

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M**

**Uso de processos de separação por membranas no tratamento de
efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos
à base do ácido hexafluorzircônico**

Carolina de Moraes da Trindade

Química

Mestre em Química

Porto Alegre

2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Uso de processos de separação por membranas no tratamento de
efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos
à base do ácido hexafluorzircônico

Carolina de Moraes da Trindade

Química

Mestre em Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Dra. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

2014

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – UFRGS/PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Maria Alicia del Huerto Ulla
Universidad Nacional del Litoral – UNL
Facultad de Ingeniería Química

Prof. Dr. Eduardo Ernesto Miro
Universidad Nacional del Litoral – UNL
Facultad de Ingeniería Química

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Universidade FEEVALE

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, maio de 2014.

AGRADECIMENTOS

Sem perceber, ao longo da vida, nos cercamos de pessoas que com a única intenção de ajudar, tornam-se amigos e grandes companheiros. Pessoas estas que muitas vezes transformam os objetivos alheios, seus próprios ideais. Durante todo o período da realização deste trabalho percebi a existência destes companheiros, hoje amigos. Agradeço a presença, trabalho, estímulo e companheirismos, além do conhecimento oferecido.

Agradeço em especial a minha família, pelo apoio, confiança e incentivo, a minha orientadora, professora Andréa Moura Bernardes, pela orientação competente que contribuiu muito para que eu pudesse alcançar o objetivo desse trabalho.

Muito obrigada a todos!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Processos de Separação por Membranas	4
3.2 Membranas	7
3.3 Polarização por Concentração	8
3.3.1 Polarização por Concentração em PSM com ΔP como força motriz	8
3.3.2 Polarização por Concentração em PSM com ΔP como força motriz	10
3.4 Alimentação	11
3.5 Unidades de Separação (Módulos e Células)	13
3.6 Eletrodialise	17
3.7 Microfiltração	23
3.8 Nanofiltração	25
3.9 Parâmetros Operacionais para Microfiltração e Nanofiltração	26
3.10 Revestimento Nanocerâmico	27
3.10.1 Métodos de obtenção do revestimento nanocerâmico	28
3.10.2 Vantagens do Revestimento Nanocerâmico	31
4.1 Soluções de Trabalho	33
4.2 Membranas: Tipos e Caracterização	35
4.2.1 Tipos de Membranas	35
4.2.2 Caracterização das Membranas de MF e NF	36
4.3 Experimentos de Eletrodialise	37
4.4 Experimentos de Microfiltração e Nanofiltração	40
4.4.1 Microfiltração	42
4.4.2 Nanofiltração	43

4.5 Métodos Analíticos _____	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	44
5.1 Eletrodiálise _____	44
5.1.1 Curvas de Polarização _____	44
5.1.2 Ensaio de Eletrodiálise _____	53
5.1.3 Condutividade e pH _____	54
5.1.4 Variações das Concentrações Iônicas _____	58
5.2 Microfiltração _____	74
5.2.1 Determinação dos parâmetros experimentais _____	74
5.2.2 Ensaio de Microfiltração _____	77
5.3 Nanofiltração _____	80
5.3.1 Determinação dos parâmetros experimentais _____	80
5.3.2 Ensaio de Nanofiltração _____	87
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	91
7. CONCLUSÕES _____	93
8. TRABALHOS FUTUROS _____	95
9. TRABALHOS PUBLICADOS _____	96
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática de um PSM _____ 4
- Figura 2:** Representação esquemática de membranas isotrópicas e anisotrópicas com suas respectivas características _____ 8
- Figura 3:** Esquema representativo do efeito de concentração por polarização, onde: C_{Ab} – concentração de soluto na alimentação, C_{Am} – concentração de soluto na superfície da membrana, C_{Ap} – concentração de soluto no permeado, J_p – fluxo do permeado e δ – espessura da camada formada pelo acúmulo de soluto _____ 10
- Figura 4:** Representação esquemática de uma polarização por concentração em uma membrana catiônica de ED _____ 11
- Figura 5:** Representação esquemática em uma filtração com escoamento do tipo dead-end (perpendicular à membrana) _____ 12
- Figura 6:** Representação esquemática de uma filtração do tipo crossflow (tangencial à membrana) _____ 13
- Figura 7:** (A) Planta piloto de eletrodialise e (B) planta de escala industrial _ 14
- Figura 8:** Exemplos de membranas de troca iônica e espaçadores utilizados em ED _____ 14
- Figura 9:** Representação esquemática de membranas de troca iônica para eletrodialise _____ 18
- Figura 10:** Esquema de uma célula de eletrodialise com cinco compartimentos com membranas aniônicas e catiônicas arranjadas alternadamente _____ 20
- Figura 11:** Representação Esquemática de uma curva de polarização ____ 21

