrem através da membrana (VERMAAS et al., 2013).

A técnica de separação por membranas semipermeáveis catiônicas e aniônicas por eletrodiálise utiliza um campo elétrico, como força motriz, permitindo que espécies aniônicas migrem para compartimento do anódico, porém ficam retidas na membrana catiônica, e os cátions, passando pelo compartimento do catódico, ficam retidos na membrana aniônica, onde são dispostas de forma alternada, aumentando assim sua permissividade (STRATHMANN, 2010). A seletividade das membranas está associada à capacidade íon seletiva por meio de interações eletrostáticas com os cátions móveis (contra-íons), os quais se movem para a

membrana. Os ânions móveis são impedidos de entrar na membrana devido à repulsão eletrostática. Processo semelhante ocorre com as membranas aniônicas (PERTILE, 2013).

3.3.4 Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) é um processo de dessalinização que rejeita todos os sais da solução aquosa, matéria coloidal na produção de água pura (BARREDO-DAMAS et al., 2010). Esse modelo de PSM consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, devido à aplicação de uma diferença de pressão sobre a solução mais concentrada, maior que a pressão osmótica dessa solução, conforme a Figura 3.

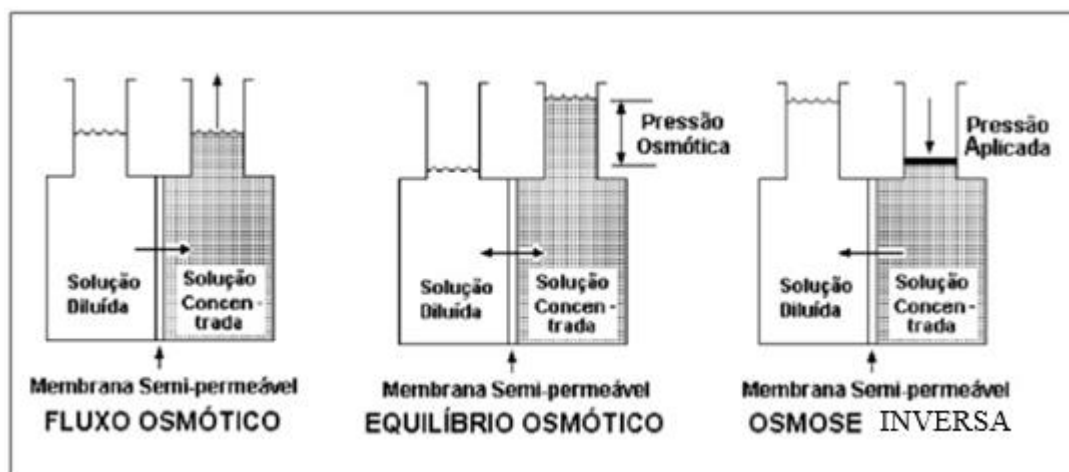


Figura 3. Princípio da osmose inversa (FRITZMANN et al., 2007).

A OI é um processo utilizado para a remoção de sais dissolvidos e matéria orgânica de baixa massa molar. Esse processo depende da rejeição por exclusão de tamanho de partícula, interações físico-químicas, exclusão por carga, diferenças de solubilidade, difusividade entre soluto e o solvente (MALEB et al., 2011; SHIRAZI et al., 2010).

O modelo solução-difusão é o mecanismo de transporte através da membrana OI, em que o soluto e a solução dissolvem na camada superficial densa da membrana, distribuem-se a partir da diferença de potencial químico de cada espécie em que ocorre a sorção/difusão/dessorção dessas, através das interações com a membrana. (PERTILE, 2013).

A OI é uma alternativa aos processos de evaporação e troca iônica, por ser mais econômica em seu campo de aplicação (WAGNER, 2001). Esse processo é capaz de remover sais dissolvidos, orgânicos e inorgânicos, operando a uma pressão de 15 a 80 atm (HARBET et

al., 2006; WAGNER, 2001). Apesar de existir membranas osmose inversa de alto desempenho, operando com pressões menores entre 6 a 58 bar (ROSA, 2014).

As membranas de OI de poliamida consistem em três camadas: uma camada ultra fina de poliamida que atua como barreira seletiva, outra camada intermediária microporosa de polisulfona e um suporte de tecido poliéster como representado na Figura 4. Dessa forma, a camada de poliamida promove a resistência química, a rejeição salina e o fluxo de água. O suporte microporoso de polisulfona promove a porosidade e a resistência à compactação exercida pela pressão de operação (SCHNEIDER, TSUTIYA, 2001).

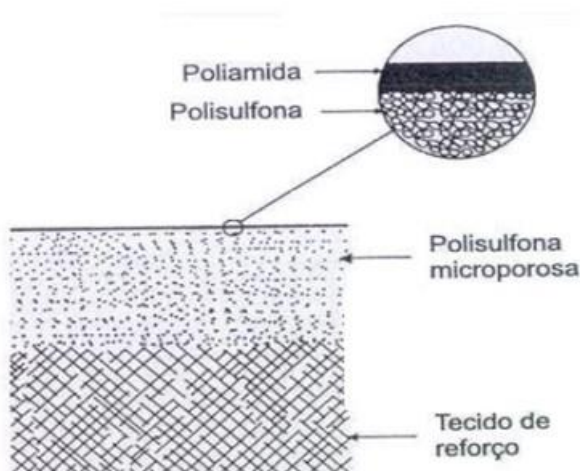


Figura 4. Estrutura de membrana (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

3.3.5 Utilização de PSM em tratamento de efluentes

As membranas possuem inserções industriais, utilizadas nas mais diversas áreas, tais como: na concentração de sucos de frutas, na desalcoolização de bebidas, na produção de produtos farmacêuticos, na biotecnologia industrial, no setor têxtil, na dessalinização de águas para consumo humano e no tratamento de efluentes, a fim de reutilizar as águas residuais (WENTEN, 2015).

Hosseini et al. (2016) e Mahmoud et al., (2012), destacam a importância das membranas na remoção de compostos dos resíduos da galvanização e atendimento às normas ambientais vigentes. O Quadro 2 representam algumas aplicações por processo de separação por membrana.

Quadro 2. Aplicações de processos de separação por membranas.

Tipo de Efluente	Técnica Utilizada	Remoção	Referência
Galvanização	Ultrafiltração e Osmose Inversa	100% de Ni^{2+}	PETRINIC et al., 2015
Sintético	Ultrafiltração e Osmose Inversa	75% de Cu^{2+} e 93% para Ni^{2+}	ENNIGROU et al., 2014
Sintético	Ultrafiltração e adsorvente mineral	78% de Zn^{2+}	KATSOU et al., 2010
Galvanoplastia	Ultrafiltração	35% de Fe^{2+} e 60% para Zn^{2+}	ARAÚJO (2014)
Sintético	Nanofiltração	$\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{As}^{3+}$	AL-RASHDI et al., 2013
Sintético	Nanofiltração	93% de Pb^{2+} e 86% Ni^{2+}	MAHER et al., 2014
Galvanoplastia	Eletrodiálise	90% de Ni^{2+} e 69% para Co^{2+}	TZANETAKIS et al., 2003
Galvanoplastia	Eletrodiálise	95% de Ni^{2+}	BENVENUTI et al., 2014
Sintético	Eletrodiálise	99,7% de Cu^{2+}	SCARAZZATO et al., 2015
Galvanoplastia	Eletrodiálise	80% de Zn^{2+}	CAPRARESCU et al., 2015
Mineração de Ouro	Eletrodiálise	87% de CN^-	ZHENG et al., 2015
Sintético	Osmose Inversa	96,6% de Cu^{2+} , 95,7% de Ni^{2+} e 98,2% para Zn^{2+}	ALJENDEEL et al., 2011
Sintético	Osmose Inversa	98% de Cu^{2+} e 99% para Zn^{2+}	MOHSEN-NIA et al., 2007
Sintético	Osmose Inversa	94,99% de F e 99,97% para Cr^{6+}	GAIKWAD et al., 2017
Sintético	Osmose Inversa	98% de Cu^{2+} , 98% Ni^{2+}	NGO et al., 2017

Estudos realizados utilizando águas residuais, com uma membrana de osmose inversa de poliamida, obtiveram remoção de 97% dos compostos de cloretos e sulfatos, com permeabilidade hidráulica de $29,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}$ (FEINI et al., 2008).

Estudos realizados com ultrafiltração usando membranas de fibras ocas, submetidas à dessalinização da água do mar e autopsiada (técnica para investigar a causa da comatação do modulo de filtração), demonstraram mecanismos de *biofouling*, revelando a composição das

substâncias coloidais contendo ácidos húmicos, compostas por carbono orgânico total, compostos nitrogenados e açúcares (MASSÉ et al., 2015).

Avaliações realizadas com osmose inversa de poliamida demonstraram que quanto maior a quantidade de *biofouling*, menor é o volume de permeado disponibilizado. Nesse contexto, o aumento do turbilhonamento contribuí para o cisalhamento hidrodinâmico, favorecendo uma menor taxa de *fouling* (SAEKI et al., 2016). Além disso, demonstram que o *fouling* impacta diretamente no consumo de energia, reduzindo a qualidade e a quantidade do permeado, aumentando os custos das membranas de osmose (SUWARNO et al., 2016).

Dessa forma, as membranas possuem grande capacidade de reuso da água, menor consumo de produtos químicos e menor geração de lodo que outros processos de tratamento de efluentes. Esses fatores garantem o atendimento das legislações ambientais, no entanto, os PSM apresentam algumas limitações quanto às resistências ao fluxo, *fouling*, *scaling*, limpezas químicas e vida útil das membranas.

3.3.6 Resistências ao fluxo permeado em processos de separação por membranas

Os PSM possuem uma gama de aplicações nos mais diversos setores da economia, porém apresentam limitações quanto à redução do fluxo de permeado, aumento da pressão de alimentação, redução da qualidade do permeado e redução da vida útil da membrana. O que resulta em um aumento dos custos de mão-de-obra, consumo de energia, tempo de inatividade do sistema para lavagens e utilização de insumos químicos para limpeza (SHIRAZI et al., 2010). As resistências envolvidas no PSM são: a própria membrana, a polarização por concentração e o *fouling* (HERMIA, 1982).

A resistência total (R_T) à permeação é descrita pela equação 4.

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu J_L} \quad (4)$$

Onde J_L é o fluxo da solução e μ é a viscosidade da solução e o ΔP é a pressão transmembrana. R_T é descrita pela equação 5.

$$R_T = R_M + R_F + R_C \quad (5)$$

em que R_C é a resistência por polarização por concentração (m^{-1}), R_F é a resistência ao *fouling* ($m^{-1}.s$), e R_M é a resistência causada pela própria membrana (m^{-1}).

A resistência da membrana (R_M) é causada por fatores geométricos, distribuição e tamanho de poros e a espessura da membrana, a R_M , pode ser determinada com testes de água destilada representada pela equação 6.

$$R_M = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (6)$$

O índice w se refere às propriedades da água.

A resistência causada pelo *fouling* (R_F) é a soma das resistências causadas pelo bloqueio dos poros, adsorção e formação de torta. É obtida medindo-se o fluxo de água pura após o processo de OI, representada pela equação 7.

$$R_F = \frac{\Delta P}{\mu_w J_w} \quad (7)$$

Onde J_w é o fluxo de água após o processo com membrana, e o índice w se refere às propriedades da água.

A polarização por concentração é um fenômeno de camada limite que desaparece assim que a operação do processo cessa (quando não há mais pressão aplicada ao sistema). Para a obtenção da resistência à polarização por concentração, faz-se a subtração simples das resistências da membrana e devido ao *fouling* representada pela equação 8.

$$R_C = R_T - R_F - R_M \quad (8)$$

3.3.7 Polarização por concentração e *fouling*

A tecnologia por PSM é importante no processo do tratamento de águas residuais, no entanto uma questão inevitável é a incrustação da membrana por *fouling*, *biofouling* e *scaling*, resultando na redução do fluxo do permeado, maior pressão de operação, aumentando a frequência de limpeza química das membranas e a redução da vida útil das mesmas (JIANG et al., 2017).

Um dos fatores limitantes no PSM é a redução do fluxo de permeado ao longo do processo, ocorrendo a formação de um precipitado, amparado pela polarização por concentração, através da corrente de alimentação na superfície da membrana. Uma vez que a membrana é seletiva, separa os compostos da solução, concentrando outros compostos na superfície da membrana (DA COSTA, 2016). Esse fenômeno não é restrito à osmose inversa e também ocorre nos demais PSM.

A espessura da camada de polarização está associada à turbulência no fluxo de alimentação. Quanto maior a turbulência, conseqüentemente será menor a camada de polarização. Esse fenômeno reduz a rejeição dos sais e o fluxo do permeado correspondente à concentração existente a uma pressão osmótica na superfície da membrana. Esse é um estágio preliminar à incrustação e ao *fouling* (SHIRAZI et al., 2010).

Os mecanismos do *fouling* estão relacionados com as interações entre a membrana e as partículas, contendo matéria orgânica e coloides presentes na solução e na corrente da alimentação, sendo que as propriedades da membrana são fatores que agem na formação do *fouling* (WANG et al., 2011).

De acordo com Al-Amoudi et al (2007), no fenômeno do *fouling* é necessário identificar o modelo de acúmulo dos materiais na superfície, caracterizado como interno ou externo à superfície da membrana. No *fouling* externo, ocorre a formação de uma camada na superfície, enquanto na parte interna ocorre o bloqueio total ou parcial dos poros, minimizando as interações entre as partículas da solução e a superfície da membrana. Desse modo, é necessário o equilíbrio entre as forças hidrodinâmicas dirigidas da solução para a membrana e as forças eletrostáticas, em sentido oposto.

O fenômeno do *fouling* apresenta diferentes categorias, baseado no tipo de substâncias envolvidas, como inorgânicas (mudança de solubilidade), orgânicas (adsorção) e biológicas (crescimento bacteriano). O *fouling* orgânico está relacionado à redução da

permeabilidade, por acúmulo de compostos orgânicos dissolvidos ou coloidais na superfície da membrana. O *biofouling*, está relacionado ao desenvolvimento de microrganismos na superfície da membrana (BORSI et al., 2012). Basicamente, as incrustações mais comuns encontradas em membranas de OI são os coloides (deposição de partículas em suspensão como óxidos metálicos, silicatos, argilas, proteínas e polissacáridos), incrustações inorgânicas (precipitações de sais como carbonatos e hidróxidos metálicos como *scaling*), orgânicas, bactérias e fungos (deposição de material orgânico como ácido húmico fúlvico (MARTIN et al., 2011; KANG et al., 2012).

As membranas não porosas (NF e OI) podem ser afetadas pela cristalização de íons na superfície, responsável pelo declínio do fluxo por cargas inorgânicas, ocorrendo saturação e reduzindo a solubilidade, aumentando a tendência da precipitação dos sais. As camadas formadas podem ser: homogênea - pode ocorrer a cristalização superficial, favorecida pelo baixo fluxo e alta pressão, dando origem à cristalização na superfície da membrana, ou cristalização heterogênea - ocorrendo pelo soluto saturado, originando uma aglomeração de íons, devido à colisão aleatória dos mesmos. Esse conjunto de íons coalesce a nucleação para a formação dos cristais, ocorrendo a precipitação (SHIRAZI et al., 2010). O modelo de formação dos cristais no PSM pode ser representado conforme a Figura 5.

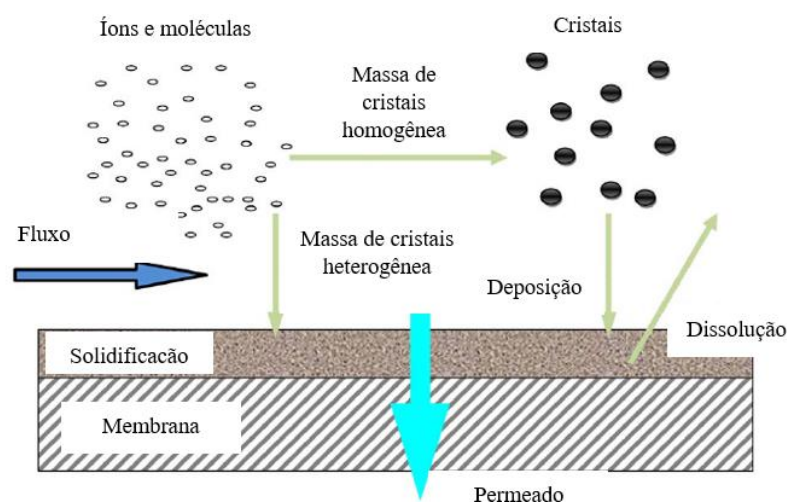


Figura 5. Representação de *scaling* adaptado de (SHIRAZI et al., 2010).

Os compostos mais comuns por *scaling* em membranas de OI, com efluentes orgânicos são: 42% por sulfato de cálcio, 38% por carbonato de cálcio, 9% por fosfato de cálcio, 5% de

sulfato de bário, somando 6% de fluoreto de cálcio, sulfato de estrôncio e hidróxido de magnésio (GHAFOUR, 2002; JIANG et al., 2017).

As membranas podem apresentar bloqueios de poros e o modelo de Hermia (1982) pode identificar matematicamente quais apresentam maior relevância na redução de fluxo no PSM.

3.3.8 Modelo de Hermia

O modelo de Hermia prevê a redução contínua do fluxo até zero e representa o bloqueio de poros e a formação de torta aplicável a sistemas com escoamento transversal. No entanto, o *fouling* é fortemente afetado pelo cisalhamento. Em escoamentos tangenciais é causado pelo escoamento e o fluxo é reduzido, não atingindo zero (HERMIA, 1982).

O mecanismo de *fouling*, nas membranas, é determinante na redução do fluxo. Esse comportamento foi observado, usando modelos empíricos baseados no bloqueio de poros propostos por Hermia (1982). Originalmente, esse modelo foi aplicado ao processo com escoamento transversal à pressão constante. Posteriormente, esse modelo foi otimizado por Field et al. (1995) para a aplicação em sistemas tangenciais.

Segue a utilização de um critério para a identificação dos mecanismos de bloqueio de poros, quando o parâmetro n , assume quatro valores discretos: $n=0$ (modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta); $n=1$ (modelo de bloqueio intermediário); $n=1,5$ (modelo de bloqueio de poros padrão no interior do poro) e $n=2$ (modelo de bloqueio completo).

De acordo com o modelo de bloqueio de poros, devido à formação de torta ($n=0$), quando as partículas da solução são maiores do que as da membrana e a concentração molecular é mais elevada, acarreta a deposição na superfície da membrana, resultando na formação da torta.

No bloqueio de poros intermediário ($n=1$), as partículas da solução possuem dimensões semelhantes aos poros da membrana, ocorrendo o *fouling* exclusivamente na superfície da membrana. Esse modelo considera que algumas moléculas se juntam com outras moléculas, já presentes e aderidas à superfície, demonstrando que nem todas as moléculas que irão chegar à superfície da membrana causarão o bloqueio dos poros.

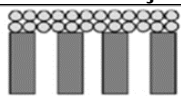
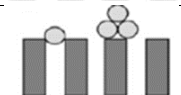
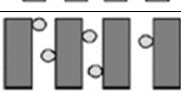
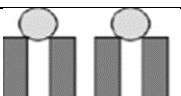
No modelo de poros padrão ($n=1,5$), as partículas de soluto são menores que os poros da membrana, depositando-se no interior dos poros, causando o bloqueio. Dessa

forma, o volume dos poros da membrana diminui proporcionalmente ao volume de permeado gerado.

No modelo de bloqueio completo dos poros ($n=2$), as partículas presentes na solução são maiores do que os poros da membrana, bloqueando-os completamente, ocorrendo o *fouling* na superfície da membrana e não no interior dos poros. Desse modo, as moléculas não se prendem umas nas outras, pois essas moléculas estão na superfície da membrana.

Os modelos de Hermia com os mecanismos de bloqueio descritos e as equações linearizadas associadas a cada caso são demonstrados no Quadro 3.

Quadro 3. Mecanismos de *fouling* pelo modelo de Hermia (VELA et al (2008)).

Nome do Modelo	Ilustração	Equação linearizada
$n = 0$ Formação de Torta		$\frac{1}{J_P^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_t t \quad (9)$
$n = 1$ Bloqueio Intermediário		$\frac{1}{J_P} = \frac{1}{J_0} + k_i t \quad (10)$
$n = 1,5$ Bloqueio Padrão		$\frac{1}{J_P^{0,5}} = \frac{1}{J_0^{0,5}} + k_p \cdot t \quad (11)$
$n = 2$ Bloqueio Completo		$\ln J_P = \ln J_0 - k_c t \quad (12)$

Onde: J_P é o fluxo de permeado, J_0 é o fluxo inicial, k é a constante característica do mecanismo e t é o tempo.

As Equações linearizadas no Quadro 3 relacionam o fluxo de permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) através da membrana com o tempo (s).

Para Vela et al. (2008), o *fouling* é mais severo, ocorrendo em operações com gradiente de pressão elevado e em velocidades de escoamento menores. Essas condições elevam a diferença entre os dados experimentais, e os modelos linearizados, à exceção do modelo de bloqueio de poros devido à formação de torta, pois essas condições de operação favorecem a ocorrência desse tipo de *fouling*. A elevada concentração de soluto próximo à superfície da membrana está relacionada ao aumento da concentração da solução de alimentação e a concentração da camada polarizada, podendo contribuir para o acréscimo da camada de torta e para o agravamento do bloqueio de poros (LEE et al., 2013).

Devido às complicações ocasionadas pelo bloqueio de poros durante a operação das membranas, a limpeza química tem-se apresentado interessante, frente à recuperação de fluxo e à desobstrução dos poros.

3.3.9 Limpeza Química

Os principais métodos de limpeza utilizados nos PSM podem ser: química, mecânica e hidráulica. A escolha do método de limpeza depende do tipo de material que construída membrana, resistência química, configuração do módulo e o agente causador de *fouling*. As limpezas devem ser realizadas no sistema mesmo que a solução de alimentação tenha sido submetida a um pré-tratamento, para evitar o desenvolvimento de microrganismos e *fouling* irreversíveis (PERTILE, 2013).

Para a determinação de um ciclo de limpeza é necessário o conhecimento do tipo de *fouling* e as suas interações causadas pelo *fouling* e o material da membrana. O mecanismo pode ocorrer simultaneamente, sendo necessário mais de um procedimento de limpeza e/ou mudanças nas condições de operação (MIDDLEWOOD et al., 2012).

A verificação da limpeza normalmente é verificada indiretamente pela medida de fluxo de água após a limpeza e a frequência pode variar de acordo com o processo da necessidade de um fluxo pré-estabelecido (MIDDLEWOOD et al., 2012).

O agente de limpeza mais adequado à remoção das incrustações depende das características do material depositado. Alguns exemplos de agentes químicos utilizados na limpeza de membranas são as bases (NaOH), detergentes (alcalinos, não iônicos), agentes complexantes (EDTA), desinfetantes (H_2O_2 , NaOCl), e agentes ácidos (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 e $C_6H_8O_7$) (MULDER, 1996). A literatura reporta a escolha ótima para limpeza química em função dos mecanismos e dos modelos de incrustação presentes, envolvendo o tipo de limpeza, concentração, pH, duração do procedimento e a temperatura. A superdosagem pode acarretar efeitos indesejáveis na camada seletiva da membrana e, por outro lado, a subdosagem dos agentes químicos resultará em limpeza inadequada, não recuperando o seu desempenho (ANG et al., 2011).

O hidróxido de sódio pode ser efetivo na remoção de coloides inorgânicos e silicatos. Quando os efeitos de carga e a força iônica aumentam a solubilidade, a repulsão eletrostática entre a membrana e a incrustação promove a dissolução dos ácidos fracos e da

matéria orgânica com grupos funcionais carboxílicos e fenólicos. Quando a concentração da solução de limpeza e o tempo de contato entre a membrana e a solução são maiores, a recuperação da permeabilidade tende a aumentar. Os agentes de limpeza ácidos promovem a remoção de cátions multivalentes, como os hidróxidos metálicos e os sais inorgânicos. O ácido cítrico, por exemplo, combina a acidez com propriedades de detergente e quelante para a remoção de sais de cálcio, magnésio, manganês e ferro (PORCELLI et al., 2010; AGUIAR et al., 2018). Desse modo, o Quadro 4 demonstra sugestões de limpeza de uma osmose inversa.

Quadro 4. Incrustações e formulações para limpeza de OI adaptado de (DOW 2012).

Tipo de Incrustação	Solução de Limpeza (%) (m/m)
Sulfatos (CaSO_4 , BaSO_4)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH), pH 12 ou 1% EDTA
Óxidos metálicos	1% Hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), pH 5 10% Ácido sulfâmico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), pH 3-4 2% Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), pH 4
Sais inorgânicos (CaCO_3)	0,2% Ácido clorídrico (HCl), pH 1-2 ou 0,5% Ácido fosfórico (H_3PO_4), pH 1-2 2% Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), pH 4
Coloides inorgânicos (silte)	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH), pH 12
Orgânicos e biofilmes	0,1% Hidróxido de sódio (NaOH), pH 12 ou 1% Tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), pH 12 1% Fosfato trissódico (Na_3PO_4), pH 12 0,2% Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pH 3-4

Quando não se observa diferença nos resultados de recuperação de permeabilidade, seja na sequência de limpeza ácida-alcalina ou alcalina-ácida, o manual do fabricante (DOW, 2012) recomenda fortemente a limpeza alcalina como o primeiro passo de limpeza. Segundo esse manual, a limpeza ácida somente deve ser aplicada como um primeiro passo quando os agentes de limpeza ácidos reagem tipicamente com sílica, orgânicos (por exemplo, ácidos húmicos) e biofilme presentes na superfície da membrana e podem causar um declínio do seu desempenho.

4 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e os equipamentos utilizados na realização dos experimentos com membranas.

4.1 DIAGRAMA DO PROCESSO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO COM AS PROPOSTAS DE ESTUDO

Na Figura 6, é apresentado um esquema dos processos atuais e as duas estratégias propostas nesse estudo.

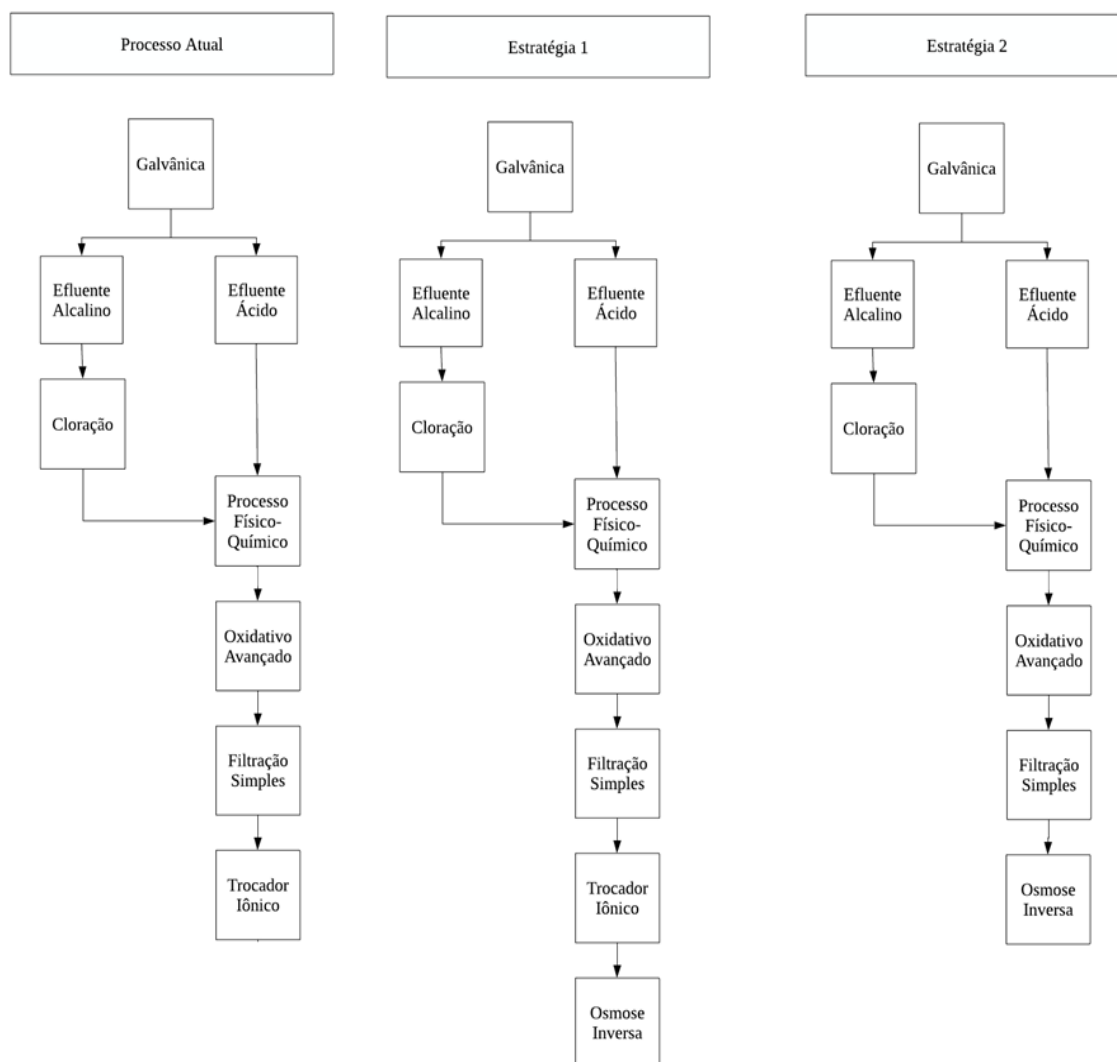


Figura 6. Processo atual de tratamento e duas estratégias propostas para o estudo.

4.2 COLETA DO EFLUENTE

Foi coletada uma alíquota de 5 litros de efluente no dia 01/02/2018, comparando o mesmo efluente somente com mudança de estratégias em que as condições de operação do trocador iônico estavam regeneradas e com sua capacidade máxima de operação. As alíquotas foram coletadas em todas as variantes do processo de tratamento de efluentes (efluente bruto com sua oxidação total do cianeto, físico químico, oxidativo avançado, filtro prensa e trocador iônico) para a avaliação global do sistema atual e a inserção do PSM,

Em outro momento, foram coletadas alíquotas de 5 litros de efluentes durante o dia 12/02/2018 no processo da estação de tratamento de efluentes galvânicos em um período de final de mês em que se recebe uma variabilidade de efluentes e os processos de tratamento como trocador iônico e filtro prensa foram encontrados em condições críticas de operação, em que foram coletadas quatro alíquotas diferentes: duas para estratégia um (A e C) e mais duas para estratégia dois (B e D, representadas em apêndice), a fim de obter amostras mais diversificadas, descrito na Figura 6. Essas alíquotas foram acondicionadas em reservatórios de 200 litros, devidamente fechados, para subsequente análise de todas as etapas do processo de tratamento e a inserção da osmose inversa no efluente final.

A coleta foi realizada na cidade de Guaporé/RS, nas coordenadas 28°52'27''S; 51°53'45''O, onde se apresenta o polo joalheiro do estado do Rio Grande do Sul.

4.3 SOFTWARE ROSA 9.1 DIMENSIONAMENTO DA PLANTA DE OSMOSE INVERSA

Para esse estudo, foi utilizado o software ROSA 9.1 para o estudo complementar, como estimativa de uma planta de osmose inversa e os custos de operação, mantendo a configuração atual em comparação com custos na inserção da nova tecnologia.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização do estudo, foi utilizada uma membrana plana espiral de osmose inversa, de polissulfona, com camada seletiva de poliamida, modelo TFC-2002-100G Metagoal®, com área 0,35 m², comprimento de 20 cm e um diâmetro de poro com 0,0001Å.

Os ensaios de permeação, inicialmente, foram realizados com água destilada para a determinação da resistência intrínseca da membrana e o fluxo em várias pressões de 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 e 6 bar. Após, foi usado o efluente da central de tratamento de efluentes galvânicos ao qual foram obtidos o fluxo em várias pressões e as resistências por concentração por polarização, resistência total do sistema e a resistência por *fouling*. Para a recuperação do fluxo, foi realizada a limpeza química da OI com os procedimentos operacionais, conforme apresentado na Tabela 2, após a passagem do efluente real.

Tabela 2. Soluções de limpeza química utilizadas para a membrana OI.

Tempo (min)	Agente	Concentração (mol/L)	pH	Temperatura (°C)
30	Ácido cítrico	0,08	2	30
30	Água destilada	-	7	30
30	Hidróxido de sódio	0,025	12	30
30	Água destilada	-	7	30

A permeabilidade hidráulica foi determinada para a membrana, a partir de experimentos com água destilada em temperatura constante de $28 \pm 2^\circ\text{C}$. Devido à inexistência de partículas na água destilada, utiliza-se uma correlação entre o fluxo e a pressão transmembrana, e o pelo coeficiente angular da reta dos pontos de medidas de fluxo de permeado em diferentes pressões, representa a permeabilidade hidráulica descrita pela equação 3. A permeabilidade hidráulica foi avaliada nas pressões de 0,5 a 6 bar na membrana OI para ambos experimentos realizados à pressão de 6 bar à temperatura de $28 \pm 2^\circ\text{C}$, considerando a massa específica da água de $(1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})$ e uma viscosidade dinâmica de $8,33 \times 10^{-6} \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$, e o comprimento da membrana plana de 20 cm, bem como apresenta na Figura 7.

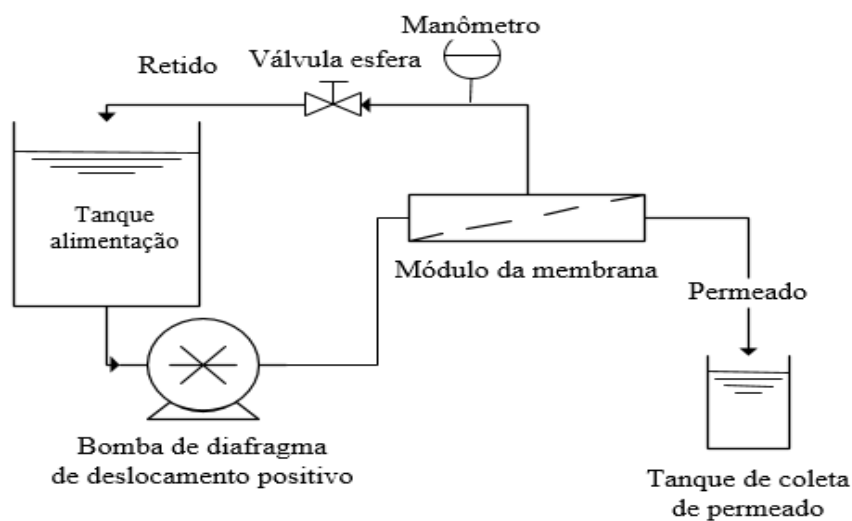


Figura 7. Sistema de PSM com membrana de osmose inversa.

4.5 MÉTODOS DE ANÁLISES

Os ensaios analíticos foram realizados no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - LAPAM –UCS, conforme a metodologia descrita, de acordo com o *Standard Methods* (SMEWW), apresentada na Tabela 3.

As análises foram realizadas de acordo com a metodologia apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros avaliados no efluente bruto e tratado e a metodologia utilizada. (adaptado de RICE et al., 2012).

Ensaio	Metodologia utilizada
Cobre Total (mg.L ⁻¹ Cu)	SMEWW-Método 3030-E/3111-B
Demanda Química Oxigênio (mg. L ⁻¹ de O ₂)	SMEWW-Método 5220-B
Fósforo Total (mg. L ⁻¹ P)	SMEWW-Método 4500-P-E
Níquel Total (mg. L ⁻¹ Ni)	SMEWW-Método 3030-E/3111-B
Nitrogênio Amoniacal (mg. L ⁻¹ NH ₃ -N)	SMEWW-Método 4500- NH ₃ - B-C
Sólidos Suspensos Totais (mg. L ⁻¹ SST)	SMEWW-Método 2540-D
Zinco Total (mg. L ⁻¹ Zn)	SMEWW-Método 3030-E/3111-B

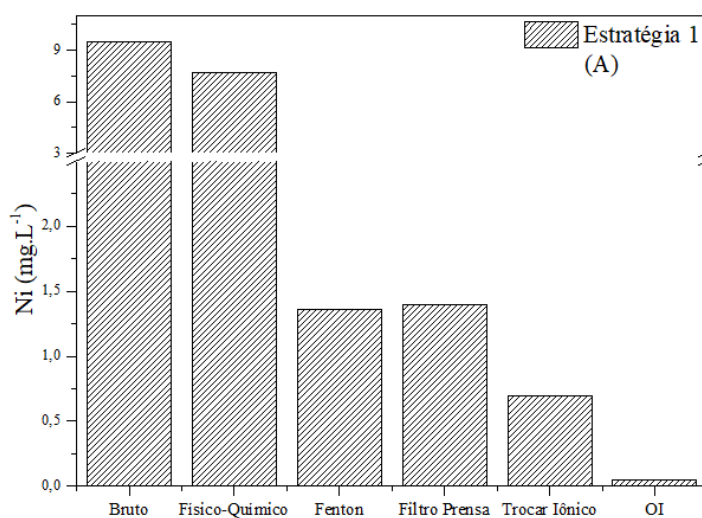
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES, UTILIZANDO AS ESTRATÉGIAS PROPOSTAS NO ESTUDO COM O USO DA OI

Os resultados são apresentados para Níquel Total (Ni), Cobre Total (Cu), Zinco (Zn), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Fósforo total (P), Nitrogênio Amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) e Sólidos Suspensos Totais (SST), com amostras de efluente real (estratégia 1 e 2), assim como o limite exigido pela legislação Consema 355/2017, a fim de atingir os parâmetros de qualidade ambiental. Os resultados apresentados se encontram em apêndice nas Tabelas A.1 e A.2 e as replicatas com efluentes distintos estão, nas Tabelas A.3, A4, A5 e A6.

5.1.1 Níquel

A Figura 8 (A e B) são apresentados os processos de tratamentos de efluentes com mesma a amostra na avaliação da remoção de Níquel com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).



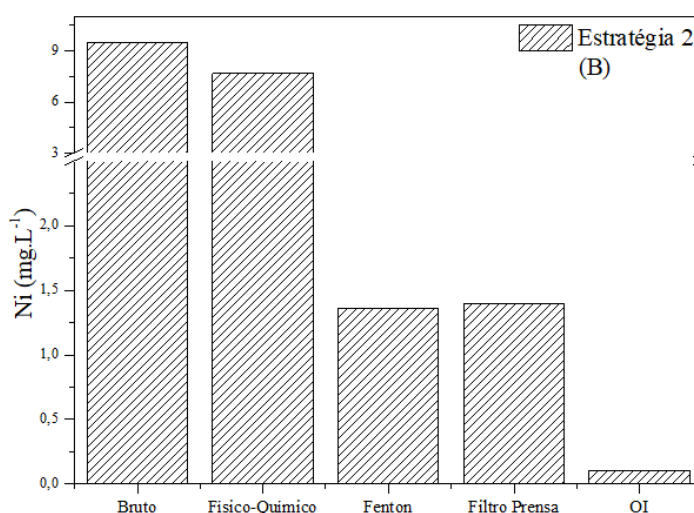


Figura 8. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Níquel com estratégia (1), figura (A) e estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente com a presença do íon Níquel, apresentou uma remoção por coagulação/floculação nos processos físico-químico de 19,13%, em relação ao efluente bruto. O processo de oxidação avançada (Fenton) colaborou com a redução do íon, devido às características de variação de pH a 3, em que ocorre a dissociação de complexos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$, liberando o íon em solução e o cianeto residual livre oxidado (CRIS, 2002). Após, ocorre a adição de hidróxido até o pH 10 e a coagulação/floculação em pH 8,5, auxiliando na remoção do íon de 82,35% em comparação ao físico-químico. O filtro prensa ocorre para a remoção de sólidos maiores do que 30 μm , assim, partículas ou colóides menores podem atravessar a lona do filtro. Nessa avaliação, não houve mudança em comparação à oxidação avançada para o parâmetro em questão. Comparando a contribuição do trocador iônico em relação ao filtro prensa, houve uma redução de 50,32% do íon.

O processo de tratamento se mostrou satisfatório na de remoção de Ni total, acrescentando o uso de osmose inversa para adequação da legislação, a seletividade da membrana na remoção é de 92,50%, com uma concentração final de 0,052 mg.L^{-1} de Ni Total na estratégia (1), quando comparado ao trocador iônico.

Para a estratégia 2, com mesmo efluente, foi obtida uma redução de 92,55% e uma concentração final de 0,104 mg.L^{-1} de Ni Total, comparado à filtração simples, de remoção do íon. As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.1. A seletividade está associada à afinidade entre as diferentes espécies presentes em solução e o material da membrana, pois o transporte ocorre por difusão ou exclusão química. Essa rejeição está

associada à interação entre as moléculas orgânicas e a formação de pares de íons em solução, resultando na alteração do tamanho das camadas de hidratação e sua complexação, o raio de hidratação do níquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ é de 2,055 Å, maior que o diâmetro dos poros da membrana (KRISTIANSSON et al., 2003). Os compostos com carga elétrica são rejeitados mais eficientemente, quando comparados a compostos neutros. Resultados de acordo com estudos Shneider (2001), comprovaram que, durante sua operação, a rejeição está associada à deposição do material na superfície ou no interior da membrana, e ainda à degradação química ou compactação do material polimérico da membrana.

Resultados semelhantes, usando osmose inversa com poliamida, foram mencionados em 99,7% por Ipek (2005); em 99,5% por Mohsem-Nia et al. (2007); em 98% por Aljendeel et al. (2011); em 95,7% por Ngo et al. (2017) e em 93% por Zhao et al. (2016), com soluções sintéticas, contendo sais de níquel e, completamente removido por Petrinic et al (2015). Esse estudo demonstra a proximidade entre os resultados encontrados pelos autores com o presente estudo proposto com um efluente real.

A estratégia (1) apresentou os resultados na remoção de níquel total, sendo adequados para o cumprimento da legislação do estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA 355/17), o qual fixa padrões de lançamentos para níquel total de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o PSM foi de 0,052; $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de níquel, sendo 94,8% na primeira avaliação mais eficiente que o padrão de lançamentos fixado pelo órgão ambiental estadual.

5.1.2 Cobre

A Figura 9 (A e B) apresenta os processos de tratamentos de efluentes com mesma amostra na avaliação da remoção de Cobre com estratégia (1), Figura (A) e a estratégia (2), Figura (B).

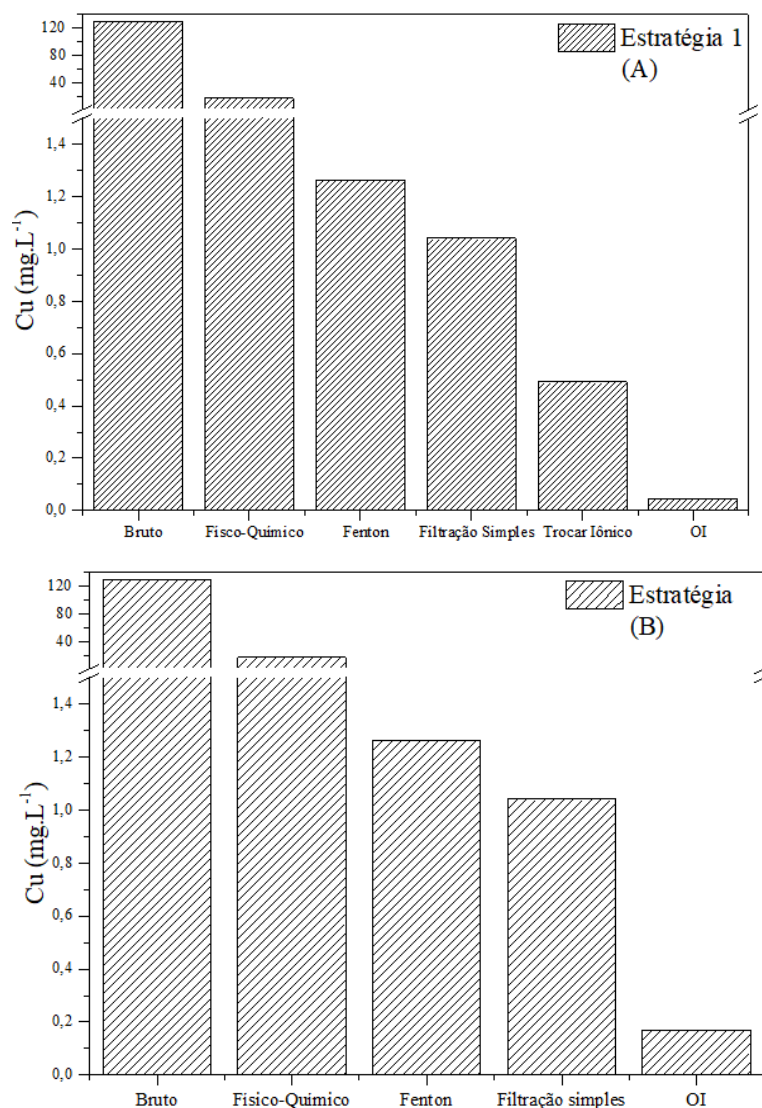


Figura 9. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Cobre com estratégia (1), figura (A) e estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente com a presença de Cobre descreve uma remoção por coagulação/floculação nos processos físico-químicos de 86,28% em relação ao efluente bruto. O processo de oxidação avançada (Fenton) colabora com a redução do íon devido às características de variação de pH a 3, à qual ocorre a dissociação de complexos $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-2}$, liberando o íon em solução e o cianeto residual livre oxidado (CRIS, 2002). Após, ocorre a

adição de hidróxido até o pH 10 e a coagulação/floculação em pH 8,5, auxiliando na remoção do íon, ocorrendo de 92,88% quando comparado ao físico-químico. A filtração simples ocorre para a remoção de sólidos superiores a 30 μm , assim, partículas ou colóides, representando uma remoção de 10,44% em relação à oxidação avançada para o parâmetro em questão. Comparando a contribuição do trocador iônico em relação ao filtro prensa, houve uma redução de 65,12% do íon.