Figura 12: Membranas de MF: (A) screen filter – cross-flow e (B) depth filter – dead-end _____	24
Figura 13: Esquema representativo da obtenção de um filme de Zr pelo método de spray-pirólise _____	29
Figura 14: Diagrama da formação da camada nanocerâmica obtida pelo método sol-gel a partir de um sal de um metal solúvel _____	30
Figura 15: Diagrama esquemático da formação de um revestimento protetivo de Zr pelo método sol-gel _____	30
Figura 16: Esquema representativo da formação de um revestimento nanocerâmico à base do ácido hexafluorzircônico pelo método de conversão _____	31
Figura 17: Esquema comparativo entre linhas de revestimentos fosfatados e linhas de revestimentos nanocerâmicos mostrando o menor número de etapas e menor gasto energético _____	32
Figura 18: Esquema representativo de uma célula de eletrodialise de cinco compartimentos demonstrando o comportamento de cátions e ânions perante as membranas de troca iônica _____	38
Figura 19: Sistema de eletrodialise utilizado durante os ensaios _____	38
Figura 20: Esquema representativo de um sistema de filtração: (1) tanque de alimentação, (2) bomba, (3) unidade de separação, (4) membrana, (5) permeado, (6) manômetro, (7) válvula reguladora de pressão, (8) rotômetro e (9) termômetro _____	40
Figura 21: Sistema de filtração pressurizada da empresa PAM Membranas Seletivas® com um módulo de célula plana utilizada durante os ensaios de MF e NF _____	41

- Figura 22:** Módulo filtrante composto por três partes: (A) câmara pressurizada por onde entra a corrente de alimentação, (B) disco de aço poroso para suporte da membrana e (C) saída da corrente do permeado _____ 41
- Figura 23:** Gráfico contendo as possíveis espécies contendo zircônio presentes na solução BN9, salientando aqueles presentes em pH 4,5, obtido através do software Hidramedusa _____ 44
- Figura 24:** Curvas de polarização para a solução BN4,5 na configuração 1 _ 45
- Figura 25:** Comportamento químico das espécies Zr e F frente a uma variação de pH de 0 a 14, considerando as concentrações presentes na solução BN9 HCl 1,8 (Software Hidramedusa) _____ 46
- Figura 26:** Curvas de polarização para a solução BN9 HCl 1,8 com configuração 1 de célula _____ 47
- Figura 27:** Curva de polarização para BN9 HCl 1,8 com uma maior variação de corrente aplicada ao sistema de ED _____ 49
- Figura 28:** Curva de polarização da BN9 HCl 1,8 obtida utilizando a configuração 2 do sistema de ED _____ 51
- Figura 29:** Curva de polarização do BN9 HCl 1,8, utilizando a configuração 2, com suas três regiões características: (A) membrana catiônica e (B) membrana aniônica _____ 52
- Figura 30:** Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.1 (corrente de 40mA e tempo de 10h) _____ 55
- Figura 31:** Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.2 (corrente de 40mA e tempo de 30h) _____ 56
- Figura 32:** Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.3 (corrente de 80mA e tempo de 30h) _____ 57

- Figura 33:** Representação do mecanismo de Grotthus para o íon H^{+56} _____ 64
- Figura 34:** Imagem fotográfica das membranas HDX100 e HDX200 do compartimento central da ED.2 antes e após o ensaio finalizado _____ 65
- Figura 35:** Imagens de MEV-EDS mostrando que não há a presença de Zr e F antes da utilização das membranas (A) HDX200 e (B) HDX100 antes da utilização no ensaio de ED _____ 66
- Figura 36:** Imagens de MEV-EDS comprovando a presença de Zr e F sobre as membranas (A) HDX200 e (B) HDX100 após ensaio de ED _____ 67
- Figura 37:** Espécies previstas em solução em pH variando entre 0 e 14, através do software Hidramedusa _____ 69
- Figura 38:** Compactação da membrana PVDF 0,2 μ m com água deionizada a uma PTM 1bar à 25°C durante 180 minutos com velocidade tangencial de 200 L.h⁻¹ _____ 75
- Figura 39:** Permeabilidade da membrana PVDF 0,2 μ m para água deionizada e BN1, à 25°C, para os seguintes valores de PTM: 0,3, 05, 0,7 e 1bar _____ 76
- Figura 40:** Variação do fluxo do permeado ao longo do MF.1 em modo de concentração _____ 78
- Figura 41:** Compactação da membrana NF 270 à 25°C durante 180 minutos 81
- Figura 42:** Permeabilidade da membrana NF270 para água deionizada e BN1 em diferentes pH, à 25°C, para os seguintes valores de PTM: 5, 7, 10 e 12 bar _____ 82
- Figura 43:** Possíveis complexos iônicos de Zr presentes em solução em diferentes valores de pH salientado aqueles presentes em pH superiores a 5 _____ 85

Figura 44: BN1 em diferentes pHs, mostrando a presença de precipitado. (A) BN9 pH 4,5; BN1 pH 3; (B) BN1 pH 4,5 e (C) BN1 pH 9 ____ 86

Figura 45: Variação do fluxo do permeado ao longo do NF.1 em modo de concentração com pH 10 _____ 87

Figura 46: Imagens de MEV-EDS da membrana NF270 após realização de NF _____ 90

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Exemplos de PSM e suas características _____	6
Tabela II: Representação esquemática dos módulos de nanofiltração _____	16
Tabela III: Algumas características dos módulos filtrantes _____	17
Tabela IV: Soluções de trabalho com seus respectivos pH, condutividade (λ) e PSM _____	33
Tabela V: Caracterização das soluções comerciais e das soluções de trabalho _____	34
Tabela VI: Análise de DQO e COT para a solução comercial ZR14 [®] e para o banho nanocerâmico _____	35
Tabela VII: Membranas comerciais utilizadas em cada um dos PSM _____	36
Tabela VIII: Configurações do sistema de eletrodialise _____	39
Tabela IX: Condições experimentais dos ensaios de eletrodialise. _____	53
Tabela X: Extração percentual de Zr e F do compartimento central de cada um dos ensaios de ED _____	60
Tabela XI: Variação da concentração iônica nos compartimentos da célula de eletrodialise _____	62
Tabela XII: Concentração das espécies Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} nos compartimentos da célula de eletrodialise para ED.1, ED.2 e ED.3 _____	71
Tabela XIII: Extração percentual ocorrida das espécies iônicas estudadas neste trabalho no compartimento central da célula de eletrodialise em cada um dos ensaios realizados _____	73
Tabela XIV: Concentração de Zr em MF.1 nos FCV 1,5, 5, 7 e 9 _____	79

Tabela XV: Concentração das espécies Zr e F em cada uma das PTM testadas em cada teste de Lp _____ 84

Tabela XVI: Rejeição das espécies Zr e F, em termos de concentração, durante NF.1 com pH controlado _____ 88

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PSM: Processo de separação por membrana

ED: Eletrodialise

MF: Microfiltração

NF: Nanofiltração

UF: Ultrafiltração

OR: Osmose reversa

ΔC : Variação de concentração

ΔP : Variação de pressão

ΔE : Variação de potencial elétrico

ΔT : Variação de temperatura

MW/MWCO: Peso molecular (compostos orgânicos)

Da: Dalton (Unidade de peso molecular)

BN: Banho nanocerâmico

PTM: Pressão Transmembrana

C_i: Concentração inicial

C_f: Concentração final

C_a: Concentração na alimentação

C_p: Concentração no permeado

Cl: Cromatografia Iônica

AA: Espectroscopia de absorção atômica

ICP-OES: Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

DQO: Demanda química de oxigênio

TOC: Carbono orgânico total

MEV-EDS: Microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios-x

HDX100: Membrana de eletrodialise - catiônica

HDX200: Membrana de eletrodialise - aniônica

PDVF 0,2 μm : Membrana de microfiltração

NF270: Membrana de nanofiltração

Jp: Fluxo

Lp: Permeabilidade

FCV: Fator de concentração volumétrica

f: Fator de rejeição

iLim: Corrente limite

λ : Condutividade

RESUMO

Nas últimas décadas, todos os países começaram a se preocupar com as questões ambientais e com a proteção ao meio ambiente. Esta preocupação é decorrente, principalmente, das normas e legislações ambientais que estão cada vez mais rígidas. A indústria galvânica é uma das principais atividades que sofreram, e ainda estão sofrendo, modificações para se adequar ao “ambientalmente correto”. A indústria de tratamento de superfícies é uma das grandes geradoras de resíduos perigosos pelo fato de apresentar em sua constituição componentes potencialmente tóxicos como cádmio e cromo. Com o objetivo de minimizar esta toxicidade novas linhas de revestimentos livres destes componentes estão sendo utilizadas, como os nanocerâmicos. Estas linhas já são empregadas mundialmente e vêm ganhando cada vez mais mercado, no entanto é um processo aplicado há menos de quinze anos, não possuindo ainda um estudo sistemático do tratamento dos efluentes gerados, visando reúso de água e de produtos químicos. Assim, este trabalho foi realizado tendo em vista desenvolver uma alternativa de tratamento apropriada para o efluente de revestimento nanocerâmico. Foi avaliada a utilização de processos de separação por membrana (PSM) para o tratamento de um efluente sintético a partir de linha de revestimentos nanocerâmico à base do ácido hexafluorzircônico. Três PSM foram testados: eletrodialise (ED), microfiltração (MF) e nanofiltração (NF). Os resultados obtidos indicaram que três parâmetros foram os fatores determinantes do desempenho positivo ou negativo de cada um dos processos: tipo de membrana, complexação do elemento zircônio e pH da solução. Variações de pH de soluções contendo zircônio produzem diferentes complexos, que dependendo das características das membranas filtrantes (tamanho de poro e carga superficial) podem ser transportados, retidos e/ou rejeitados; determinando, assim, se ao final do PSM serão obtidas uma solução concentrada em Zr e F e outra sem a presença destes. Os melhores resultados obtidos para a NF, tornam este processo uma opção aplicável no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico.