O PSM se mostrou adequado na capacidade de remoção de Cobre total, ficando evidenciando a seletividade da membrana na remoção de 90,42%, com uma concentração final de $0,047 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu Total, na estratégia (1), comparada ao trocador iônico, e, 71,02%, com uma concentração final de $0,171 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu Total, na estratégia (2), comparado à filtração simples. Essa rejeição está associada à interação entre as moléculas orgânicas e a formação de pares de íons em solução, resultando na alteração do tamanho das camadas de hidratação e sua complexação, o raio de hidratação do cobre $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ é de $4,24 \text{ \AA}$, maior que o diâmetro dos poros da membrana (PERSSON et al., 2002). As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.2. As avaliações realizadas com soluções sintéticas, utilizando membranas de osmose inversa de poliamida, obtiveram 96,7% por Aljendeel et al. (2011); 99,5 por Cui et al., (2014); 97% por Qdais et al (2003); 98% por Ngo et al. (2017); 98,9% por Vital et al. (2018) e 94% por You et al. (2017).

A legislação do estado Rio Grande do Sul (CONSEMA 355/17) define padrões de lançamentos para cobre total de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o PSM (1) atingiu $0,047 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cobre total, sendo 90,6% mais eficiente que o padrão de lançamento.

5.1.3 Zinco

Na Figura 10 (A e B) são apresentados os processos de tratamentos de efluentes com mesma amostra na avaliação da remoção de zinco com estratégia (1), Figura (A) e a estratégia (2), Figura (B).

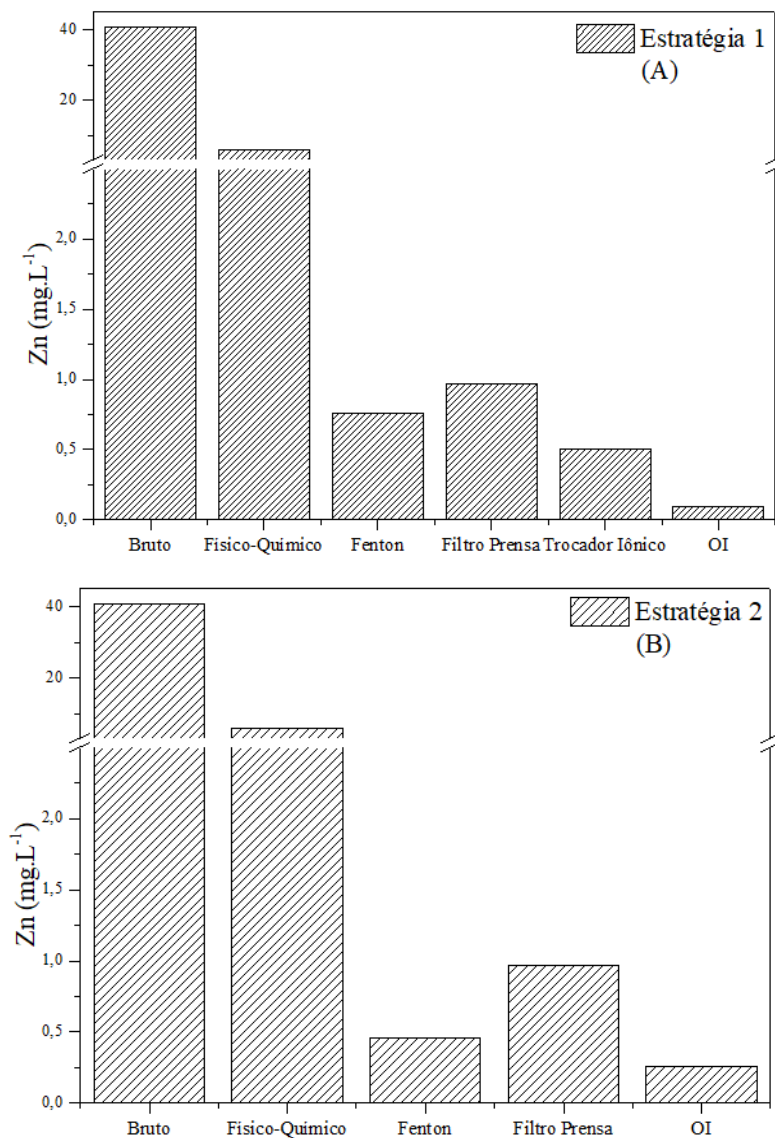


Figura 10. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Zinco com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente com a presença do íon zinco, descreve uma remoção por coagulação/floculação nos processos físico-químicos de 85,39%, em relação ao efluente bruto. O processo de oxidação avançada (Fenton), colabora com a redução do íon devido às características de variação de pH a 3, ocorre a dissociação de complexos

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-2}$, liberando o íon em solução e o cianeto residual livre oxidado (CRIS, 2002). Após, ocorre a adição de hidróxido até o pH 10 e a coagulação/floculação em pH 8,5, auxiliando na remoção do íon, ocorrendo de 87,22% em comparação ao físico-químico. A filtração simples ocorre para a remoção de sólidos superiores a 30 micrômetros, assim partículas ou colóides menores podem atravessar a lona do filtro colaborando com um acréscimo de 28,06%. Nessa avaliação houve mudança significativa em comparação à oxidação avançada para o parâmetro em questão. Comparando a contribuição do trocador iônico em relação ao filtro prensa, houve uma redução de 47,63% do íon.

O PSM se mostrou adequado na capacidade de remoção de zinco total, ficando evidenciada a seletividade da membrana na remoção de 81,42% com uma concentração final de $0,094 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn Total na estratégia (1), comparada ao trocador iônico. Essa rejeição está associada à interação entre as moléculas orgânicas e a formação de pares de íons em solução, resultando na alteração do tamanho das camadas de hidratação e sua complexação, o raio de hidratação do níquel $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ é de $2,08 \text{ \AA}$, maior que o diâmetro dos poros da membrana (IKEDA et al., 2007). Para a estratégia, a remoção foi de 72,63% com uma concentração final de $0,266 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ZnTotal, comparado à filtração simples, quando soluções sintéticas realizadas por Aljendeel et al. (2011), 98,2%; 99,5% por Vital et al. (2018) e You et al. (2017), 94%, usando membrana de OI com poliamida. As replicatas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.3.

O resultado na remoção de zinco total foi satisfatório para com o cumprimento da legislação com adição da estratégia 1, em que o padrão de lançamentos para zinco total é de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o PSM foi de $0,28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de zinco, sendo 86% mais eficiente que o padrão de lançamento na primeira amostra da estratégia.

5.1.4 Fósforo

Na Figura 11 (A e B) são apresentados os processos de tratamentos de efluentes com a mesma amostra na avaliação da remoção de fósforo com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

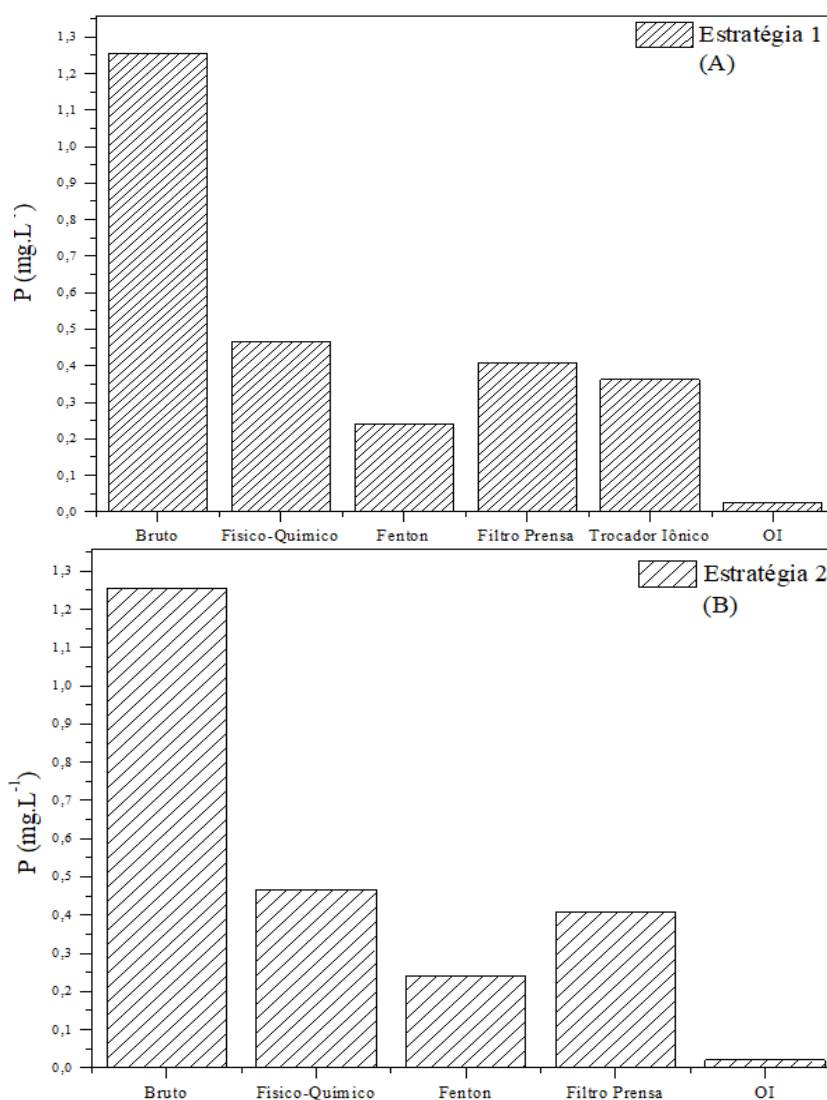


Figura 11. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de Fósforo com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente com a presença de fósforo descreve uma remoção por coagulação/floculação com o auxílio da cal virgem, precipitando em fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nos processos físico-químicos, acentuada com 62,10%, quando comparada ao efluente bruto. O processo de oxidação avançada (Fenton) colabora com 49,36%, com a precipitação do fósforo residual com o residual do sulfato de ferro II, resultando em fosfato

férico (FePO_4), e com o auxílio do coagulante, a base de alumínio resultando em fosfato de alumínio (AlPO_4), na neutralização e coagulação/floculação da oxidação avançada (METCALF et al., 2007). Foi constatado um acréscimo de 50,20% do teor de fósforo por apresentar pequenas camadas de biofilme e colídes nas lonas do filtro prensa em relação à oxidação avançada e mais 12,43% de acréscimo em relação ao trocador iônico ao filtro prensa.

O processo de tratamento se mostrou satisfatório na capacidade de remoção de P total, acrescentando o uso de osmose inversa para adequação da legislação, ficando evidente a seletividade da membrana densa na remoção de 93,85%, com uma concentração final de $0,025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P total na estratégia (1) e uma remoção de 94,47% na concentração final, com $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de P total na estratégia (2), demonstrando que ambas estratégias foram eficientes. As replicatas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.4.

Os resultados apresentados no presente estudo, com efluente real, demonstram uma capacidade elevada para remoção de fósforo total, com resultado semelhante ao estudo realizado por Petrinic et al. (2015), no qual obtiveram remoção de 91,30% com osmose usando membrana de poliamida e You et al. (2017), removeram 94% do íon de solução sintética.

Os resultados na remoção de fósforo total, foram aceitáveis com ambas estratégias (1 e 2) cumprindo com a legislação do estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA 355/17), que fixa padrões de lançamentos para fósforo total em $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o PSM foi de $0,025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fósforo, sendo 99,16% mais eficiente que o padrão de lançamentos fixado na primeira estratégia. Com a adição da estratégia 2 e concentração final de $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo mais eficiente, 99,33% em relação aos valores máximos de lançamento.

5.1.5 Demanda química de oxigênio

A Figura 12 (A e B) são apresentam os processos de tratamentos de efluentes com amostras distintas na avaliação da remoção de DQO com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

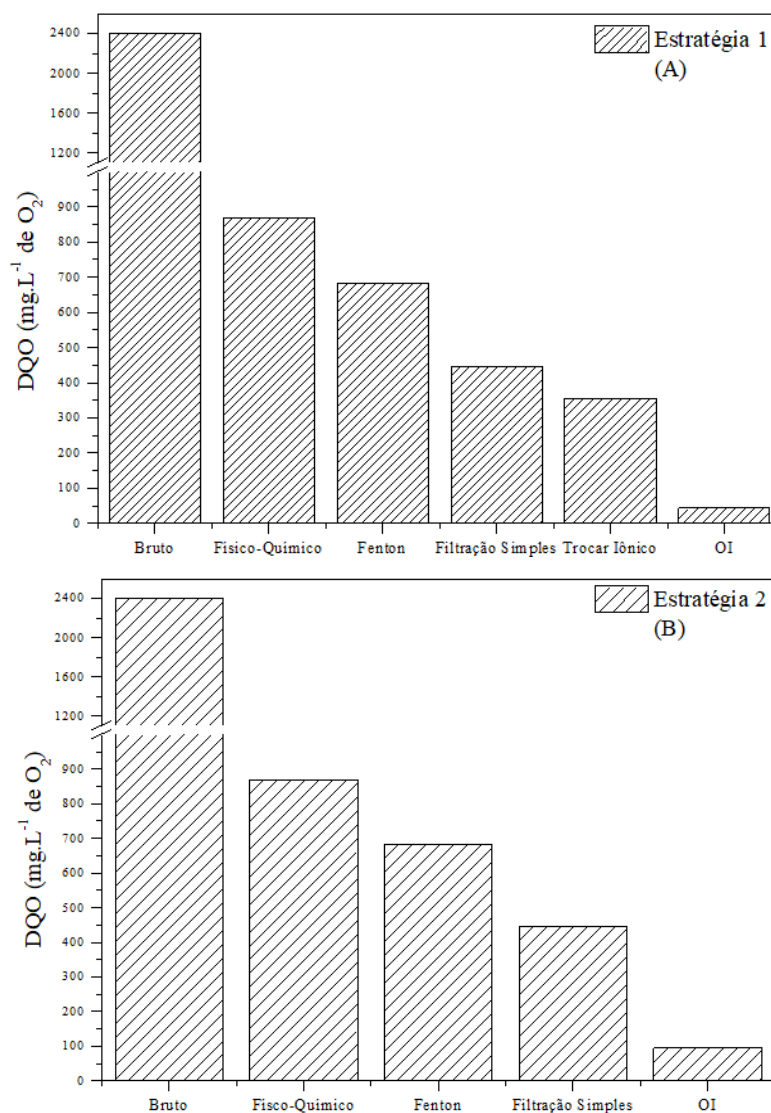


Figura 12. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de DQO com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente, com a presença de carga orgânica oxidável, descreve uma remoção por coagulação/floculação nos processos físico-químicos com uma remoção de 63,76% em relação ao efluente bruto. O processo de oxidação avançada (Fenton) colabora com a oxidação da carga orgânica em 21,51% em relação à comparação

físico-química. A filtração simples apresentou uma redução de 34,45% em relação ao processo de oxidação avançada por reter coloides de carga orgânica. A remoção do trocador iônico se deve ao uso preliminar de carvão ativado que pode ter contribuído com uma redução de 20,58% quando comparado à filtração simples.

O PSM se mostrou satisfatório para ambas as estratégias propostas (1 e 2), para a remoção de Demanda Química de Oxigênio com uma remoção de 87,60%, com concentração final de $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 na mostra da estratégia (1), comparado ao trocador iônico. Na avaliação da estratégia (2), foi obtida uma remoção de 85,92%, com uma concentração final de $96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , comparado ao filtro prensa, como pode ser observado na Figura 12 (A e B). Os resultados obtidos revelaram um efluente com uma qualidade ambiental melhor com o uso do trocador iônico, demonstraram uma capacidade elevada para remoção. Estudos realizados por Feini et al. (2008), obtiveram 78,9% e Petrinic et al. (2015), obtiveram remoção completa de DQO em águas residuais, usando osmose inversa com membrana de poliamida. As replicatas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.5.

Os resultados na remoção para DQO foram satisfatórios para o cumprimento da legislação que estabelece uma vazão máxima de $100 \text{ m}^3/\text{dia}$, uma carga de DQO máxima de $330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , o PSM foi de $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , sendo 86,66% mais eficiente que o padrão de lançamentos na primeira avaliação da estratégia 1. Para a estratégia 2, na primeira avaliação foi obtida uma remoção de 70,90% com $96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 .

5.1.6 Nitrogênio amoniacal

A Figura 13 (A e B) são apresentados os processos de tratamentos de efluentes com a mesma amostra na avaliação da remoção de Nitrogênio amoniacal com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

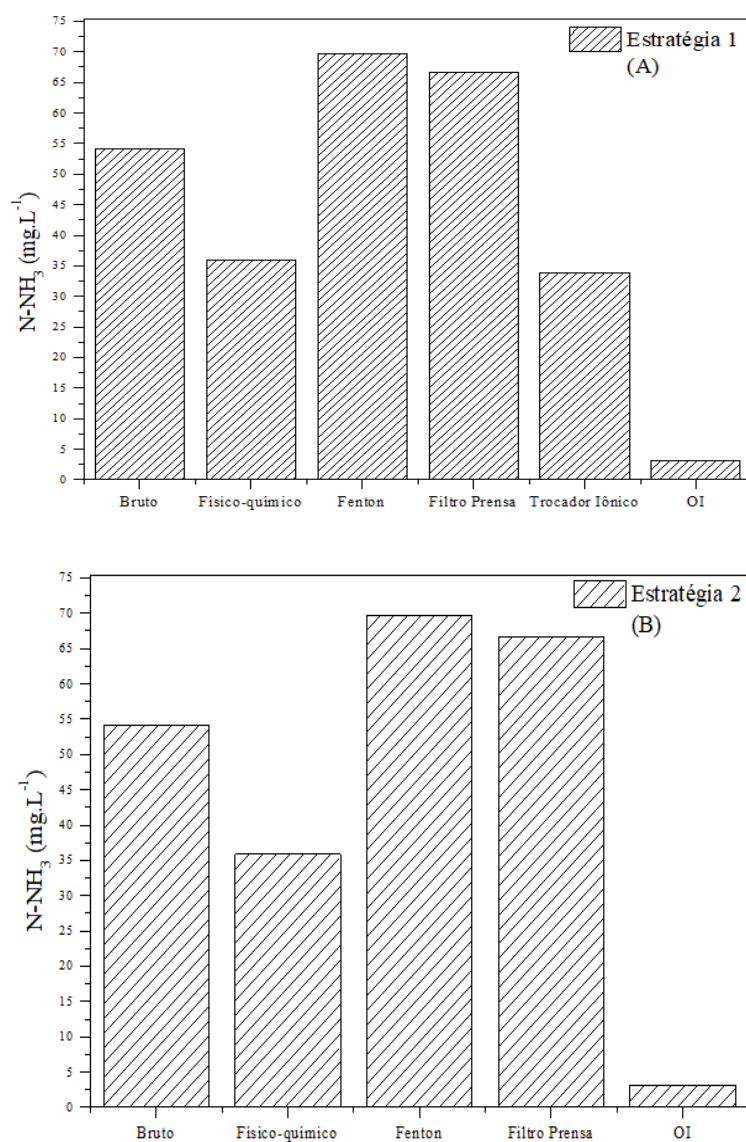
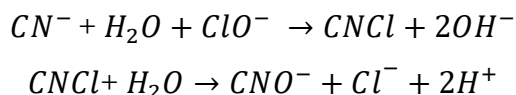


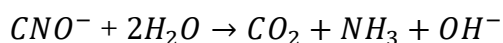
Figura 13. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de NH_3-N com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

O processo de tratamento do efluente, com a presença de nitrogênio amoniacal, descreve uma remoção por coagulação/floculação nos processos físico-químicos com uma remoção de 33,64%, em relação ao efluente bruto.

Os efluentes galvânicos, por sua maioria, apresentam alta concentração de cianeto no efluente bruto. O aumento do nitrogênio amoniacal pode ser atribuído à oxidação do cianeto do efluente alcalino em cianato, como complexos, de acordo com equações químicas a seguir (GONÇALVES, 2004):



Na sequência do processo de tratamento, oxidação avançada, que ocorre em pH 3, houve a hidrólise ácida, demonstrando o acréscimo de nitrogênio amoniacal presente no efluente, ocasionando um acréscimo de 94,50% de nitrogênio amoniacal no meio.



O filtro prensa apresentou uma variação significativa, pois a amônia livre é passível de volatilização em relação ao pH superior em comparação ao da neutralidade em 8,3 (VIVAN et al., 2010). Em relação ao filtro prensa, não foi obtida mudança significativa para o parâmetro. Para o trocador iônico, houve uma redução de 49,15%, atribuída às boas condições do carvão ativado.

O PSM se mostrou adequado na remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$, usando a osmose inversa, com remoção de 90,65%, com uma concentração final de $3,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{NH}_3\text{-N}$ na estratégia (1), quando comparado ao trocador iônico. Para a estratégia (2), foi obtida uma remoção de 95,35%, com uma concentração de $3,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{NH}_3\text{-N}$, quando comparado ao filtro prensa. As duas estratégias foram eficientes na remoção desse composto

Os resultados foram suficientes na remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$, sendo eficiente ao cumprimento da legislação que fixa padrões de lançamentos para nitrogênio amoniacal de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e o PSM foi de $3,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal, sendo 84,15% mais eficiente que padrão de lançamento nas estratégias 1 e 84,45% mais eficiente que padrão de lançamento para estratégia 2 com o PSM de $3,11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal. As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.6.

5.1.7 Sólidos suspensos totais

Na Figura 14 (A e B) apresentam os processos de tratamentos de efluentes com a mesma amostra na avaliação da remoção de SST com estratégia (1), Figura (A) e a estratégia (2), Figura (B).

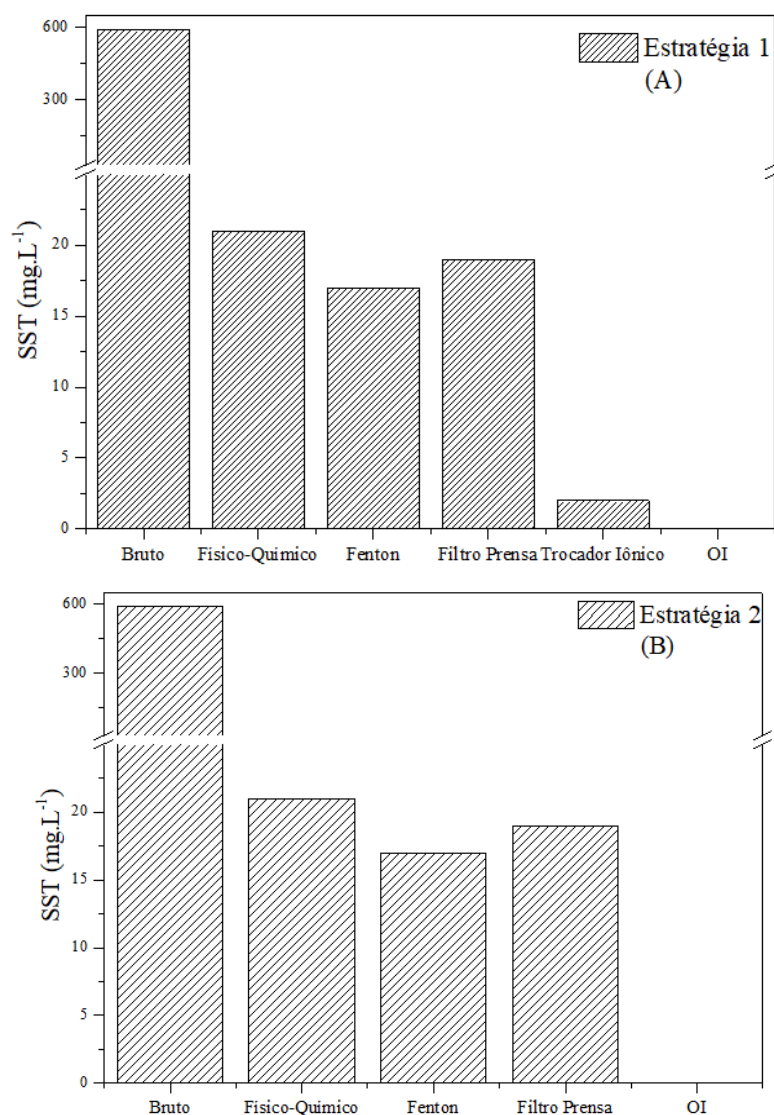


Figura 14. (A e B) representam o processo de tratamentos de efluentes com a mesma amostra para a avaliação da remoção de SST com estratégia (1), figura (A) e a estratégia (2), figura (B).

O tratamento físico-químico apresentou uma relevante remoção de SST com 96,44% em relação ao efluente bruto e o processo de oxidação avançada representar na coagulação/floculação no pH adequado, resultando em arraste de sólidos nas demais etapas.

Resultados semelhantes por Petrinic et al. (2015). As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.7.

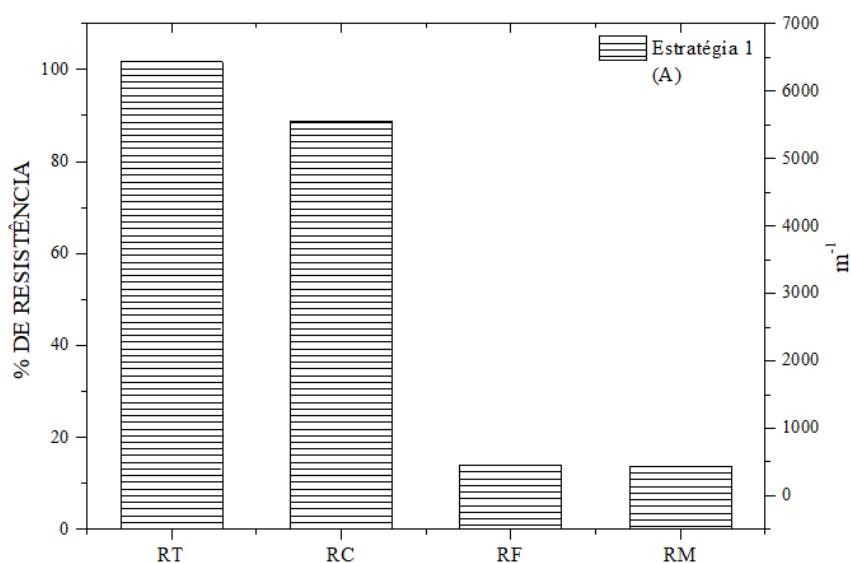
Os resultados na remoção para SST foram adequados para o cumprimento da legislação que estabelece para uma vazão máxima de 100 m³/dia um valor máximo de 140 mg·L⁻¹, sendo o PSM obteve 100% de remoção em ambas estratégias aplicadas.

5.2 ESTUDO DAS RESISTÊNCIAS DA MEMBRANA DE OI PARA AS ESTRATÉGIAS (1 E 2)

Os resultados obtidos das resistências podem ser evidenciados na Figura 15 (A e B), mostrando diferentes resistências envolvidas no processo de filtração por osmose inversa, anteriormente submetido ao trocador iônico (estratégia 1) e outra avaliação com a estratégia 2, (filtro prensa com 30 micrômetros de poro das lonas).

A redução do fluxo de permeado, com pressão transmembrana de 6 bar, está relacionado principalmente à resistência da polarização por concentração, representando 86,19% da resistência total com a estratégia (1).

Para a estratégia 2, a redução do fluxo do permeado com pressão transmembrana de 6 bar, está relacionado principalmente à resistência do *fouling*, representando 36,56% da resistência total. Estudos realizados com nanofiltração obtiveram de 40% de resistência por polarização em efluente de mineração de ouro (ANDRADE et al., 2017).



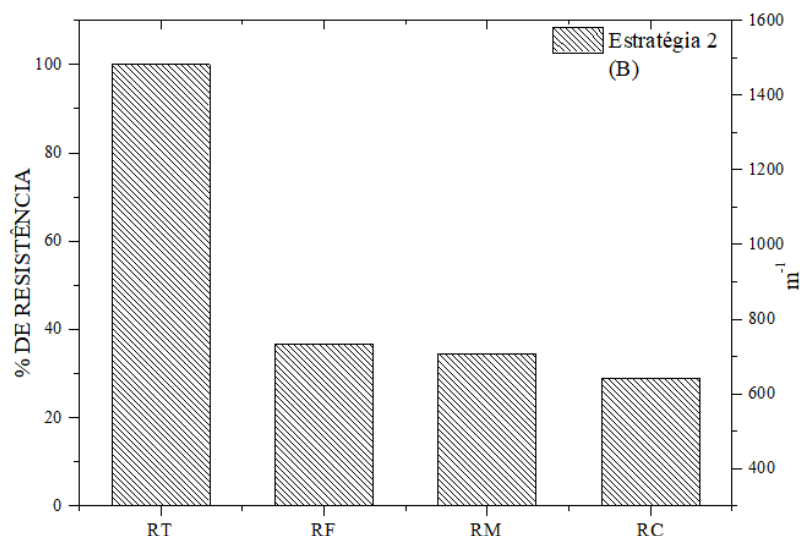


Figura 15. (A e B) Resistências envolvidas no processo da OI para a mesma amostra para estratégia 1 e 2.

O aumento da resistência por polarização está relacionado à quantidade de soluto próximo à superfície da membrana, devido ao acréscimo de pressão, gerando dificuldade na transferência de massa através da membrana, resultando na difusão das espécies acumuladas no incremento da camada polarizada por concentração, causando a redução do fluxo, pois, quando há polarização por concentração severa, aumenta a tendência ao *fouling*, o que está relacionado à quantidade de soluto próximo à superfície da membrana, devido ao acréscimo de pressão, gerando dificuldade na transferência de massa através da membrana, resultando em difusão das espécies, causando a redução do fluxo. Dessa forma, os modelos de resistência de ambas as estratégias apresentam as mesmas características das avaliações realizadas anteriormente, demonstrando o mesmo comportamento da membrana quanto às resistências. As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.8.

O mecanismo de *fouling* ocorreu no processo de OI, no qual o fluxo de permeado em função do tempo segue o modelo de Hermia. (HERMIA et al., 1982). Este modelo apresentado na Tabela 4, representa o ajuste dos dados experimentais com maior ocorrência por bloqueio total e por bloqueio padrão. O modelo de resistências da Figura 16 (A e B) para a estratégia 1, demonstram a camada de torta e o bloqueio intermediário de acordo com as equações 9 e 10. A Figura 16 (C e D) demonstra o bloqueio total e o bloqueio padrão de acordo com as equações 11 e 12. As replicatas com amostras diferentes estão no apêndice Figuras A.9 e A.10 e as Tabelas A.7 e A.8.

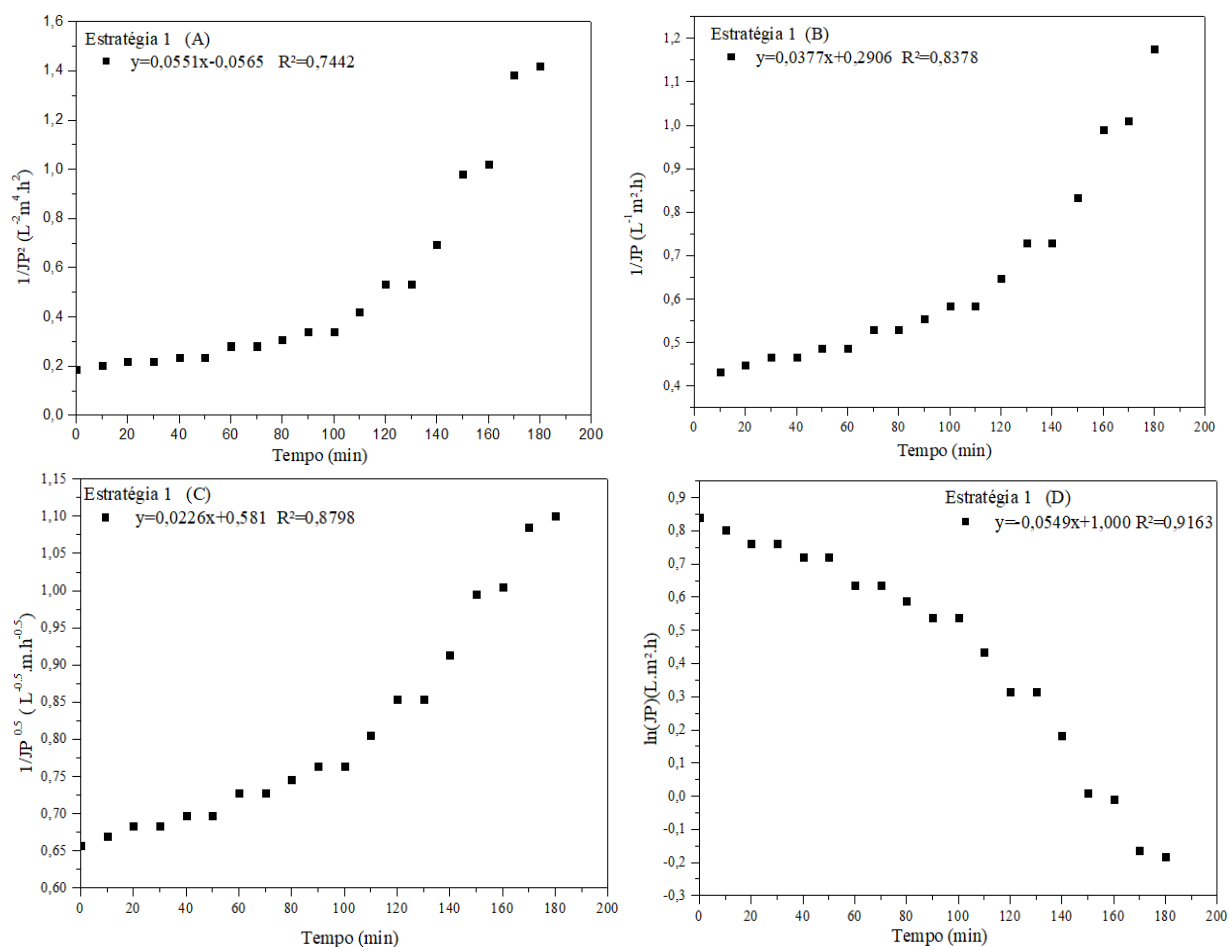


Figura 16. Modelos de bloqueio para a estratégia 1.

Tabela 4. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia para a amostra com mesmo efluente para a estratégia 1.

Camada de Torta (R^2)	Bloqueio Intermediário (R^2)	Bloqueio Padrão (R^2)	Bloqueio Total (R^2)
Figura 16 (A)	Figura 16 (B)	Figura 16 (C)	Figura 16 (D)
0,8378	0,7442	0,8798	0,9163

Os dados experimentais permitem distinguir a minimização do fluxo de permeado que é controlado pelo bloqueio total, indicado na curva $\ln |J| \times t$ e o bloqueio padrão. No entanto, os ajustes dos dados experimentais aos modelos de bloqueio intermediário, indicam a ocorrência de combinação de mecanismos. Os modelos de bloqueio apresentados na Tabela 5 e as resistências e a Figura 17 (A e B) para a estratégia 2, demonstram a camada de torta e o bloqueio intermediário de acordo com as equações 9 e 10. A figura 17 (C e D) representa o bloqueio total e o bloqueio padrão de acordo com as equações 11 e 12. As replicadas com amostras diferentes estão no apêndice Figuras A.14 e A.15 e a Tabelas A.9 e A.10.

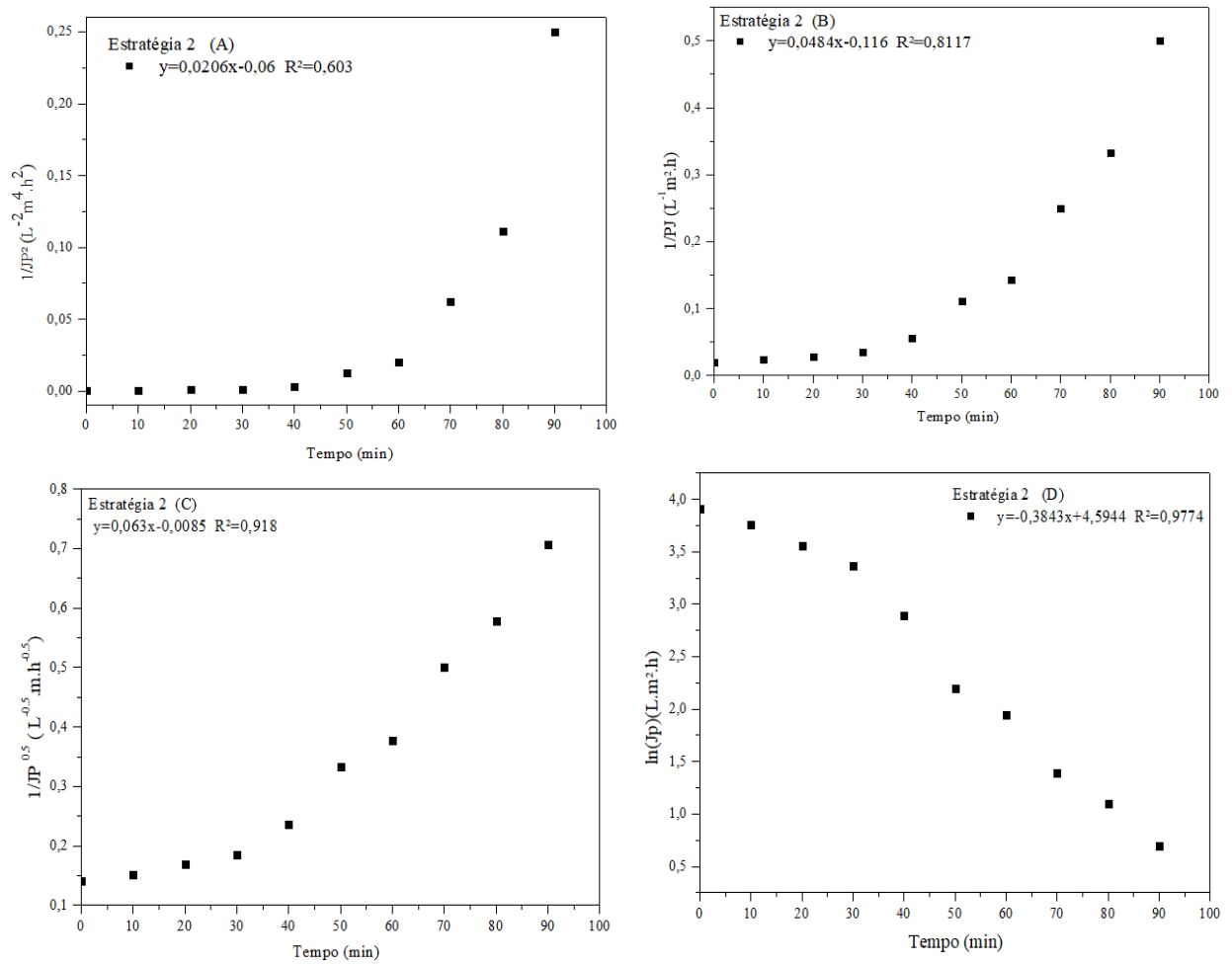


Figura 17. Modelos de bloqueio para a estratégia 2.

Tabela 5. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia amostra com mesmo efluente para a estratégia 2.

Camada de Torta (R^2)	Bloqueio Intermediário (R^2)	Bloqueio Padrão (R^2)	Bloqueio Total (R^2)
Figura 17 (A)	Figura 17 (B)	Figura 17 (C)	Figura 17 (D)
0,8117	0,603	0,918	0,9774

Os dados experimentais permitem distinguir a minimização do fluxo de permeado que é controlado pelo bloqueio total, indicado na curva $\ln |J| \times t$ e o bloqueio padrão. No entanto, os ajustes dos dados experimentais aos modelos de bloqueio intermediário, indicam a ocorrência de combinação de mecanismos. Desta forma pode-se concluir que independente das estratégias adotadas, os modelos bloqueios são iguais.

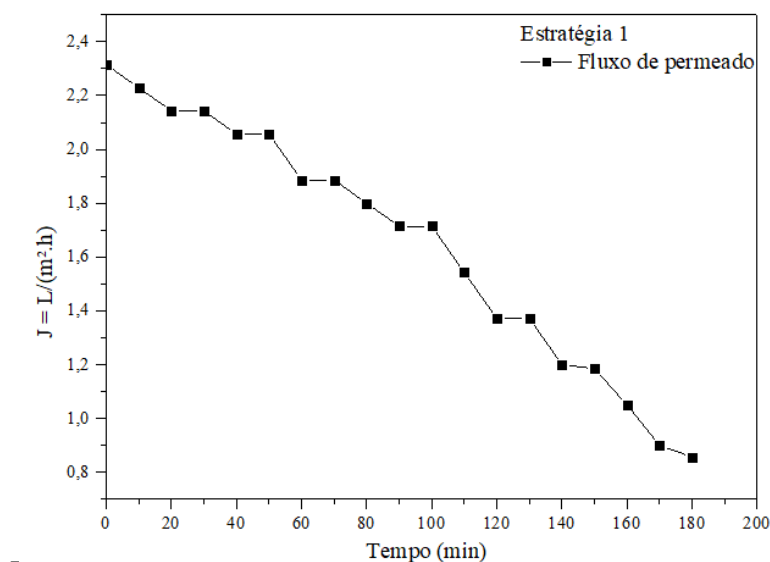
5.3 LIMPEZA QUÍMICA E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA PARA AS ESTRATÉGIAS 1 E 2.

Pela análise do comportamento da redução do fluxo permeado, na Figura 18 (estratégia 1 e estratégia 2), em pressão constante de 6 bar, foi observada a tendência ao declínio do fluxo, ao longo de 180 minutos de operação, representando uma redução de 63,26%. Conforme o apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Representação dos fluxos de limpeza de ambas estratégias.

Controle	Estratégia 1	Estratégia 2
Fluxo ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,85	0,51
Vazão ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)	0,067	0,05
Velocidade ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$1,9\times 10^{-5}$	$1,43\times 10^{-5}$
Reynolds	45,73	34,29

Para a estratégia 2, foi observada a redução de 94,04% do fluxo de permeado ao longo de 90 minutos. As replicatas com amostras diferentes são apresentadas no apêndice Figuras A.11 e A.16.



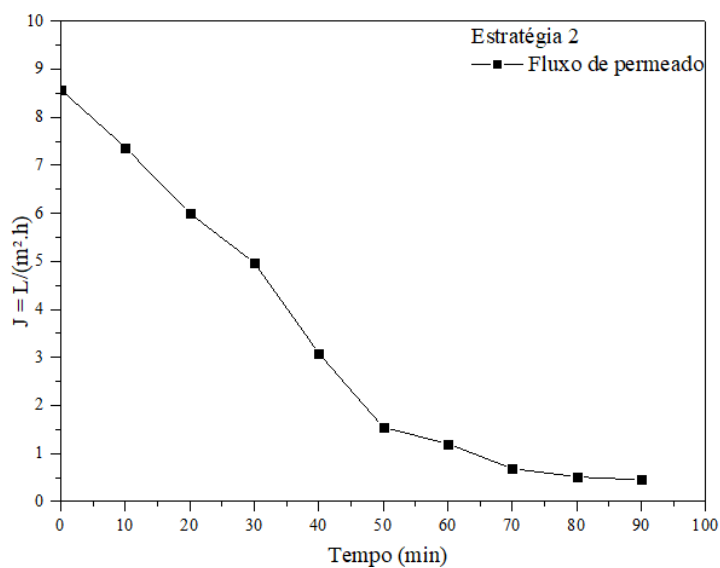


Figura 18. Fluxo de permeado para a estratégia 1 e 2 para o mesmo efluente.

Os resultados encontrados com o mesmo efluente, usando estratégias diferentes, demonstram que a estratégia 1 apresenta melhores condições de ser implantada, devido ao maior tempo de operação, porém, com fluxo menor, mas em contra partida, isso pode representar uma maior vida útil da membrana por apresentar menores intervalos de paradas para limpeza química e, conseqüentemente, maior tempo de operação do equipamento.

Os resultados da limpeza química e a permeabilidade podem ser evidenciados na Figura 19, a qual demonstra o fluxo de permeado de água destilada, do efluente real e a recuperação da membrana em função da pressão transmembrana para ambas avaliações da estratégia (1 e 2). Estas representados fluxos de permeados para as estratégias 1 e 2 com o mesmo efluente na Figura 19.

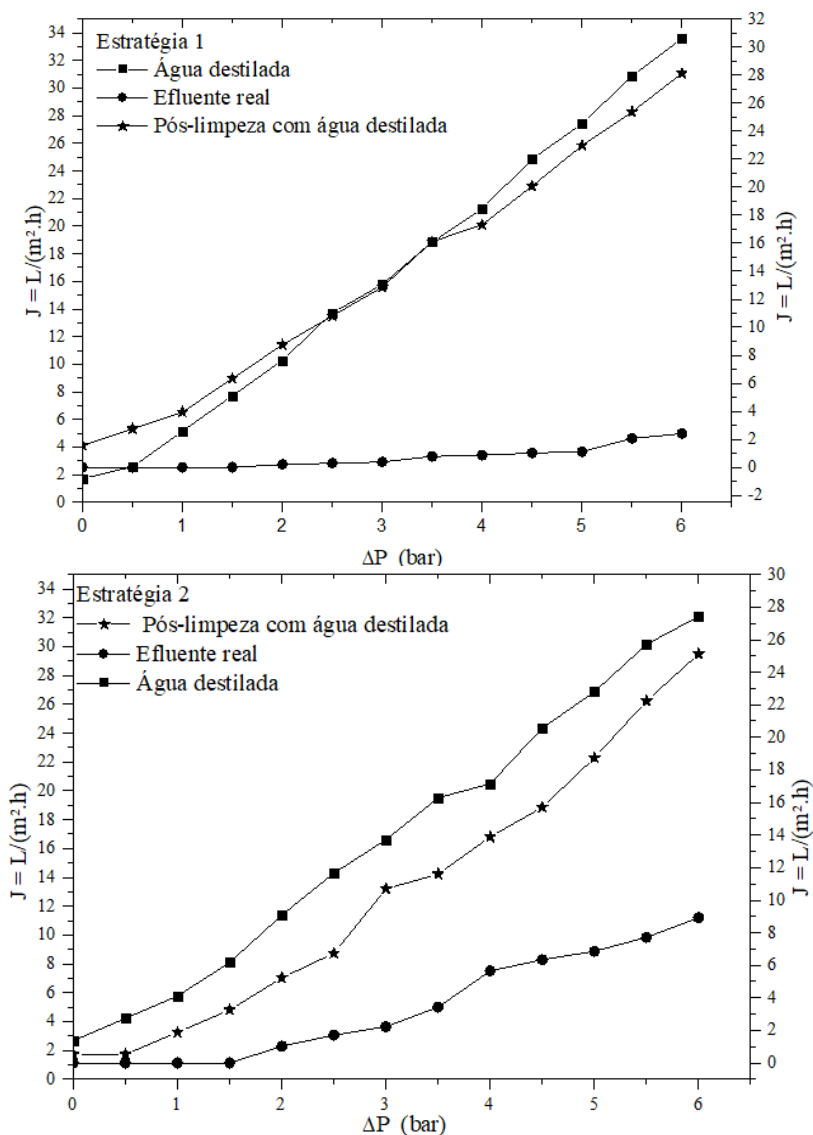


Figura 19. (A e B) Representação dos fluxos de permeados para a estratégia 1 e 2 com o mesmo efluente.