ABSTRACT

In recent decades, all countries began to worry about environmental issues and the environmental protection. This concern is mainly due to the environmental rules and laws that are increasingly strict. The galvanic processes is one of the main activities that have suffered, and are still suffering, modifications to suit the "environmentally friendly". The surface treatment industry is a considerable generator of hazardous wastes because they had potentially toxic components in its constitution, as cadmium and chromium. In order to minimize this toxicity new coatings lines, free of these components, are being used, as nanoceramics. These lines are already used worldwide and are gaining more market, however it is a process applied for less than fifteen years, not having a systematic study of the treatment of effluents, aiming reuse of water and chemicals. This study was conducted in order to develop an appropriate alternative treatment for the effluent of nanoceramic coating process. The use of membrane separation processes (MSP) to treat a synthetic wastewater from a nanoceramic process based on hexafluorozirconic acid was evaluated. Three MSP were tested: electrodialysis (ED), microfiltration (MF) and nanofiltration (NF). The results indicated that three parameters were the determinants of positive or negative performance of each process: type of membrane, complexation of zirconium and pH of solution. The pH variations of solutions containing zirconium produce different complexes, and depending on the characteristics of membrane filters (pore size and surface charge), these complexes can be transported, retained and/or rejected. This fact is crucial to know if at the end of the MSP a concentrated solution with Zr and F and other without the presence of this ions will be produced. The best results were obtained for the NF, which makes this process an option in the treatment of effluents from nanoceramic coatings lines base on hexafluorozirconic acid.

1. INTRODUÇÃO

Questões ambientais recebem mais atenção a cada ano que se passa. A qualidade das águas em nosso planeta vem ganhando cada vez mais destaque dentro deste contexto. A maior restrição das normas ambientais para descarte de efluentes é um reflexo desta preocupação.

Todos os setores industriais são geradores de efluentes, em maior ou menor volume, e todos têm o dever de tratá-los de forma adequada para posterior descarte, dentro das normas previstas nas legislações ambientais.

Um setor industrial que tem passado por modificações nos últimos tempos é o de revestimento protetivos anticorrosivos, devido a este ainda apresentar na maioria de seus métodos componentes considerados potencialmente tóxicos, como cromo (Cr), cádmio (Cd), e outros altamente poluentes como o fosfato (PO_4^{2-}), responsáveis por diferentes tipos de contaminações ambientais. Exemplificando, Cr é acumulativo no meio ambiente e cancerígeno, já o PO_4^{2-} é um dos responsáveis pelo fenômeno conhecido como eutrofização, que promove um crescimento desordenado de plantas em ambientes aquáticos, diminuindo assim a concentração de oxigênio disponível na água e levando à mortandade de espécies aquáticas.

Com o objetivo de eliminar a utilização destes compostos tóxicos, e seus efeitos nocivos, novas linhas de revestimentos anticorrosivos vêm sendo desenvolvidas, dentre estas estão a linhas de revestimentos nanocerâmicos.

Revestimentos nanocerâmicos utilizam como base um ácido fluoretado, de zircônio e/ou titânio, que por meio de reações químicas com o substrato a ser protegido forma uma camada protetiva de óxido, com espessura nanométrica, sobre ele. Estudos já realizados demonstraram que este tipo de revestimento apresenta características anticorrosivas tão boas quanto àquelas proporcionadas por linhas que apresentam Cr, PO_4^{2-} e Cd em sua constituição.

Para um melhor resultado, dentro das questões ambientais, além de uma mudança no método de obtenção de revestimentos anticorrosivos, é importante o desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes

diferente daqueles convencionais, como coagulação, precipitação e complexação, que são grandes consumidores de água, reagentes químicos e geradores de lodo, características estas que não se enquadram em uma proposta ambientalmente correta.

Como ainda não existem estudos sobre um possível método para o tratamento destes novos efluentes, a tendência é o uso de tecnologias limpas, como os processos que utilizam separação por membranas. Por meio destes processos, seria possível a recuperação de componentes, para posterior reposição do banho anticorrosivo, e água para reuso na própria linha de revestimento nanocerâmico ou em algum outro setor da empresa.

Assim, nesta tese foram avaliados processos de separação por membranas como alternativa no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a utilização de processos de separação por membranas (PSM) no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base de zircônio e fluoreto, visando à recuperação de água e de uma solução concentrada nestas espécies para reutilização.

2.2 Objetivos Específicos

- ↳ Verificar a eficiência do processo de eletrodialise no tratamento de efluentes nanocerâmicos:
 - Estabelecer parâmetros operacionais: densidade de corrente, configuração de célula e tempo de tratamento;
 - Avaliar o transporte de Zr e F através das membranas de troca iônica;
 - Identificar a influência do pH na eficiência do processo de ED.
- ↳ Verificar a eficiência dos processos de microfiltração e nanofiltração no tratamento de efluentes nanocerâmicos:
 - Estabelecer parâmetros operacionais: pressão transmembrana, velocidade tangencial e tempo de tratamento;
 - Avaliar a rejeição de Zr e F pela membrana de microfiltração e nanofiltração;
 - Identificar a influência do pH na eficiência do processo de NF.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de Separação por Membranas

Neste capítulo serão descritos os conceitos básicos dos processos de separação por membranas (PSM), como:

- tipos de PSM;
- membranas;
- aplicação.

Processos de separação por membranas são processos nos quais se utiliza uma membrana como barreira física seletiva para a separação total ou parcial de espécies químicas. Os PSM são tecnologias limpas cada vez mais utilizadas em diversos setores industriais, que proporcionam rendimentos similares, ou até superiores, aos processos ditos convencionais, sendo efetivos na separação sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-gás e gás-gás^{1,2,3}. A Figura 1 é uma representação esquemática de um PSM.

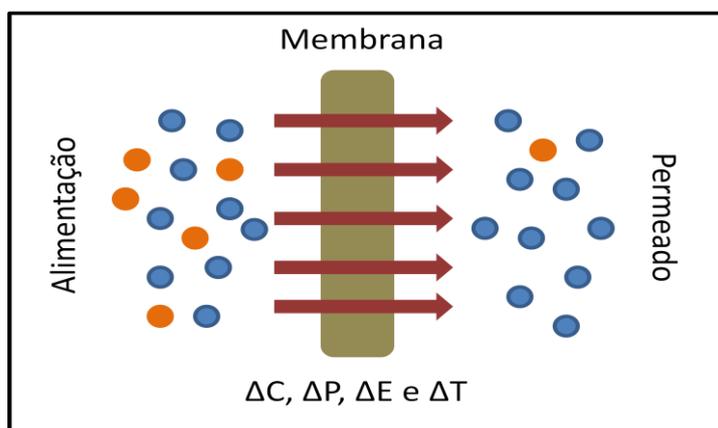


Figura 1: Representação esquemática de um PSM³

De acordo com a figura acima, pode-se dizer que um PSM possui três fases: a alimentação, que apresenta os componentes a serem concentrados, ou removidos; o permeado, que possui os componentes que passaram através da membrana; e a membrana propriamente dita⁴.

Para que ocorra um transporte através da membrana é necessária uma força motriz para o processo. Em PSM a força motriz pode ser: uma diferença de concentração (ΔC), um gradiente de pressão (ΔP), um gradiente de temperatura (ΔT) ou a diferença de potencial elétrico (ΔE)^{2,4}.

Em geral, os PSM são divididos de acordo com as suas características de separação, que envolvem o tamanho dos materiais que podem ser separados e a força motriz aplicada⁵, são eles:

- Microfiltração;
- Ultrafiltração;
- Nanofiltração;
- Osmose Reversa;
- Diálise;
- Eletrodialise;
- Pervaporação;
- Permeação de Gases;
- Membranas Líquidas.

Dentre todos os PSM citados acima a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR) e Eletrodialise (ED) são os mais comumente aplicados no tratamento de águas e efluentes. A Tabela I apresenta estes PSM com suas respectivas forças motrizes, mecanismos de transporte, material retido e material permeado^{1,3,5}.

Tabela I: Exemplos de PSM e suas características⁵

PSM	Força Motriz	Mecanismo de Separação	Retido	Permeado
Microfiltração (MF)	ΔP (0,2-5 bar)	Peneira (estereoquímico)	Material em suspensão, bactérias MW>500000 Da(0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1-7 bar)	Peneira; Exclusão molecular	Colóides, macromoléculas MW>2000 Da	Água, sais e compostos de baixa massa molecular
Nanofiltração (NF)	ΔP (5-25 bar)	Exclusão de Donnan; Peneira; Exclusão molecular	Moléculas 500 Da > MW<2000 Da	Água, sais e compostos de baixa massa molecular
Osmose Reversa (OR)	ΔP (15-80 bar)	Peneira; Exclusão molecular	Todo material solúvel ou em suspensão	Água e solventes
Diálise (D)	ΔC	Difusão	Moléculas MW>5000 Da	Íons e compostos orgânicos de baixo peso molecular
Eletrodialise (ED)	ΔE	Permeabilidade iônica	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons

Um dos parâmetros que determinam se um PSM será efetivo ou não no tratamento de água ou de um efluente, por exemplo, é a membrana utilizada durante o processo. Devido à importância será aberta posteriormente uma seção dentro deste capítulo para explanar suas principais características e influências em um PSM, dando ênfase naqueles que serão utilizados ao longo deste trabalho: ED, MF e NF.

3.2 Membranas

As membranas utilizadas em PSM são barreiras físicas que podem ser espessas ou finas, naturais ou sintéticas, densas ou porosas, neutras ou carregadas, orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (não-poliméricas). Todas essas variáveis são função das diferentes aplicações dos PSM. A principal característica que uma membrana deve apresentar é a capacidade de um transporte seletivo de diferentes componentes. Os PSM apresentam configurações distintas para unidades filtrantes, devido a isso as membranas apresentam diferentes formas, como tubulares, planas e espiraladas^{2,6}.