O comportamento do fluxo de permeado se mostrou linear com o uso de água destilada, estimativas dos parâmetros das retas foram obtidas por regressão linear a partir da média dos pontos medidos durante os ensaios. O fluxo do permeado se mostrou linear para o efluente real na condição de 6 bar, que representa uma redução de fluxo de aproximadamente 93,12%, e 71,75%, evidenciando que existem interações entre a solução e a membrana, com o aumento da concentração da solução, resultando no aumento da viscosidade, implicando diretamente nas resistências por polarização, concentração e resistência ao *fouling*. Conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Representação dos fluxos com água destilada, após a limpeza e com o efluente real.

Etapas	Controle	Estratégia 1	Estratégia 2
Água destilada	Fluxo ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	33,6	29,49
	Vazão ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)	3,23	3,05
	Velocidade ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$9,24\times 10^{-4}$	$8,71\times 10^{-4}$
	Reynolds	2218,03	2092,26
Efluente real	Fluxo ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	2,31	8,91
	Vazão ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)	0,233	0,867
	Velocidade ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$6,67\times 10^{-5}$	$2,48\times 10^{-4}$
	Reynolds	160,60	594,52
Pós-Limpeza	Fluxo ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	28,11	27,42
	Vazão ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$)	2,73	2,66
	Velocidade ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	$7,81\times 10^{-4}$	$7,62\times 10^{-4}$
	Reynolds	1875,03	1829,30

Após a limpeza química, o fluxo de permeado foi restaurado para 83,66% mantendo-se no fluxo laminar para a primeira estratégia. A segunda estratégia do fluxo de permeado foi de 92,98%, mantendo-se no fluxo de transição, em que foi observada a não capacidade de recuperação de fluxo e evidenciando assim a ocorrência de *fouling* irreversível, não obtendo sua capacidade de filtração máxima restaurada. Estudos realizados em escala de bancada com nanofiltração e osmose inversa de poliamida com efluentes têxteis, obtiveram um fluxo inicial de $51 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e, após 800 minutos de operação $7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Após o sistema de limpeza química, foi observado 75% da capacidade de recuperação da filtração (KURT et al., 2012). As replicatas com amostras diferentes estão no apêndice Figura A.12 e A.17 Avaliações realizadas em escala piloto, com efluente de mineração de ouro, utilizando nanofiltração, obtiveram uma redução de 80% e uma recuperação de 70% do fluxo inicial (ANDRADE et al., 2017).

Desse modo, fica evidenciada a importância da permanência do trocador catiônico para segurar a qualidade ambiental, maior tempo de operação e menor custo de operação.

5.4 DIMENSIONAMENTO DE UMA PLANTA DE OSMOSE INVERSA.

O tratamento de água geralmente requer uma tecnologia para alcançar a qualidade desejada para uma aplicação específica. As ferramentas individuais de design de tecnologia de tratamento de água tornam difícil otimizar sistemas com múltiplas tecnologias para produzir água de forma confiável. O software Rosa 9.1 da empresa DOW Co., fabricantes de membranas, disponibiliza essa ferramenta, gratuitamente. Desse modo, inserindo os dados no software conforme a necessidade da central de tratamento de efluentes, que é de $10 \text{ m}^3/\text{hora}$,

com as características solicitadas pelo programa, foi obtida a melhor configuração com 3 módulos com 8 elementos cada, foram obtidas as seguintes representações, como demonstrado na Figura 20.

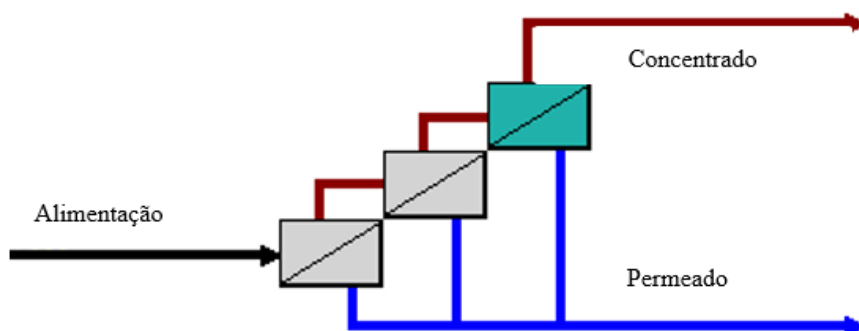


Figura 20. Sistema proposto de osmose inversa para central de tratamento de efluentes. Adaptado de DOWCo. (2012).

O software apresentou as configurações necessárias para a central de tratamento de efluentes galvânicos, representados na Tabela 8.

Tabela 8. Necessidade para uma vazão de 10m³/h apresentada pelo Rosa 9.1.

Dados do projeto	Unidades
Fluxo de Alimentação	10,00 m ³ /h
Fluxo de água bruta ao sistema	10,00 m ³ /h
Pressão de alimentação	10,03 bar
Área Total Ativa	891,84 m ²
Classificação de água: RO Permeado	SDI <1
Fluxo de Permeado	8,50 m ³ /h
Rejeito	15,00%
Temperatura de alimentação	25,0° C
Alimentação TDS (sólidos dissolvidos totais)	10059,73 mg/l
Número de elementos	24
Fluxo de permeado	5,97 bar
Fluxo de concentrado	6,96 bar
Potência	3,48 kW
Energia específica	2,32 kWh/m ³

Na Tabela 9 são apresentando as necessidades de operação propostas pelo software, são demonstradas as características das etapas envolvidas na membrana de osmose inversa.

Tabela 9. Representação das características de pressões e fluxos de permeado por módulos de filtração propostas pelo software Rosa 9.1.

Características	Etapa		
	1	2	3
Nome dos elementos comerciais	SW30ULE-400i	SW30ULE-400i	SW30ULE-400i
Elementos	8	8	8
Fluxo de Alimentação (m ³ /h)	10,00	8,65	8,52
Pressão de Alimentação (bar)	9,68	6,86	4,26
Fluxo Permeado (m ³ /h)	8,65	8,52	8,50
Pressão de Concentrado (bar)	7,20	4,61	2,03
Fluxo de Concentrado (m ³ /h)	1,35	0,13	0,02
Permeado (sólidos dissolvidos totais) (mg/l)	199,32	1512,49	5178,96

A Tabela 10 representa as concentrações do efluente real médio com as características apresentadas abaixo.

Tabela 10. Efluente real médio de alimentação e suas remoções e concentrações em (mg.L⁻¹), pelo software Rosa 9.1

Elemento	Alimen- tação	Concentrado			Permeado			Total
		Estágio 01	Estágio 02	Estágio 03	Estágio 01	Estágio 02	Estágio 03	
NH ₄ ⁺ + NH ₃	40,43	56,04	56,54	56,56	8,09	24,37	46,97	9,99
K	242,00	277,40	280,42	280,59	15,00	84,18	201,60	23,32
Na	3251,00	3749,20	3800,46	3804,81	56,66	469,20	1696,08	112,49
Mg	8,00	9,24	9,39	9,40	0,02	0,2	1,27	0,05
Ca	73,00	84,36	85,65	85,80	0,18	1,79	11,59	0,45
Ba	1,00	1,16	1,17	1,18	0,00	0,02	0,16	0,01
CO ₃	12,75	14,97	15,18	15,20	0,01	1,70	8,76	0,05
HCO ₃	200,00	229,60	232,34	232,50	7,36	52,99	156,56	13,58
NO ₃	90,00	100,71	100,90	100,90	21,31	88,64	100,82	28,22
Cl	2634,00	3317,57	3359,19	3361,74	81,42	654,69	2128,66	156,31
F	5,00	5,75	5,82	5,83	0,17	1,30	3,95	0,31
SO ₄	3251,00	3755,90	3812,44	3818,62	13,68	137,93	827,07	34,24
CO ₂	0,79	0,97	0,99	0,99	0,54	0,20	0,51	0,37
TDS	9808,21	11597,37	11754,97	11768,57	199,32	1512,49	5178,96	374,45
pH	8,30	8,25	8,25	8,25	7,29	8,48	8,46	7,70

O software apontou problemas com CaSO₄, como principal causador de incrustação nas membranas, sendo necessárias medidas de abrandamento, antes da passagem do efluente pelos módulos. Dessa forma, faz-se necessário o uso de mais um cilindro de troca catiônica para o sistema de abrandamento, afim de aumentar o tempo de vida útil do equipamento.

5.5 ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA SIMPLIFICADA PARA INSTALAÇÃO E OPERAÇÃO DE PLANTA DE OSMOSE INVERSA EM CENTRAL DE TRATAMENTOS EFLUENTES GALVÂNICOS.

Entende-se por viabilidade econômica, uma maneira de avaliar investimentos por meio do processamento por coleta de informações para tomada de decisão. O investimento de uma empresa é realizado, visando um benefício econômico ou ambiental. As decisões de um investimento de capital envolvem avaliações que atendam as especificações técnicas aliadas a indicadores financeiros que auxiliam em processo decisório (ROSATO et al., 2012).

Os custos de viabilidade econômica envolvem custos de energia elétrica, investimentos iniciais de compra de equipamentos, manutenções periódicas (substituições de peças), insumos químicos, custos operacionais de rejeitos efluentes, lodo gerado e depreciação dos equipamentos que envolvem um sistema operacional da estação de tratamento de efluentes.

A Tabela 11 abaixo demonstra os custos operacionais e a análise financeira simplificada com o trocador iônico utilizado atualmente e custos de inserção do PSM. Os dados apresentados foram levantados através da análise interna (local do estudo e por meio de orçamentos de empresas do setor).

Tabela 11. Custos operacionais da situação atual e custos operacionais para a inserção da OI.

(continua)			
Custo (kW.h)	R\$ 0,80		
Custo rejeito de m ³ (osmose)	R\$ 30,00		
Custo de rejeito m ³ (Trocador Catiônico Fortemente Ácida) (CFA)	R\$ 100,00		
Custo de rejeito m ³ (Trocador Catiônico Fracamente Ácida) (Cfa)	R\$ 100,00		
Potência Bomba Trocador Iônico (kW)	3,7		
Potência Bomba O. Inversa (kW)	3,5		
Volume Tratado Anual (m ³)	10000		
	Trocador Catiônico Fortemente Ácida (CFA)	Cilindro Catiônico Fracamente Ácida (CfA)	Osmose Inversa
Substituição de Resinas/Membranas (Anos)	8	8	2
Troca do carvão ativado	Sim	Sim	Não

	(conclusão)		
Sistema de Abrandamento [(Resina Catiônica CfA)(Anti scaling)]	Não	Não	Sim
Reposição das Resinas Catiônicas (Anos)	8	8	0
Rejeito (m³/ano)	12	12	1500
Consumo Energético Anual (10m³/hora) [(kW.h)/ano]	3700	-	3500
Custo Equipamento (10 m³/h)/ 10 anos de uso	R\$ 180.000,00	R\$35.000,00	R\$200.000,00
Depreciação do Equipamento (ano)	R\$ 18.000,00	R\$ 3.500,00	R\$20.000,00
Custo de lodo (anual)	R\$ 1.200,00	R\$ 300,00	R\$ 3.360,00
Custo do Rejeito (efluente) anual	R\$ 1.200,00	R\$ 1.200,00	R\$45.000,00
Custo de Reposição (Resina Catiônica/Resina Catiônica/Membranas) Anual	R\$ 6.250,00	R\$ 4.375,00	R\$10.000,00
Custo Reposição Carvão Ativado (500 kg) Anual	R\$ 3.500,00	R\$ -	R\$ -
Custo Consumo Energético (Anual)	R\$ 2.960,00	R\$ -	R\$ 2.800,00
Custo Total (Anual)	R\$ 33.110,00	R\$ 9.375,00	R\$81.160,00
Custo Total - Osmose Inversa (Anual)			R\$90.535,00
Custo Tratamento (m³)	R\$ 3,31		R\$ 9,05

Os custos da instalação de um novo equipamento iria triplicar os custos atuais da central de tratamento de efluentes. Tendo em vista que os padrões de lançamento estão com níveis no limite da legislação, o novo equipamento traria segurança e o cumprimento da legislação sem ficar na eminência de autuações perante o órgão ambiental. Dessa forma, não se pode calcular a taxa de retorno desse investimento, neste momento, mas sim a qualidade ambiental que não é mensurável e, além disso, a não geração de multas que poderiam ser mais elevadas que os custos de implementação e operação desse novo equipamento.

6 CONCLUSÕES

Este estudo apresenta a avaliação da aplicação de PSM, como uma etapa complementar no tratamento de efluente real de uma central de tratamento de efluentes galvanicos.

A caracterização do efluente se mostra variável em relação às características físico-químicas que ocorrem nas águas de lavagens das empresas de galvanoplastia. Dentre as principais características, podem ser citadas a elevada carga orgânica, metálica e sólidos presentes nas amostras compostas.

A inserção de osmose inversa, comparando ambas estratégias com o mesmo efluente, foi avaliada após o trocador iônico na estratégia (1), que apresentou uma remoção de 92,5% de níquel, 90,42% para cobre, 81,42% de zinco, 93,85% de fósforo, 87,60% para DQO, 90,65% de $\text{NH}_3 - \text{N}$ e 100% para SST, demonstrando a eficiência e a seletividade da membrana. Com a inserção da membrana OI, após a filtração simples na estratégia (2), apresentou uma remoção de 92,55% de níquel, 71,02% para cobre, 72,63% de zinco, 94,47% de fósforo, 85,92% para DQO, 95,35% de $\text{NH}_3 - \text{N}$ e 100% para SST.

É observada uma grande diferença entre os fluxos de permeado obtidos com água pura e com o efluente galvanico real, no processo com a membrana OI. Essa diferença está provavelmente associada às incrustações da membrana, conforme verificado na análise das resistências. A maior resistência inerente ao processo é devido à resistência por polarização, maior que 81% para estratégia 1 e 40% de *fouling* para estratégia 2.

Os dados experimentais permitem distinguir a minimização do fluxo de permeado, que é controlado pelo bloqueio total, indicado na curva $\ln |J|$ versus t e o bloqueio padrão. No entanto, os ajustes dos dados experimentais aos modelos de bloqueio intermediário, indicam a ocorrência da combinação de mecanismos para ambas estratégias avaliadas.

O comportamento do fluxo de permeado se mostra linear com uso de água destilada e não linear com uso do efluente real, com redução de fluxo de mais de 63,26% em 180 minutos de operação, após aplicado a metodologia de limpeza, havendo uma recuperação de fluxo acima de 93,12% para a estratégia 1. Para a segunda estratégia, o fluxo permeado foi reduzido a 94,04% em 90 minutos de operação. Após a metodologia de limpeza foi observada na reparação de fluxo de 71,75%.

Com a utilização do software Rosa 9.1 DOW, foi detectada para uma demanda de $10\text{m}^3/\text{h}$, a necessidade de 3 módulos de osmose inversa com 24 membranas, com uma área de

filtração de 891,84 m², usando uma pressão de trabalho de 6 bar de pressão e uma potência de bomba de 3,48 kw/h. O software mencionado detectou problemas de CaSO₄, devido às características do efluente para aumentar a vida útil das membranas. Isso implicaria em um sistema de abrandamento antes de ser submetido à osmose inversa.

A avaliação econômica simplificada em comparação ao modelo atual de tratamento e a inserção de uma nova tecnologia, implicaria na instalação de um novo equipamento que triplicaria os custos atuais da central de tratamento de efluentes. Tendo em vista que os padrões de lançamento estão com níveis no limite da legislação, o novo equipamento trataria segurança no cumprimento da legislação sem ficar na eminência de autuações perante o órgão ambiental. Dessa forma, não podemos calcular a taxa de retorno desse investimento, neste momento, mas sim a qualidade ambiental que não é mensurável e a não geração de multas que poderiam ser maiores do que os custos de implementação e operação desse novo equipamento.

Mesmo com a estratégia 2 atendendo os padrões de lançamento e possibilitando a substituição de um processo, a estratégia 1 mostrou-se mais eficaz, por apresentar menores concentrações finais, conseqüentemente, resultando em maior tempo de operação e maior vida útil da membrana, com menores paradas para limpezas químicas e custos operacionais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados neste trabalho algumas questões que precisam ser investigadas para que a implementação da osmose inversa, em uma central de tratamentos de efluentes galvânicos, possa ser realizada com maior confiabilidade, como por exemplo:

- estudo de técnicas de minimização de *fouling* e polarização por concentração nas membranas;
- estudo do tempo médio de durabilidade das membranas, otimização dos períodos de limpezas químicas, ressitências envolvidas em uma planta em escala piloto (dentro da central de tratamentos efluentes galvânicos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMANN, V. F., KRAUSPENHAR, T., KORZENOWSKI, C., & SIQUEIRA, M. A. Tratamento de Soluções Contendo Ouro-Cianeto pela Técnica de Eletrodialise. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**. 2004. p. 17-20, 2004.
- AGUIAR, A., ANDRADE, L., GROSSI, L., PIRES, W., AMARAL, M. Acid mine drainage treatment by nanofiltration: A study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 185-195, 2018.
- ALICIEO, T. V. R., Mendes, E. S., Pereira, N. C., de Barros, S. T. D., Alves, J. A. Avaliação do fouling na microfiltração de cerveja—estudo das resistências &61; Evaluation of fouling in beer microfiltration&58; a study of resistances. **Acta Scientiarum: Technology**, v. 29, n. 2, p. 151-156, 2007.
- 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.
- ALJENDEEL, H. A. Removal of heavy metals using reverse osmosis. **Journal of Engineering**, v. 17, p. 647-658, 2011.
- AL-RASHDI, B. A. M.; JOHNSON, D. J.; HILAL, N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. **Desalination**, v. 315, p. 2-17, 2013.
- AL-RAWAJFEH, A. E.; AL-SALAH, H. A.; ALSHAMAILEHC, E.; DONCHEVD, D. Polyamide-based composite membranes: Part 2. Interaction, crystallization and morphology. **Desalination**, v. 227, p. 120–131, 2008.
- AMARAL, M. C. S., ANDRADE, L. H. D., LANGE, L. C., & BORGES, C. P. Avaliação do emprego de microfiltração para remoção de fibras do efluente de branqueamento de polpa celulósica. **Engenharia sanitária ambiental**, v. 18, n. 1, p. 65-74, 2013.
- ANDRADE, L. H., AGUIAR, A. O., PIRES, W. L., GROSSI, L. B., AMARAL, M. C. S. Comprehensive bench-and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 44-56, 2017.
- ANDRADE, L. H., RICCI, B. C., GROSSI, L. B., PIRES, W. L., AGUIAR, A. O., AMARAL, M. C. Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 545-556, 2017.
- ANDRADE, N. J.; PINTO, C. L. O.; LIMA, J. C. Adesão e formação de biofilmes microbianos. In: ANDRADE, N. J. **Higiene na Indústria de Alimentos - Avaliação e controle da adesão e formação de biofilmes bacterianos**. São Paulo (SP): Varela. 410p, 2008.
- ANG, W.S.; YIP, N.Y.; TIRAFERRI, A.; ELIMELECH, M. Chemical cleaning of RO membranes fouled by wastewater effluent: Achieving higher efficiency with dual-step cleaning. **Journal of Membrane Science**, v. 382, p. 100-106, 2011.
- ARAÚJO, J. A. D., SOARES, M. M., SILVA, S. F. L. D., CASQUEIRA, R. D. G., & COSTA, D. A. Membranas Poliméricas de PE-g-MA-Al/AlPO₄ Impregnado com Fe, Al—Utilização na Recuperação de Efluentes de Galvanoplastia. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 101-109, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10.004/2004: **Resíduos Sólidos – Classificação**. 2ª ed. Rio de Janeiro, 2004.
- BARREDO-DAMAS, S.; ALCAINA-MIRANDA, M.I.; BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M.I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J.A. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. **Desalination**, v. 250, p. 623-628, 2010.

BENVENUTI, T.; KRAPF, R. S. RODRIGUES, M. A. S.; BERNADES, A. M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating waste water by electrodialysis. **Separation And Purification Technology**, v. 129, p. 106-112, 2014.

BERNADES, A. M.; SCHINEIDER, V. E. **Manual de orientação básica para minimização de efluente e resíduo na indústria galvânica**. Porto Alegre: SENAI, 2000. 62p.

BETTIOL, V. R. Estudo da influência do CaO_2 sobre membranas de poliamida para osmose inversa. **Dissertação de mestrado**, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2004.

BORSI, I.; CARETTI, C.; FASANO, A.; HEIJNEN, M.; LUBELLO, C. Optimization of hollow fibers membrane wastewater treatment: An experimental study. **Desalination**, v. 302, p. 80-86, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 17 Mar. 2005.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 13 Maio 2011.

BRESAOLA JUNIOR, R.; CARRARA, S. M. C. M. **Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia**. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Porto Alegre - RS.

CAPRARESCU, S., RADU, A. L., PURCAR, V., IANCHIS, R., SARBU, A., GHIUREA, M., EBRASU, D. I. Adsorbents/ion exchangers-PVA blend membranes: Preparation, characterization and performance for the removal of Zn^{2+} by electrodialysis. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 65-75, 2015.

CARETTI, C.; LUBELLO, C. Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: a pilot plant study. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2365-2371, 2003.

CASAGRANDE, Delci Fátima Meneghetti. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós- Graduação em Qualidade Ambiental, Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2009.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia**: projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira. São Paulo, 2002.

CHEPCANOFF, V.; ABRÃO, ALCÍDIO. **Separação e recuperação de cromo e outros metais pesados de resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**. São Paulo, 2001.

CHI-SHENG, W.; LEE, E. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, p. 251-259, 1999.

CHRIS, J. A. **Química dos elementos dos blocos d e f, 1ª ed.** Porto Alegre: Bookman, 2002, p.139 - 140.

CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente). **Resolução CONSEMA nº 355**, Secretaria do Meio Ambiente, Estado do Rio Grande do Sul, 2017, 6p.

CUI, Y., GE, Q., LIU, X. Y., CHUNG, T. S.; Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 188-194, 2014.