As membranas poliméricas são normalmente fabricadas de acetato de celulose, polissulfonada, polietersulfonada, poliacrilonitrila, polieterimida e policarbonato. Já as não-poliméricas geralmente são feitas de material cerâmico, carbono, óxidos metálicos e metais^{1,2}.

As membranas densas e porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Esta diferenciação está relacionada com as características morfológicas que as membranas apresentam em toda sua espessura. As membranas anisotrópicas diferenciam-se das isotrópicas pela presença de uma película, com aproximadamente 1 μm de espessura, sobre uma das superfícies da membrana. Esta película apresenta-se “mais fechada” que o restante da membrana, com ou sem a presença de poros. Quando o material formador da película é o mesmo formador do restante da membrana ela é denominada anisotrópica integral, caso contrário é dita anisotrópica composta^{2,3,4,6}. A Figura 2 demonstra, esquematicamente, os tipos de membranas isotrópicas e anisotrópicas.

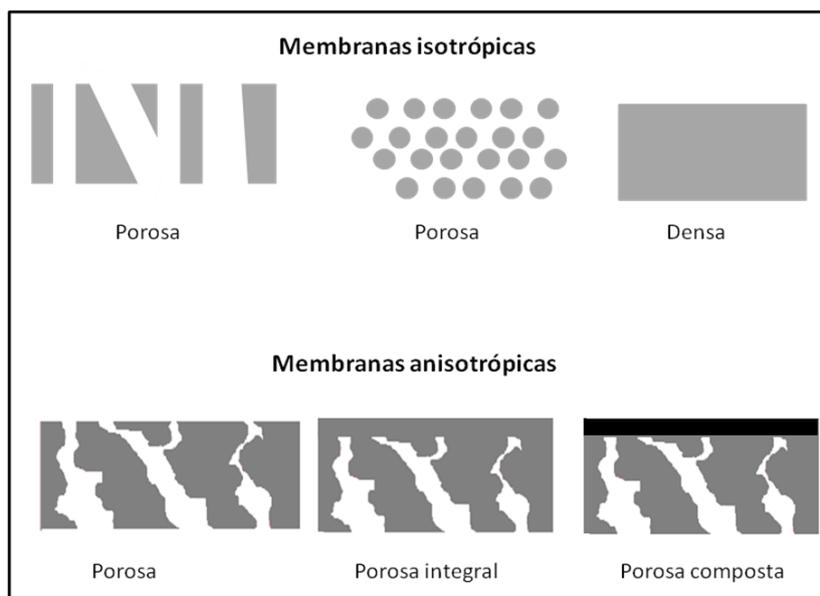


Figura 2: Representação esquemática de membranas isotrópicas e anisotrópicas com suas respectivas características³

A seletividade da membrana frente a diferentes compostos químicos e a força motriz propulsora do PSM determinam se o desempenho de separação será bom ou não. Todos os PSM apresentam um fenômeno, polarização por concentração, que tem relação direta com as membranas. A maneira como este fenômeno ocorre varia de acordo com o tipo de força motriz que é aplicada ao sistema².

3.3 Polarização por Concentração

A polarização por concentração ocorre quando um dos parâmetros de operação de um PSM não está de acordo com os demais. Cada tipo de força motriz existente em PSM promove de forma diferenciada a ocorrência da polarização por concentração. Nos parágrafos que seguem serão explicados como acontece a polarização por concentração em PSM que tem como forças motrizes ΔP , referente a MF e NF, e ΔE , aplicada em ED.

3.3.1 Polarização por Concentração em PSM com ΔP como força motriz

A polarização por concentração se dá quando ocorre a concentração de partículas, moléculas e/ou íons em uma camada próxima a superfície da membrana. Esta alta concentração sobre a superfície da membrana,

comparada com a concentração no seio da solução, leva a uma redução no transporte através das membranas ^{1,2,7}.

A formação de precipitados sobre a superfície da membrana pode ser decorrente de uma polarização por concentração. Estes precipitados podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo da composição química da solução que está sendo tratada. Assim como a polarização por concentração, a precipitação sobre a superfície da membrana reduz o transporte ^{8,9}.

Em PSM com ΔP como força propulsora a ocorrência da polarização por concentração se dá pelo acúmulo de soluto na superfície da membrana filtrante, decorrente da rejeição de alguns componentes da solução que está sendo tratada, que promove um declínio no fluxo do permeado ^{10,13}.

Uma maior concentração de soluto próximo a superfície da membrana, em relação a concentração de soluto no seio da solução, provoca uma movimentação difusiva do soluto para o seio da solução, produzindo assim uma maior resistência à passagem de solvente pela membrana ¹¹.

Ao contrário do que poderia ser pensado, um aumento de pressão não leva a uma recuperação do fluxo de permeado, ao contrário leva a um aumento equivalente da resistência à passagem do solvente pela membrana, permanecendo assim o fluxo constante, inalterado. Nesta situação é encontrado o fluxo limite, que determina a pressão que será utilizada durante a operação de um PSM ¹².