DA COSTA, T.R. **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.

DOW. Reverse Osmosis Membranes Technical Manual. DOW FILMTEC™, 2012. Disponível em: <<http://www.dowwaterandprocess.com>>. Acesso em: 15 fev 2018.

DOW. ROSA. Versão 9,1. DOW FILMTEC™, 2012. Disponível em <<https://www.dow.com/en-us/water-and-processsolutions/resources/designsoftware>>. Acesso em: 15 fev 2018.

ENNIGROU, J. D.; ALI, B.S, M.; DHAHHID, M. **Copper and Zinc Removal from Aqueous Solutions by Polyacrylic Acid Assisted Ultrafiltration**. *Desalination* 2014, 343, 82.

FEINI, L. I. U., ZHANG, G., QIN, M. E. N. G., & ZHANG, H. Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in Metal Effluent Treatment** Supported by the National Natural Science Foundation of China (20476096, 20776133), Zhejiang Provincial Bureau of Science & Technology (2005C33040) and Bureau of Education (Key Discipline of Environmental Engineering 56310503014). **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 3, p. 441-445, 2008.

FIELD, R.W.; WU, D.; HOWELL, J.A.; GUPTA, B.B. Critical Flux Concept for Microfiltration *Fouling*. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

FRITZMANN, C.; LÖWENBERG, J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. **Desalination**, v. 216, n. 1-3, p. 1-76, 2007.

FU, FENGLIAN; WANG, QI. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GAIKWAD, M S.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous rejection of fluoride and Cr (VI) from synthetic fluoride-Cr (VI) binary water system by polyamide flat sheet reverse osmosis membrane and prediction of membrane performance by CFSK and CFSD models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 194-200, 2017.

GHAFOUR, E.E.A. Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. **Desalination**, v. 153 p. 149-153, 2002.

GONÇALVES, A.C., Tratamento de efluentes contendo cianeto livres através do sistema H₂O₂/UV, 2004. **Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia)**, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

GONÇALVES, J.R, AFFONSO, C; et al. **Comparação entre um de sal amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos**. Marechal Cândido Rondon, PR, 2010. HABERT, S. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, E-papers, 2006.

HERMIA, J. Constant Pressure Blocking Filtration Laws-Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids. Trans. **Institute of Chemical Engineering**, v. 60, p. 183-187, 1982.

HOSSEINI, S. S., BRINGAS, E., TAN, N. R., ORTIZ, I., GHAMRANI, M., & SHAHMIRZADI, M. A. A. Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 78-110, 2016.

HWANG, K.J.; LIAO, C.Y.; TUNG, K.L. Analysis of particle fouling during microfiltration by use of blocking models. **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 287-293, 2007.

HWANG, K.J.; LIAO, C.Y.E. Effects of membrane morphology and operating conditions on microfiltration particle fouling. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 46-52, 2012.

IKEDA, T; BOERO, M; TERAURA, K. Hydration of alkali ions from first principles molecular dynamics revisited. **The Journal of chemical physics**, v. 126, n. 3, p. 01B611, 2007.

IPEK U. Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. **Desalination**; 174:161–9. 2005.

JAMEEL, DLER ADIL. Thin film deposition processes. **International Journal of Modern Physics A**, v. 1, n. 4, p. 193-199, 2015.

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.

KANG, G.-D.; CAO, Y.-M. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. **Water Research**, v. 46, p. 584-600, 2012.

KATSOU, E; MALAMIS, S; HARALAMBOUS, Katherine. Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 182, n. 1, p. 27-38, 2010.

KRISTIANSSON, O., PERSSON, I., BOBICZ, D., XU, D. A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N, N'-dimethylpropyleneurea, acetonitrile, pyridine and N, N-dimethylthioformamide solvated nickel (II) ion in solution and solid state. **Inorganica chimica acta**, v. 344, p. 15-27, 2003.

KURT, E., KOSEOGLU-IMER, D. Y., DIZGE, N., CHELLAM, S., KOYUNCU, I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. **Desalination**, v. 302, p. 24-32, 2012.

LEE, S.J.; DILAYER, M.; PARK, P.K.; KIM, J.H. Comparative analysis of fouling characteristics of ceramic and polymeric microfiltration membranes using filtration models. **Journal of Membrane Science**, v.432, p. 97–105, 2013.

MAHER, A; SADEGHI, M; MOHEB, A. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. **Desalination**, v. 352, p. 166-173, 2014.

MAHMOUD, Akrama; HOADLEY, Andrew F. A. An evaluation of a hybrid ion exchange eletrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. **Water Research**, Pau, v. 46, n. 10, p. 3364-3376, 2012.

MARTINS, D. F. **Estudo de banhos ácidos para a substituição de banhos alcalinos cianídricos na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009. 142f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MASSÉ, A., ARAB, O., SÉCHET, V., JAOUEN, P., PONTIÉ, M., SABIRI, N. E., & PLANTIER, S. Performances of dead-end ultrafiltration of seawater: from the filtration and backwash efficiencies to the membrane fouling mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 512-521, 2015.

MATIN, A.; KHAN, Z.; ZAIDI, S.M.J.; BOYCE, M.C. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention. **Desalination**, v. 281, p. 1– 16, 2011.

MEHDIPOUR, S; VATANPOUR, V; KARIMINIA, H. Influence of ion interaction on lead removal by a polyamide nanofiltration membrane. **Desalination**, v. 362, p. 84-92, 2015.

METCALF AND EDDY INC. **Water Reuse Issue, Technology and Applications**, 1 ed, New York: McGraw-Hill, 2007.

MIDDLEWOOD, P.G.; CARSON, J.K. Extraction of amaranth starch from an aqueous medium using microfiltration: Membrane fouling and cleaning. **Journal of Membrane Science**, v. 411– 412, p. 22– 29, 2012.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo, Oficina de Textos, 143p. 2005.

- MORREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de absorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- MOHSEN-NIA, M.; MONTAZERI, P.; MODARRESS, H. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. **Desalination**, v. 217, n. 1-3, p. 276-281, 2007.
- NOGUIRA, R. F. P.; TRAVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos de Fenton e Foto-Feton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publ.: London, 2003.
- NGO, T. H. A., TRAN, D. T. Removal of heavy metal ions in water using modified polyamide thin film composite membranes. **Matter: International Journal of Science and Technology**, v. 3, n. 1, 2017.
- PASQUALINI, A. **Estudo de Caso Aplicado a Galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Florianópolis, 2004. Disponível em: <http://teses.eps.ufsc.br/defesa/polif/2051>. Acesso em: 5 de Jun de 2017.
- PEDRO, João Paulo Borges. **Medidas de Produção Mais Limpa e Otimização de Tratamento de Efluentes Líquidos em Indústrias Galvânicas da Região Metropolitana de Florianópolis**. 2010. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- PERSSON, I., PERSSON, P., SANDSTRÖM, M., & ULLSTRÖM, A. S. Structure of Jahn–Teller distorted solvated copper (II) ions in solution, and in solids with apparently regular octahedral coordination geometry. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1256-1265, 2002.
- PEREIRA, F. V. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008.113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- PERTILE, Carine. **Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013.125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- PETRINIC, I., KORENAK, J., POVODNIC, D and Helix – Nielsen, C. “A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry”, **Journal of Cleaner Producton**, 101, pp 292-300. 2015.
- POLETO, P.; DUARTE, J.; THÜRMER, M.B.; SANTOS, V.; ZENI, M. Characterization of polyamide 66 membranes prepared by phase inversion using formic acid and hydrochloric acid such as solvents. **Materials Research**, v.14, p. 547-551, 2011.
- PORCELLI, N.; JUDD, S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p.137–143, 2010.
- POYATOS J. M., MUÑO M. M., ALMECJA M. C., TORRES J. C., HONTORIA E. e OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, n. 1-4, p. 187 – 204, 2010.
- QDAIS, H. A., MOUSSA, H., 2003, "Removal of Heavy Metals from Waste Water by Membrane Processes: a Compative Study", **Desalination**, v. 164 (2004) pp. 105- 110.
- RASOTO, A.; GNOATTO, A.A.; OLIVEIRA, A.G. de; ROSA, C.F. da; ISHIKAWA, G.; CARVALHO, H.A. de; LIMA, I.A. de; LIMA, J.D. de; TRENTIN; M.G.; V.I. **Gestão Financeira: enfoque em inovação**. 1. ed. Curitiba: Aymará, 2012. v. 6.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, p. 1088-1092, 2010.

RICCI, Bárbara C. Ferreira, C. D., Aguiar, A. O., & Amaral, M. C. Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 11-21, 2015.

RICE, Eugene W.; BRIDGEWATER, Laura AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, Estados Unidos: American Public Health Association, 2012. xxxviii, ca 1389 p. ISBN 9780875530130.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. **Crossflow microfiltration – state of the art**. Separation and Purification Technology, v. 26, p. 19-31, 2002.

ROSA, R. J. G. **Estudo da aplicação de osmose inversa ao tratamento de efluentes líquidos de um complexo fabril de adubos azotados** 2014. 93f.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Nova Lisboa, Lisboa. 2014.

SAEKI, D., KARKHANECHI, H., MATSUURA, H., & MATSUYAMA, H. Effect of operating conditions on biofouling in reverse osmosis membrane processes: Bacterial adhesion, biofilm formation, and permeate flux decrease. **Desalination**, v. 378, p. 74-79, 2016.

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

SCARAZZATO, T., BUZZI, D. C., BERNARDES, A. M., ESPINOSA, D. C. R. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 241-250, 2015.

SHIRAZI, Saqib; LIN, Che-Jen; CHEN, Dong. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes—a critical review. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 236-248, 2010.

STRATHMANN, Heiner. Electrodialysis. In: HO, W. S. Winston; SIRKAR, Kamalesk K. **Membrane Desalination**, Stuttgart, v. 264, n. 3, p. 268-288, 2010.

SUWARNO, S. R., HANADA, S., CHONG, T. H., GOTO, S., HENMI, M., & FANE, A. G. The effect of different surface conditioning layers on bacterial adhesion on reverse osmosis membranes. **Desalination**, v. 387, p. 1-13, 2016.

TANG, C.Y.; CHONG, T.H.; FANE, A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 164, p. 126–143, 2011.

TARR, Matthew. A. **Chemical degradation methods for waster and pollutants** – environmental and industrial applications. Marcel Dekker. New York, 2003.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados**: caderno temático: Campinas: Unicamp, Instituto de Química, 2004. 83 f. Apostila, v.3.

TZANETAKIS, N.; TAAMA, W.; SCOTT, K.; JACHUCK, R. J. J.; SLADE, R. S.; VARCOE, J.. Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt. **Separation And Purification Technology**. v. 30, n. 2, p. 113-127, 2003.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

VELA, M.C.V.; BLANCO, S.A.; GARCÍA, J.L.; RODRIGUEZ, E.B. Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 491-500, 2008.

VERMAAS, D.A.; KUNTENG, D.; SAAKES, M.; NIJMEIJER, K. **Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions**. *Water Research*, v. 47, p. 1289-1298, 2013.

VETTER, J., BARBEZAT, G., CRUMMENAUER, J., AVISSAR, J. Surface treatment selections for automotive applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5, p. 1962-1968, 2005.

VICKERS, J.C. Introduction. In: AWWA. Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water, 53rd Edition. **American Water Works Association**, p. 1-7, 2005.

VITAL, B., BARTACEK, J., ORTEGA-BRAVO, J. C., JEISON, D. Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 85-91, 2018.

VIVAN, M., KUNZ, A., STOLBERG, J., PERDOMO, C., TECHIO, V. H. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 14, n. 3, 2010.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook** practical tips and hints. 2 ed. Minnetonka: Osmonic Inc, 2001.

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.

WENTEN, I. G. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. **Desalination**, v. 391, 2015.

YOU, S., LU, J., TANG, C. Y., & WANG, X. Rejection of heavy metals in acidic wastewater by a novel thin-film inorganic forward osmosis membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 532-538, 2017.

WEIHERMANN, Eduarda; et al. **Cloreto férrico e sulfato de alumínio: importância dos coagulantes/floculantes no tratamento de efluentes galvânicos**. Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC, 2009.

ZHANG, X.; FAN, L.; RODDICK, F. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 425-426, p. 23-29, 2013.

ZHAO, P., GAO, B., YUE, Q., LIU, S., SHON, H. K.; The performance of forward osmosis in treating high-salinity wastewater containing heavy metal Ni²⁺. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 569-576, 2016.

ZHENG, Y., LI, Z., WANG, X., GAO, X., & GAO, C. The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electrodialysis. **Electrochimica Acta**, v. 169, p. 150-158, 2015.

APÊNDICE

Os resultados apresentados nas tabelas A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6 abaixo demonstram todos os resultados dos testes realizados com a mesma amostra, conforme na metodologia apresentada.

Tabela A.1. Avaliação do tratamento de efluentes com as mesmas concentrações com adição do processo de OI, amostra (A) da estratégia 1

Parâmetro	Bruto	Físico- químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Trocador Iônico	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	129,20	17,72	1,408	1,261	0,491	0,047	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	2398,00	869,00	682,00	447,00	355,00	44,00	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	1,256	0,476	0,241	0,362	0,407	0,025	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	9,51	7,69	1,357	1,397	0,694	0,052	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	54,04	35,86	69,75	66,67	33,90	3,17	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	590,00	21,00	17,00	19,00	2,00	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	40,68	5,94	0,759	0,972	0,506	0,094	2,00

Tabela A.2. Avaliação do tratamento de efluentes com as mesmas concentrações com adição do processo de OI, em substituição do trocador iônico, amostra (A) da estratégia 2.

Parâmetro	Bruto	Físico- químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	129,20	17,72	1,408	1,261	0,171	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	2398,00	869,00	682,00	447,00	96,00	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	1,256	0,476	0,241	0,362	0,02	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	9,51	7,69	1,357	1,397	0,104	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	54,04	35,86	69,75	66,67	3,11	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	590,00	21,00	17,00	19,00	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	40,68	5,94	0,759	0,972	0,266	2,00

Os resultados apresentados nas tabelas abaixo demonstram todos os resultados dos testes realizados com amostras diferentes, conforme na metodologia apresentada.

Tabela A.3. Avaliação do tratamento de efluentes com adição do processo de OI, amostra (A) da estratégia 1.

Parâmetro	Bruto	Físico- químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Trocador Iônico	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	284,00	24,76	1,54	1,79	1,86	0,27	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	569,00	393,00	299,00	335,00	336,00	99,0	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	21,52	0,17	0,21	0,16	0,27	0,03	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	46,88	4,04	1,73	1,90	1,91	0,16	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	110,65	95,25	162,48*	55,47	131,38**	53,23	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	1186,00	26,50	29,00	22,00	23,50	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	36,08	4,37	0,33	0,69	0,62	0,28	2,00

* Efluente com presença de nitrogênio amoniacal complexado com metais.

** Presença de biofilme no cilindro do trocador iônico.

Tabela A.4. Avaliação do tratamento de efluentes com adição do processo de OI, amostra (C) da estratégia 1.

Parâmetro	Bruto	Físico-químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Trocador Iônico	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	129,20	17,72	1,26	1,40	0,49	0,17	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	2398,00	447,00	869,00	682,00	355,00	96,00	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	1,25	0,47	0,24	0,40	0,36	0,02	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	9,51	7,69	1,35	1,40	0,69	0,10	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	35,86	54,07	69,75	66,67	33,90	3,11	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	590,00	21,00	19,00	19,00	2,00	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	40,68	5,94	0,75	0,97	0,50	0,22	2,00

Tabela A.5. Avaliação do tratamento de efluentes com a substituição do trocar iônico, com a adição do processo de OI, amostra (B) estratégia 2.

Parâmetro	Bruto	Físico-químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	414,40	19,34	5,36	3,89	0,76	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	2070,00	954,00	639,00	578,00	207,00	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	24,45	0,435	0,267	0,20	0,09	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	37,50	18,62	7,15	5,55	0,36	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	173,14	40,54	58,54	66,15	46,45	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	1450,00	208,00	15,00	10,30	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	139,60	7,45	1,09	0,733	0,64	2,00

Tabela A.6. Avaliação do tratamento de efluentes com a substituição do trocar iônico, com a adição do processo de OI, amostra (D) estratégia 2.

Parâmetro	Bruto	Físico-químico	Oxidativo Avançado	Filtração Simples	Osmose Inversa	Consema 355/2017
Cu Total (mg.L ⁻¹)	113,30	7,89	3,66	0,77	0,24	0,50
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	1137,00	809,00	1049,00	196,00	67,00	330,00
P Total (mg.L ⁻¹)	3,52	2,02	0,49	0,11	0,02	3,00
Ni Total (mg.L ⁻¹)	21,37	10,06	10,06	2,09	0,25	1,00
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	88,98	85,15	80,07	18,25	0,00	20,00
SST (mg.L ⁻¹)	1423,30	26,00	27,80	5,00	0,00	140,00
Zn Total (mg.L ⁻¹)	980,00	0,73	0,70	0,26	0,24	2,00

Resultados apresentados das replicatas das estratégias 1 e 2:

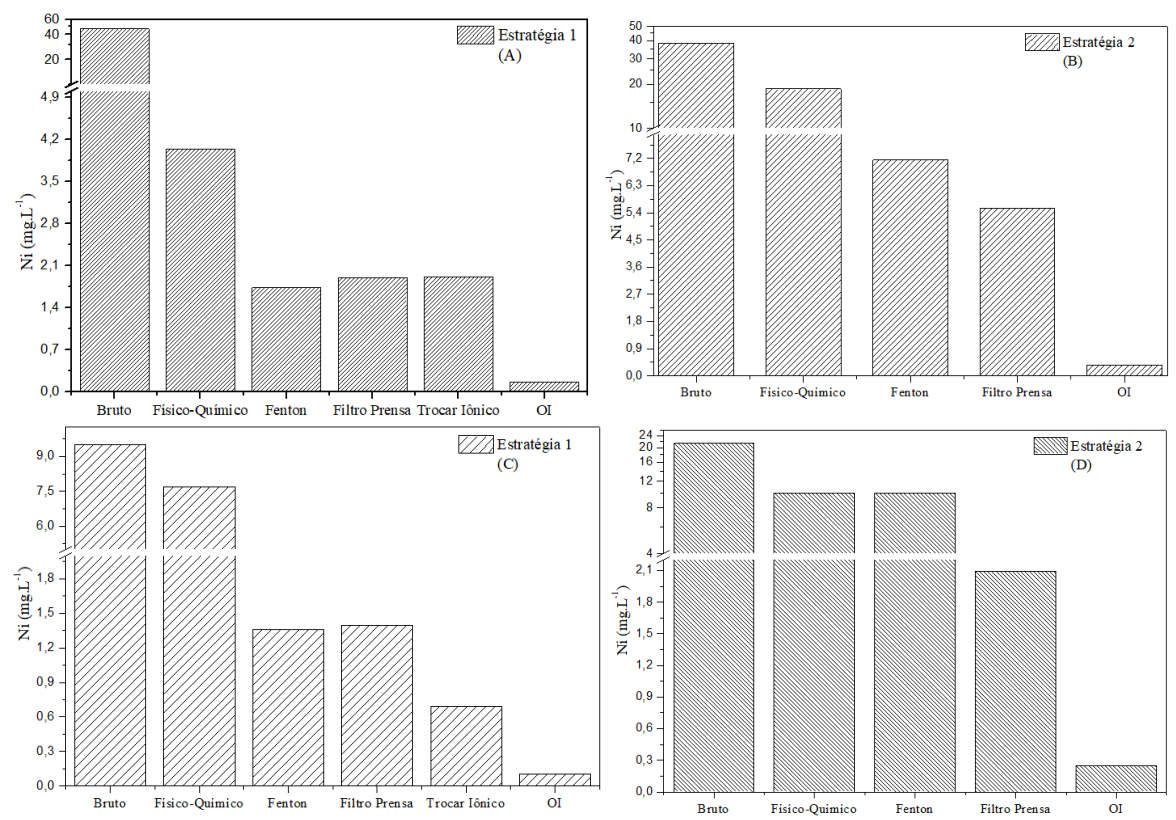
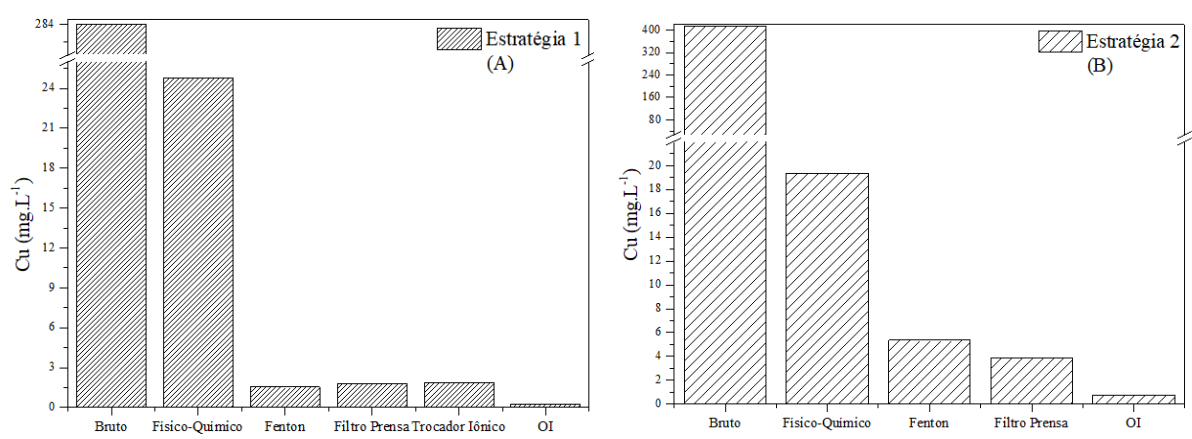


Figura A.1. Replicas da avaliação de Níquel total (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.



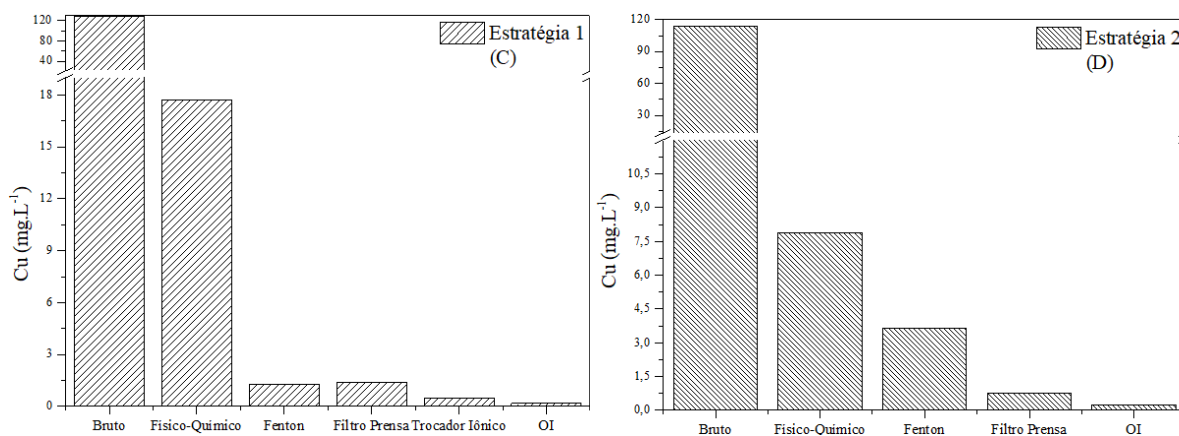


Figura A.2. Replicatas da avaliação de Cobre total (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.