A Figura 3 apresenta uma situação de concentração por polarização, na qual solutos provenientes do fluxo de alimentação encontram-se com solutos rejeitados pela membrana, formando assim uma camada de alta concentração de soluto. A formação desta camada altamente concentrada com soluto sobre a superfície da membrana diminuiu a eficiência do PSM ^{6,13,14}.

É interessante ressaltar que mesmo após a ocorrência do efeito de polarização por concentração, em certos casos, o fluxo de permeado pode ser recuperado através da limpeza da membrana, que se dá de forma mecânica ou química ^{4,6,14}.

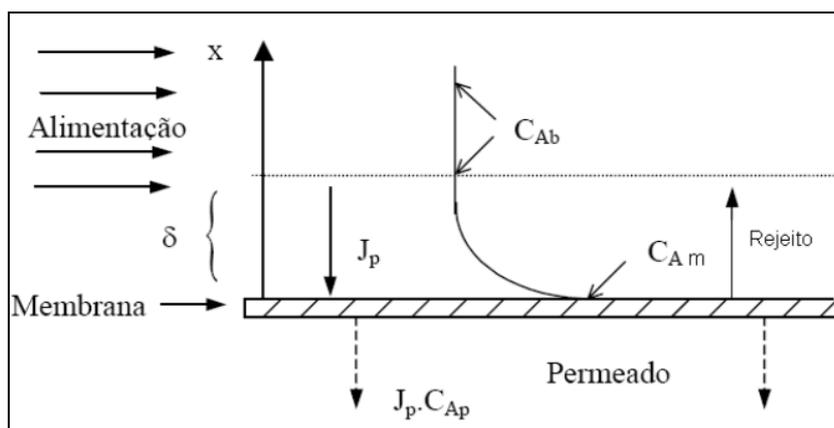


Figura 3: Esquema representativo do efeito de concentração por polarização, onde: C_{Ab} – concentração de soluto na alimentação, C_{Am} – concentração de soluto na superfície da membrana, C_{Ap} – concentração de soluto no permeado, J_p – fluxo do permeado e δ – espessura da camada formada pelo acúmulo de soluto⁶

3.3.2 Polarização por Concentração em PSM com ΔP como força motriz

Quando se utiliza a ED, que tem como força motriz um ΔE , para o tratamento de uma solução o objetivo é que cátions e ânions sejam transportados através de uma membrana de troca iônica como resultado da aplicação de uma corrente ao sistema^{6,14}.

A aplicação de uma corrente elétrica com valor maior do que a corrente limite de trabalho promove uma passagem de íons através da membrana superior àquela que ela pode suportar. Desta forma, em um dos lados da membrana a concentração de íons cai a zero, enquanto que do outro lado ocorrerá um acúmulo de íons, devido a maior taxa de transporte, que não conseguem se difundir para o seio da solução com a mesma velocidade. Esta situação caracteriza a fenômeno de polarização por concentração em um PSM com ΔE como força motriz¹⁵. Para que este fenômeno não ocorra, ou tenha sua intensidade reduzida, na prática são realizadas curvas de polarização para a solução de trabalho, onde se determina a corrente limite de operação. A utilização de espaçadores entre as membranas e fluxo turbulento no interior da célula de ED também pode evitar a polarização por concentração¹⁶. A Figura 4 apresenta um esquema, simplificado, de como ocorre a polarização por concentração em ED, tendo como exemplo uma membrana de troca iônica catiônica.

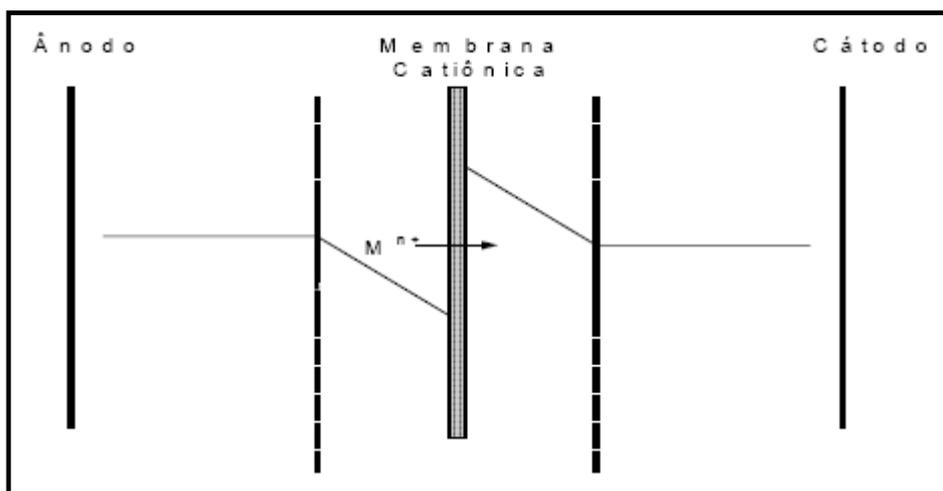


Figura 4: Representação esquemática de uma polarização por concentração em uma membrana catiônica de ED⁶

A polarização por concentração, junto com mudanças de pH que podem ocorrer durante os PSM, levam à formação de precipitados na solução que se depositam sobre a superfície das membranas. Estes precipitados recebem denominações diferentes, *fouling* e *scaling*, de acordo com sua composição^{6,10,17}.