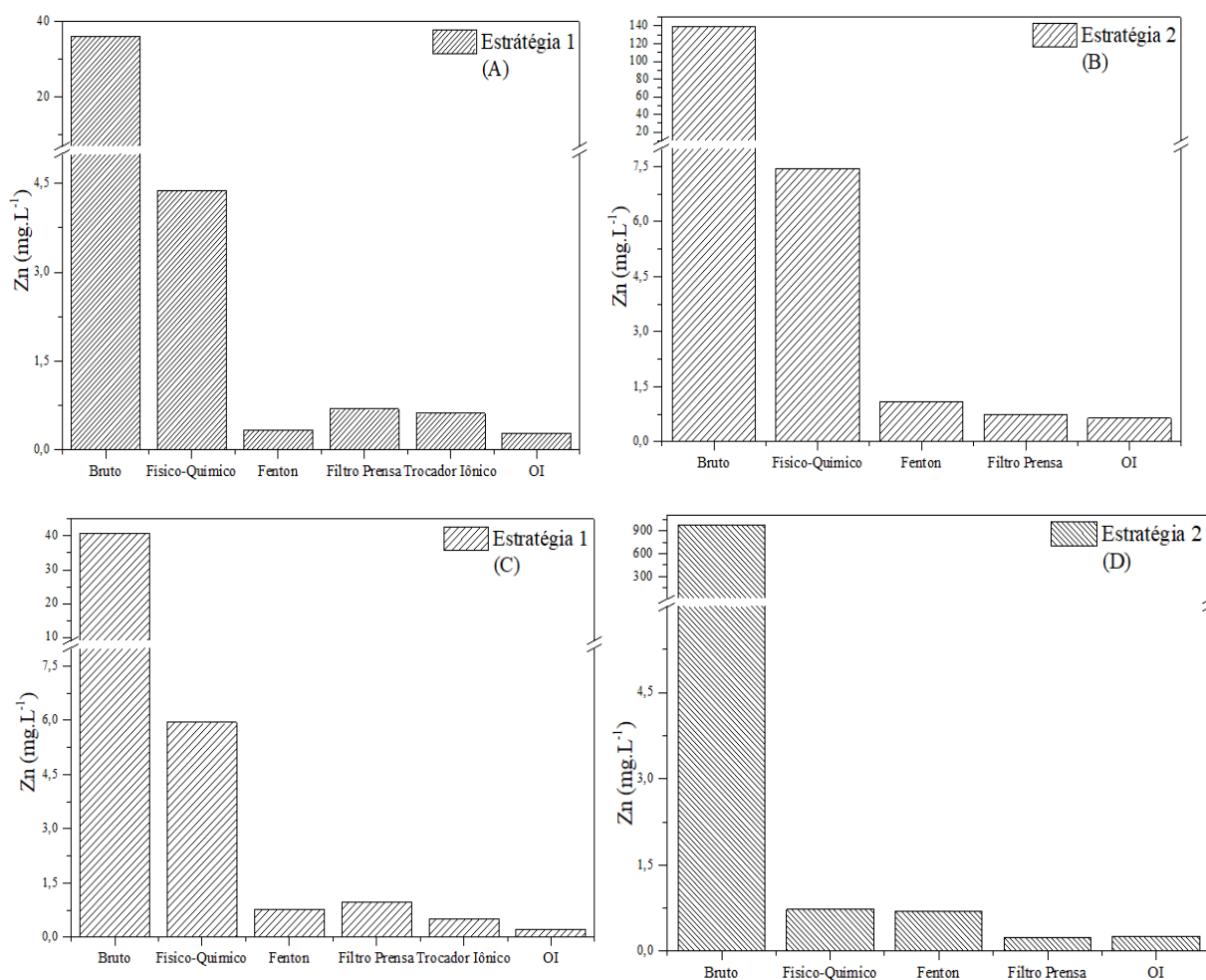


Figura A.3. Replicatas da avaliação de Zinco total (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.

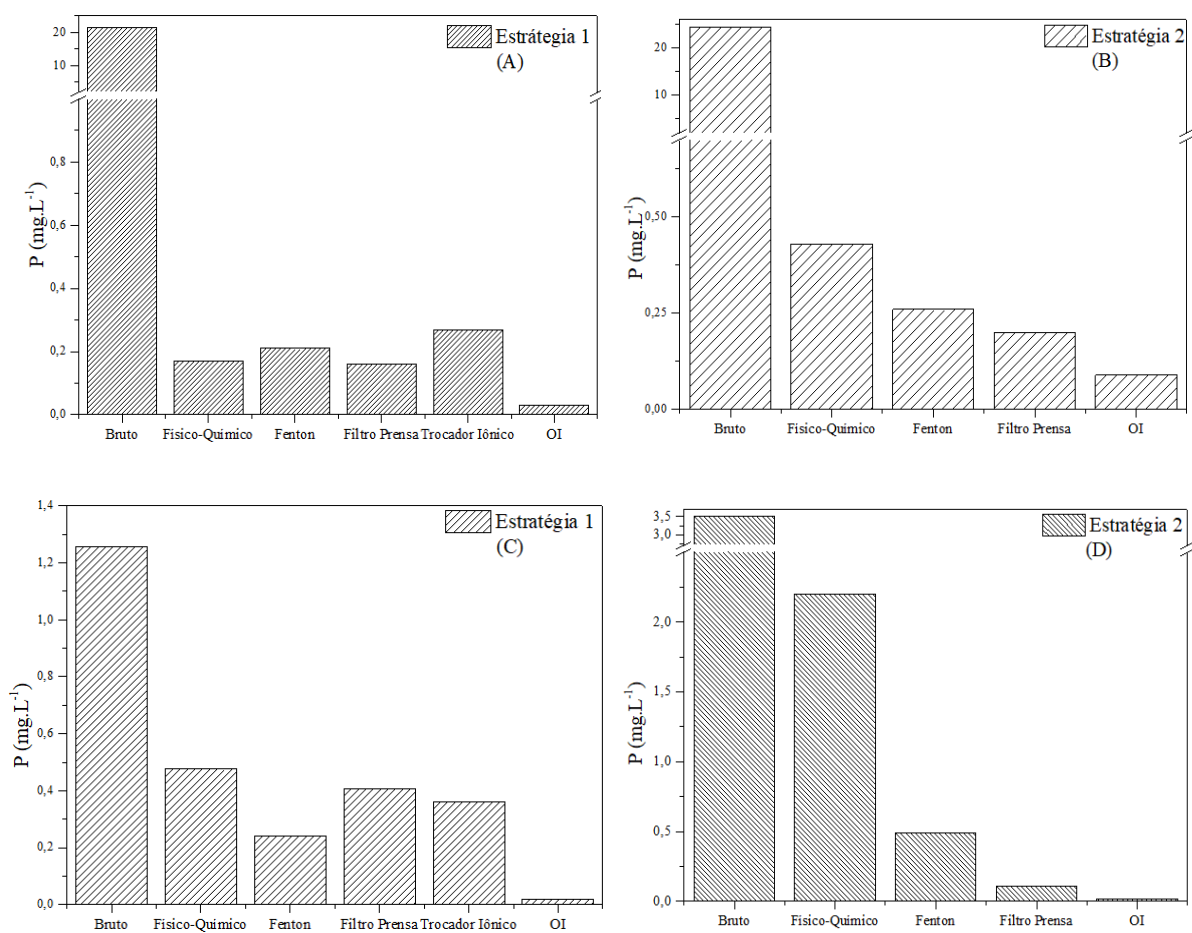
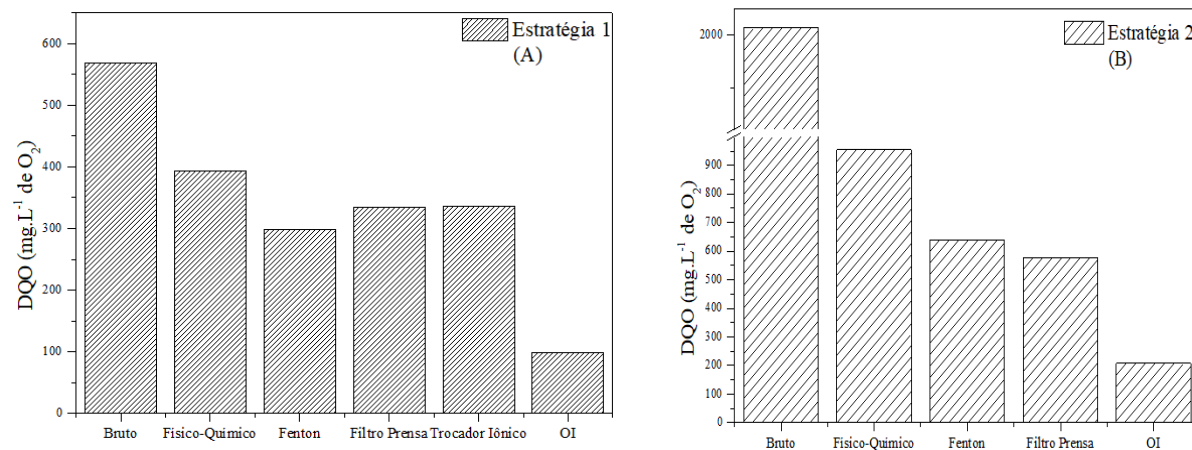


Figura A.4. Replicatas da avaliação de Fósforo total (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.



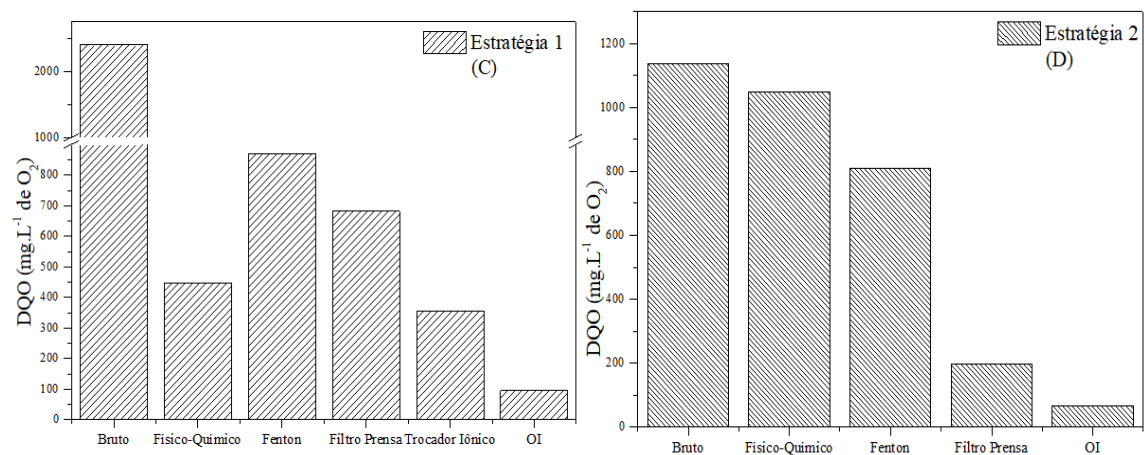


Figura A.5 Replicas da avaliação de DQO (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.

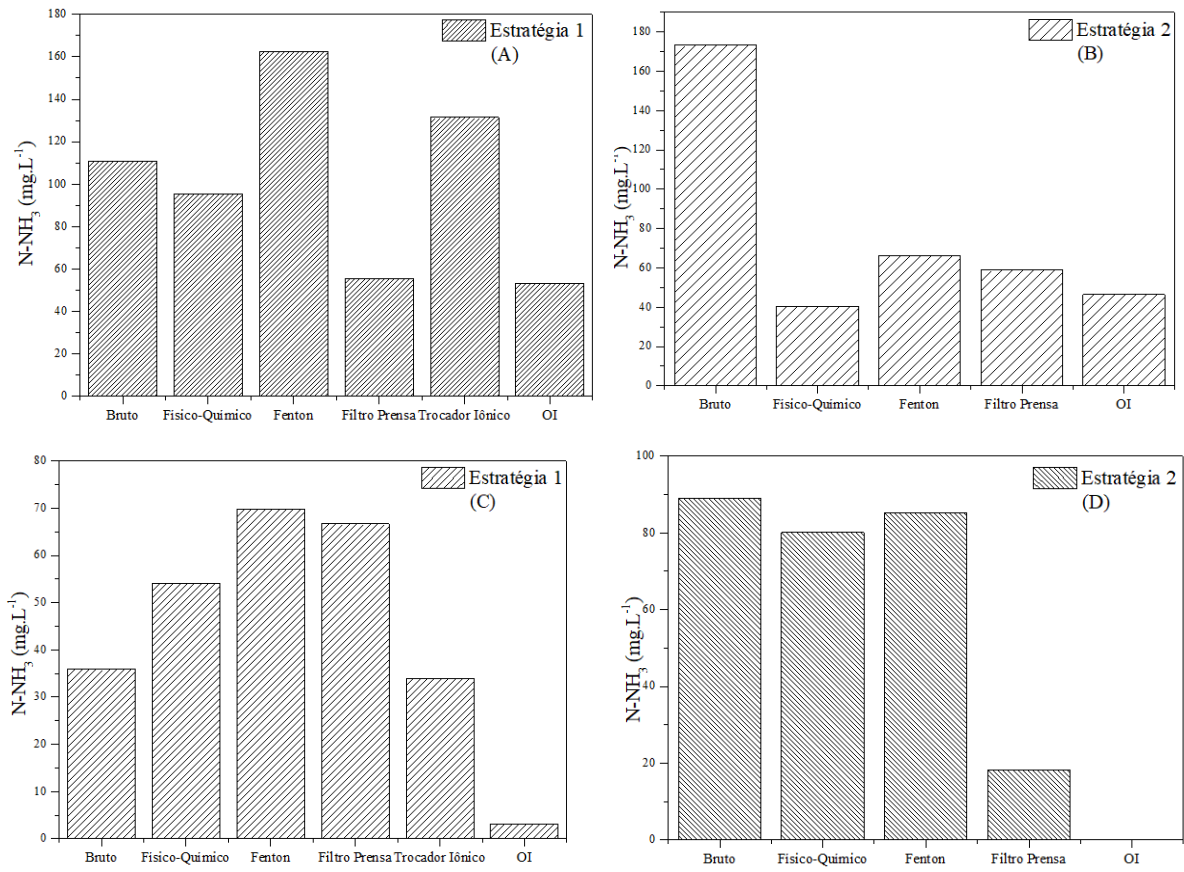


Figura A.6. Replicas da avaliação de Nitrogênio Amonical (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.

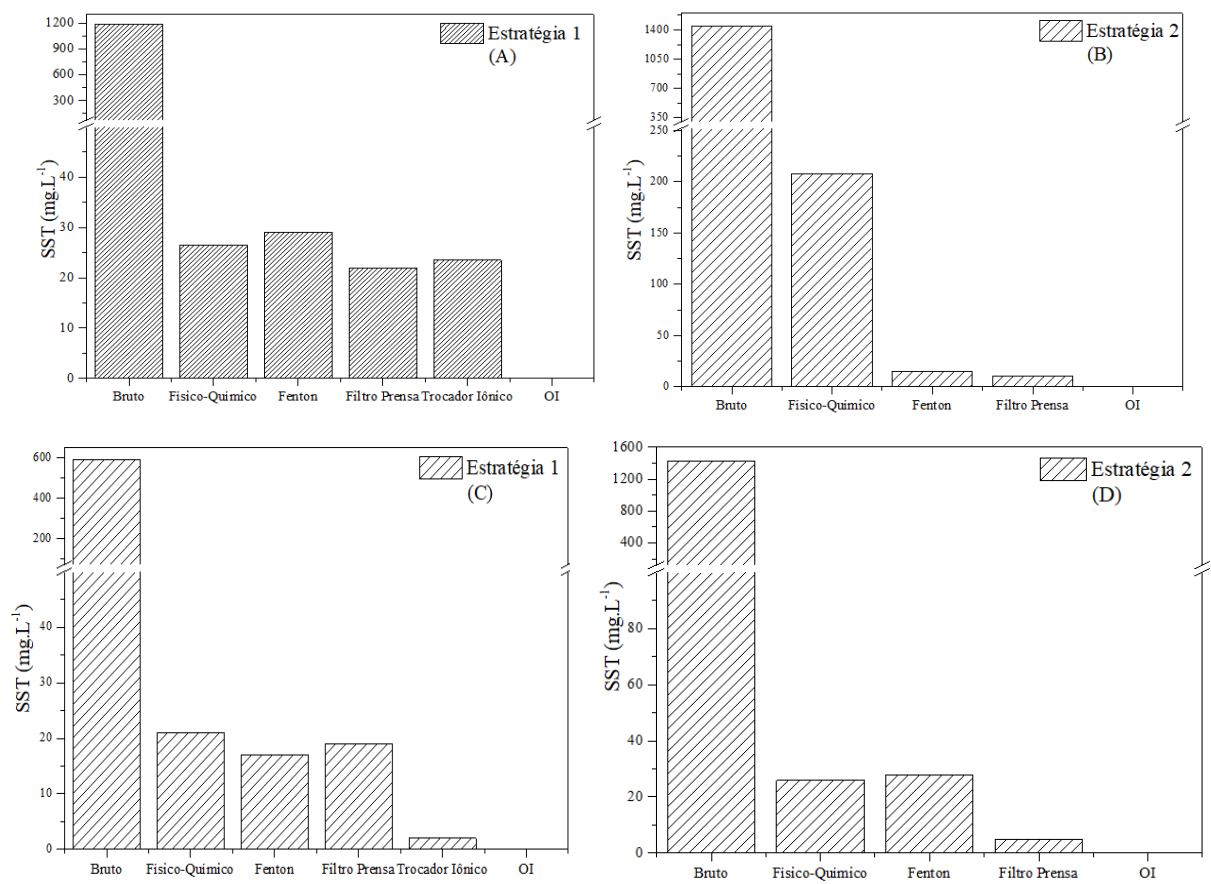


Figura A.7 Replicatas da avaliação de SST (A, B, C e D) das estratégias 1 e 2.

Resistências da replicata da estratégia 1.

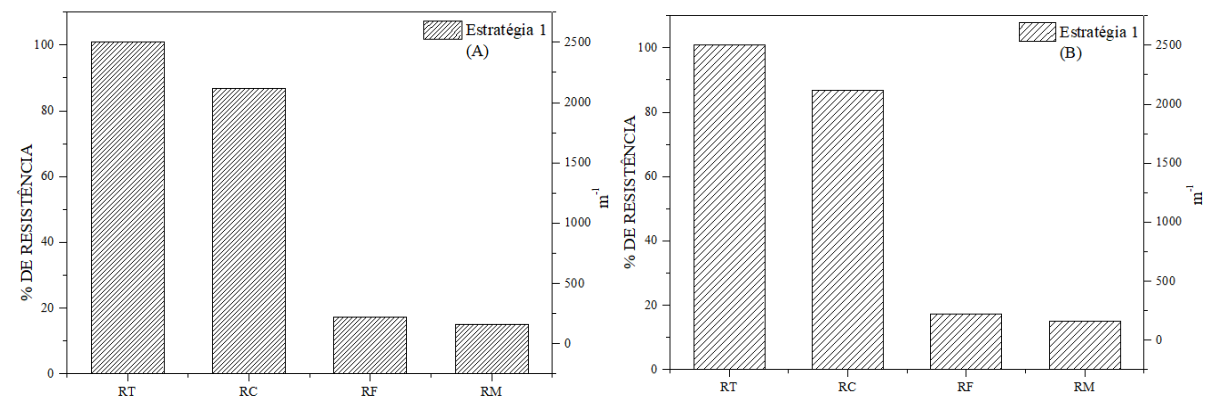
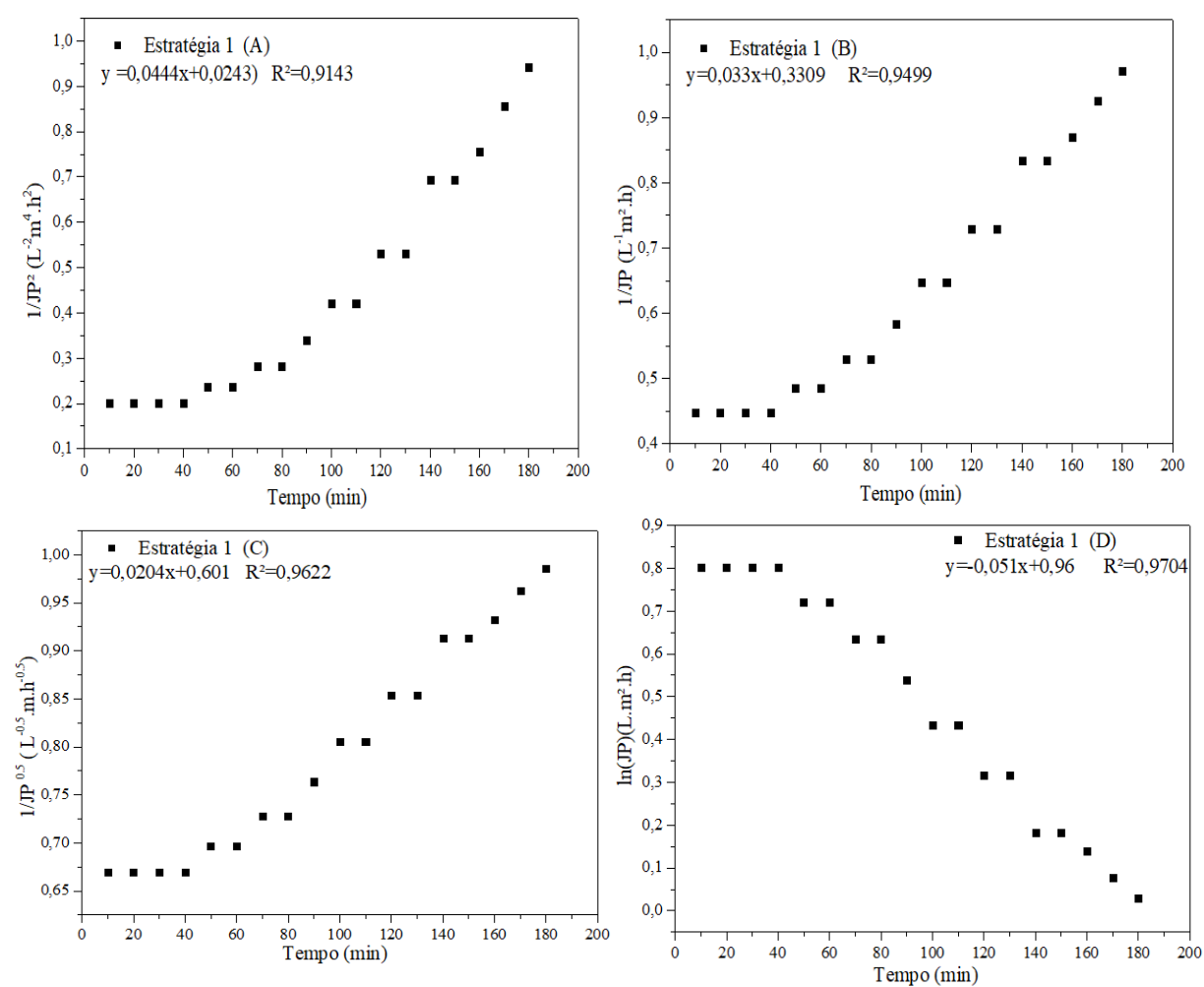


Figura A. 8. Resistências envolvidas na replicata da estratégia 1.

Modelos de bloqueio envolvidos na replicata da estratégia 1.



FiguraA. 9. Modelos de bloqueio da estratégia 1.

Tabela.A.7. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia, para estratégia 1.

Camada de Torta (R^2)	Bloqueio Intermediário (R^2)	Bloqueio Padrão (R^2)	Bloqueio Total (R^2)
Figura (A)	Figura (B)	Figura (C)	Figura (D)
0,9143	0,9499	0,9622	0,9704

Modelos de bloqueio envolvidos na replicata da estratégia 1.

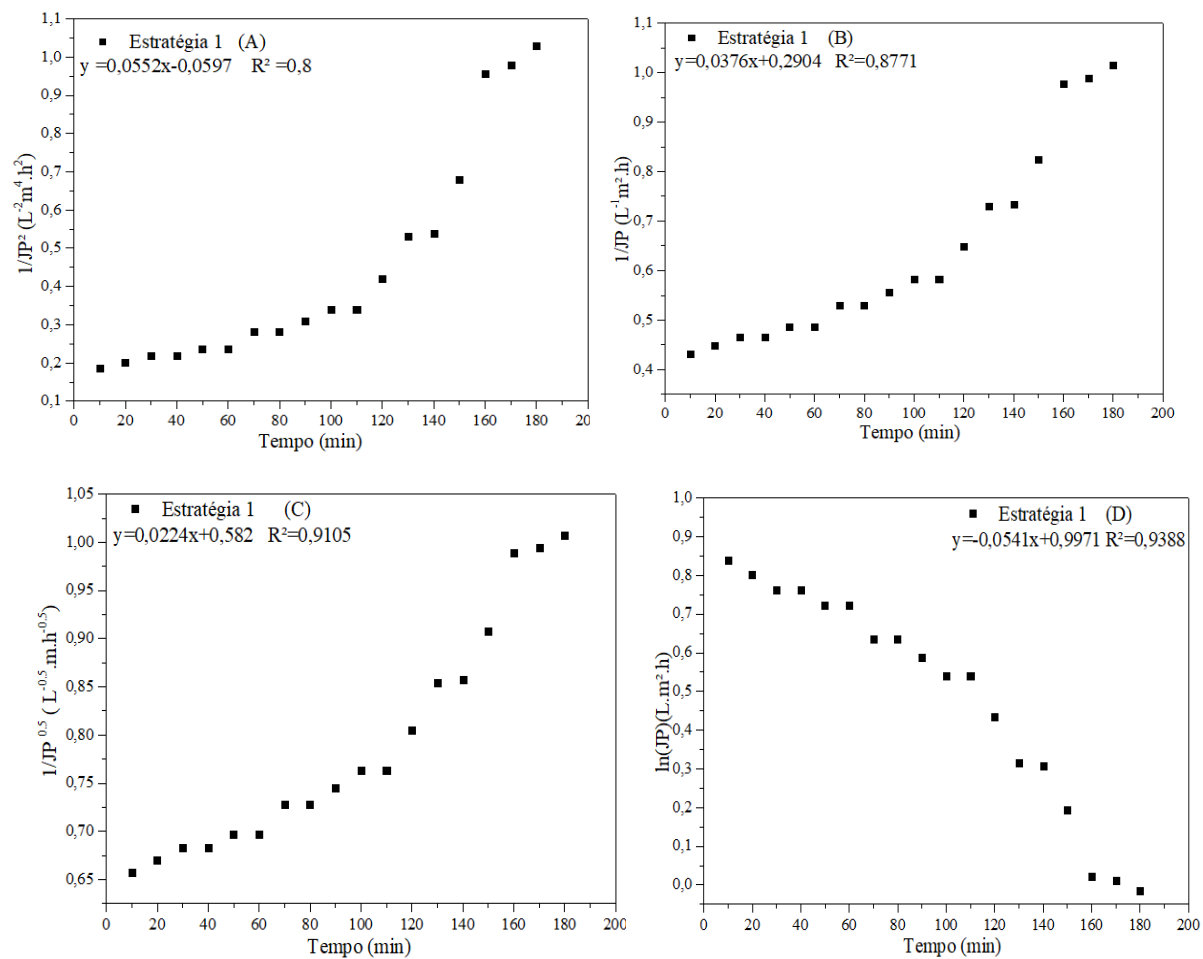


Figura A.10. Modelos de bloqueio envolvidos na replicata da estratégia 1.

Tabela A.8. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia.

Camada de Torta (R^2)	Bloqueio Intermediário (R^2)	Bloqueio Padrão (R^2)	Bloqueio Total (R^2)
Figura (A)	Figura (B)	Figura (C)	Figura (D)
0,8	0,8771	0,9105	0,9388

Fluxo de permeado na replicata da estratégia 1 com o efluente real.

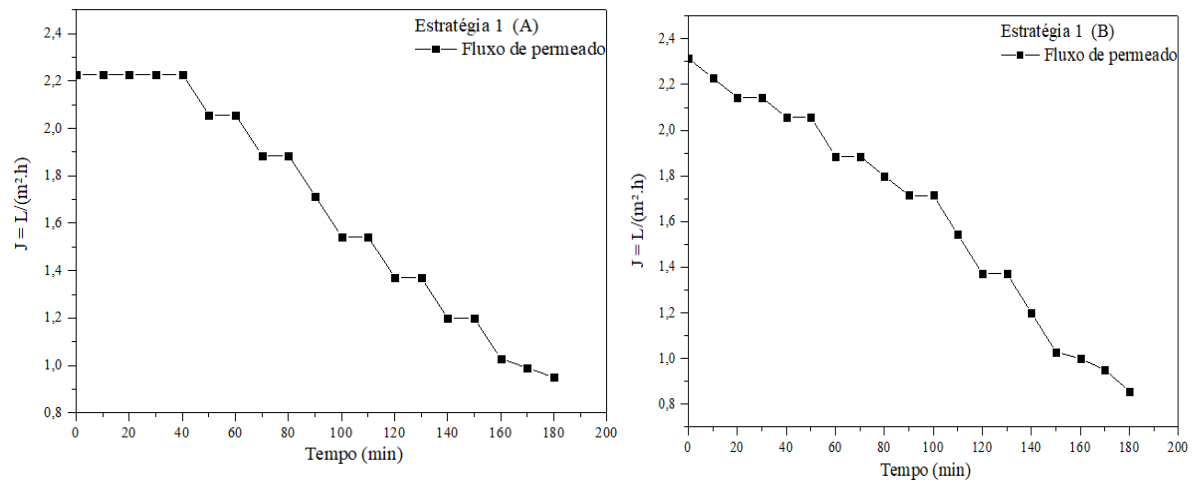


Figura A.11. Fluxo de permeado da estratègia 1.

Fluxo de permeado da replicata da estratègia 1

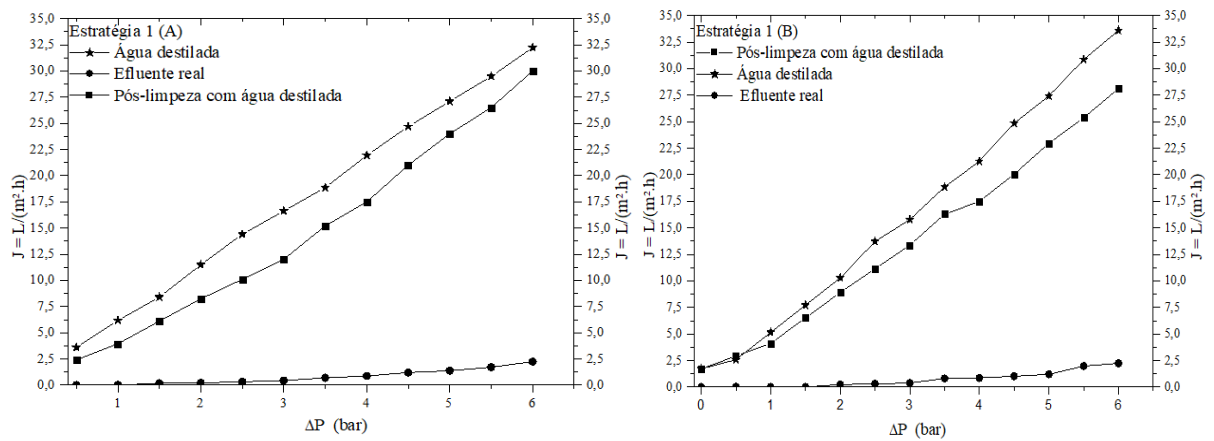


Figura A.12. Fluxo de permeado com água destilada, limpeza química e efluente real para a estratègia 1.

Resistência da replicata da estratègia 2

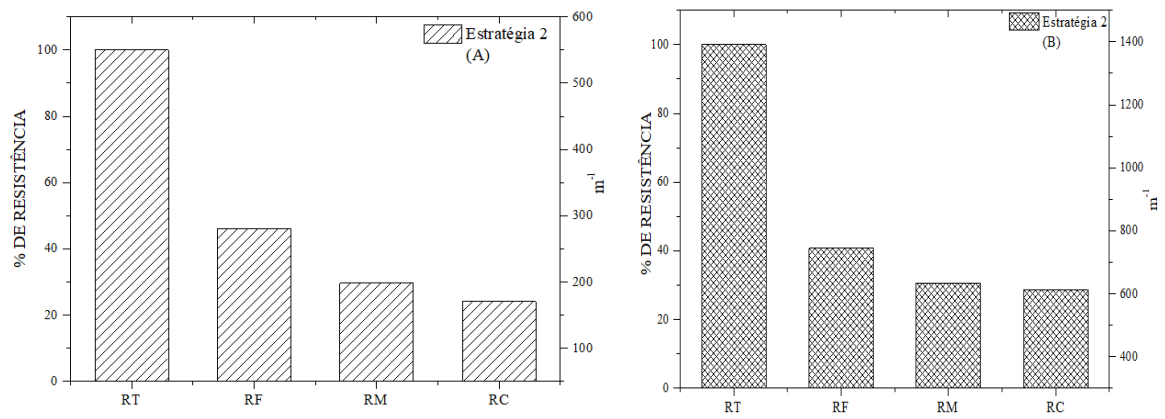


Figura A. 13. Resistências envolvidas na replicata da estratégia 2.

Modelos de bloqueio envolvidos na replicata da estratégia 2

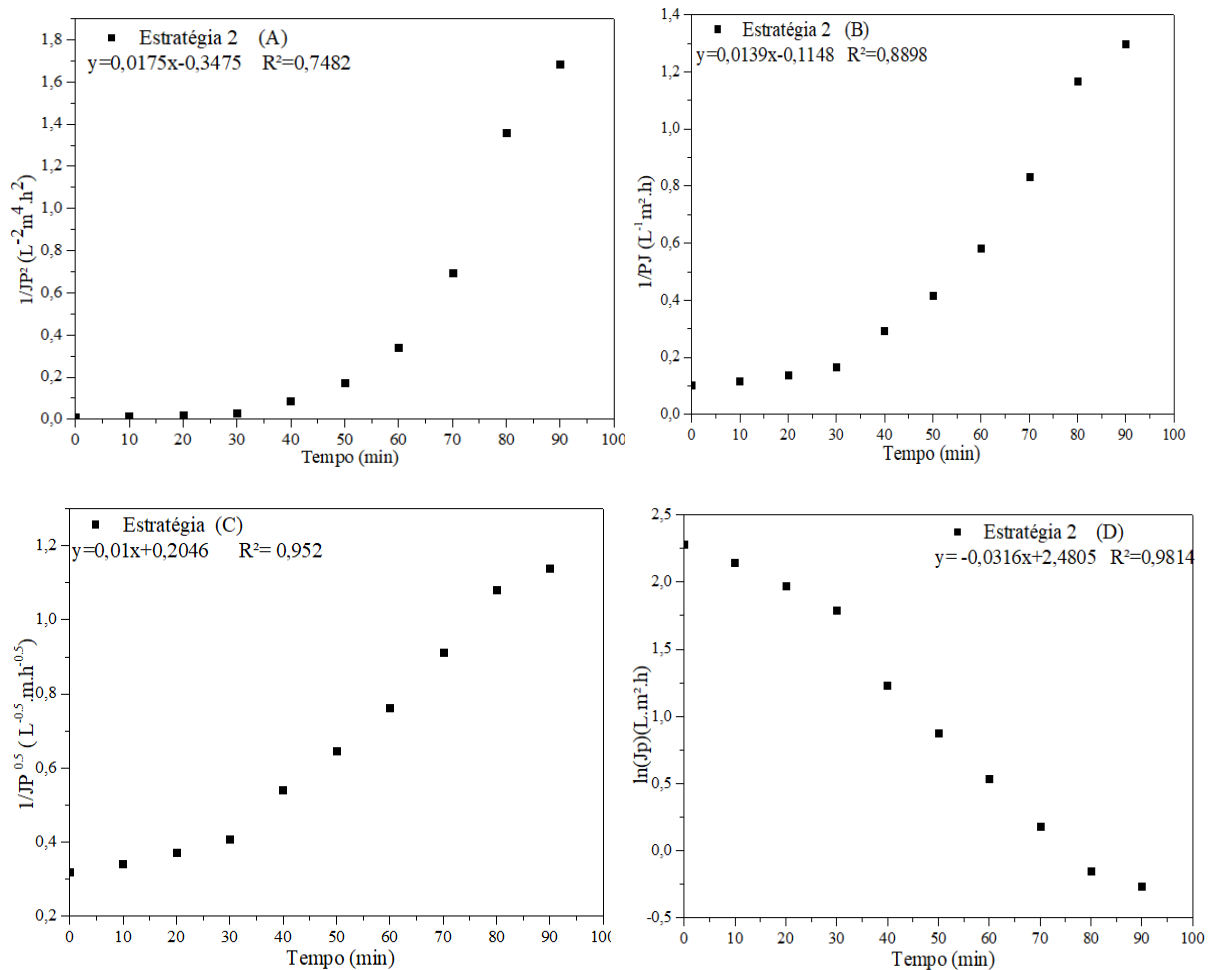


Figura A.14. Modelos de bloqueio envolvidos na replicata da estratégia 2.

Tabela A.9. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia.

Camada de Torta (R^2) Figura (A)	Bloqueio Intermediário (R^2) Figura (B)	Bloqueio Padrão (R^2) Figura (C)	Bloqueio Total (R^2) Figura (D)
0,7482	0,8898	0,952	0,9814

Fluxo de permeado na replicata da estratégia 2.

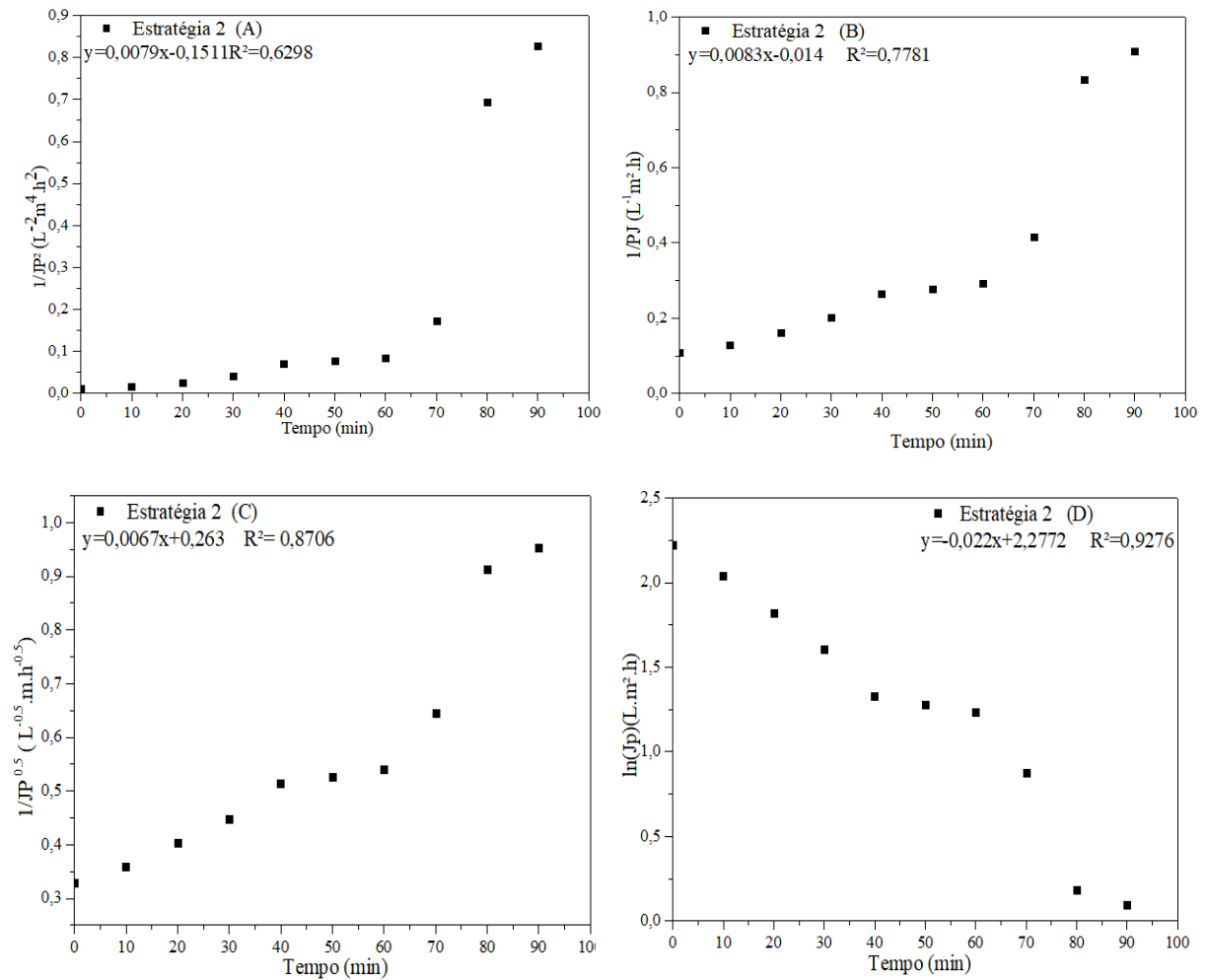


Figura A.15. Modelos de bloqueio da estratégia 2.

Tabela A10. Coeficientes de determinação (R^2) para os diferentes mecanismos de bloqueio propostos pelo modelo Hermia.

Camada de Torta (R^2) Figura (A)	Bloqueio Intermediário (R^2) Figura (B)	Bloqueio Padrão (R^2) Figura (C)	Bloqueio Total (R^2) Figura (D)
0,6298	0,7781	0,8706	0,9276

Fluxo de permeado na replicata da estratégia 2 com o efluente real.

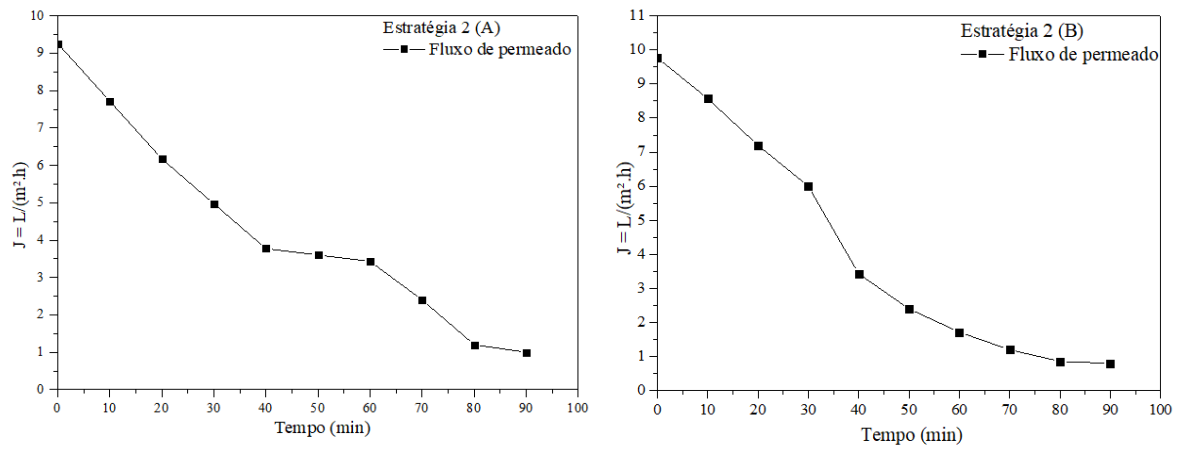


Figura A.16. Fluxo de permeado da estratégia 2.

Fluxo de permeado da replicata da estratégia 2.

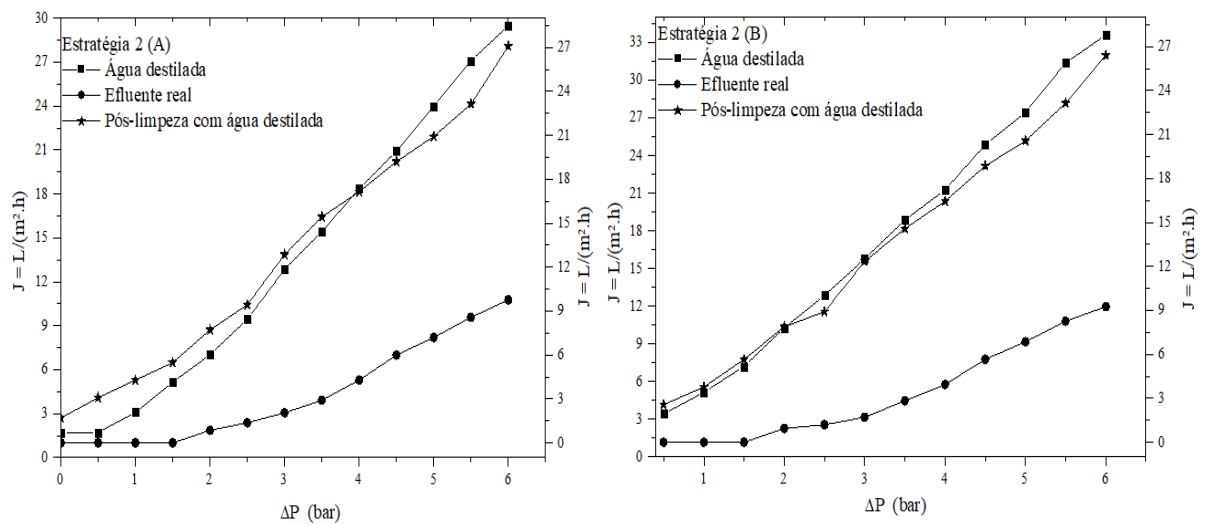


Figura A.17. Fluxo de permeado com água destilada, limpeza química e efluente real para a estratégia 2.