3.4 Alimentação

Outro parâmetro que influencia na ocorrência da polarização por concentração e precipitação é a forma de alimentação da unidade separadora do PSM. Quando a força motriz do PSM é uma variação de pressão (ΔP) a alimentação pode-se dar de duas maneiras: verticalmente à superfície da membrana (*dead-end*) e horizontalmente à superfície da membrana (*crossflow*)^{1,2,4,18}.

Utilizando uma alimentação em modo de *dead-end* a solução a ser tratada é escoada perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo assim um acúmulo do material antes suspenso em solução sobre a superfície da membrana (torta), levando à redução do fluxo de permeado, atuando desta forma na eficiência do PSM e diminuindo a vida útil da membrana^{2,7}. A Figura 5 apresenta um PSM com escoamento do tipo *dead-end*.

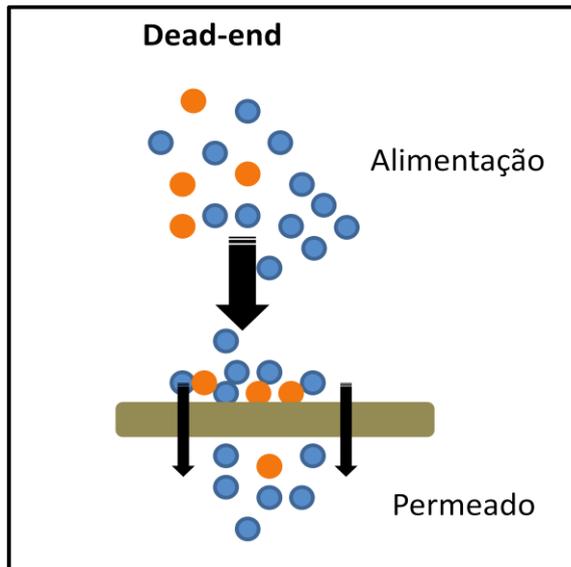


Figura 5: Representação esquemática em uma filtração com escoamento do tipo *dead-end* (perpendicular à membrana)^{1,2}

Em um PSM com escoamento da alimentação do tipo *crossflow* a solução a ser tratada após entrar na unidade de separação passa paralelamente à superfície da membrana e divide-se em duas linhas, uma perpendicular à membrana, a qual se refere ao permeado, e outra paralela à membrana, correspondente ao concentrado^{1,2,7}. A Figura 6 é uma representação do que ocorre quando se utiliza uma alimentação em *crossflow*. A vida útil da membrana aumenta quando se utiliza este tipo de escoamento, pois ele reduz a formação de precipitados e diminui o efeito de polarização por concentração⁷.

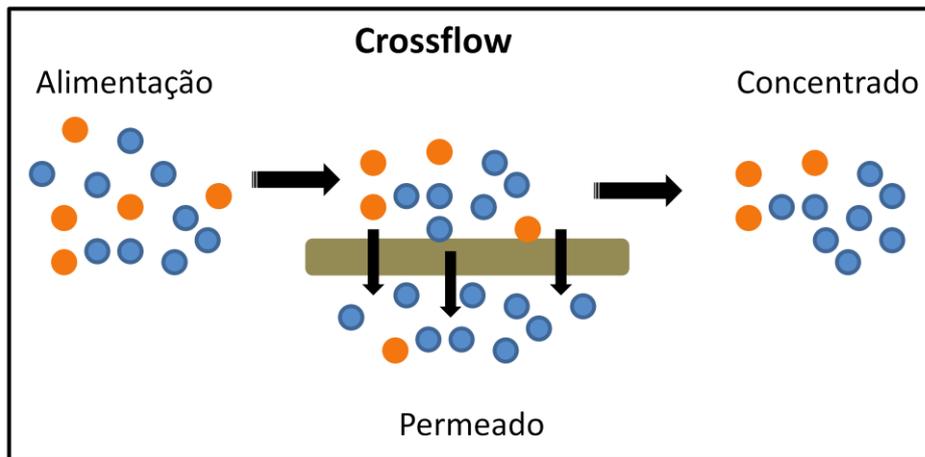


Figura 6: Representação esquemática de uma filtração do tipo *crossflow* (tangencial à membrana)^{1,2}

3.5 Unidades de Separação (Módulos e Células)

Diferentes PSM exigem diferentes tipos de unidades separadoras, os módulos. Eles são fabricados e utilizados de acordo com o tipo de PSM, tipo de membrana, força motriz e solução a ser tratada^{3,6}.

Em ED a unidade de separação recebe o nome de célula ou stack. Esta célula pode apresentar diferentes geometrias, tamanhos, números de compartimentos, que variam de dois até centenas, diferentes arranjos e número de membranas íon seletivas, apresentar ou não espaçadores⁵. A Figura 7 apresenta uma planta piloto e uma planta industrial de ED.

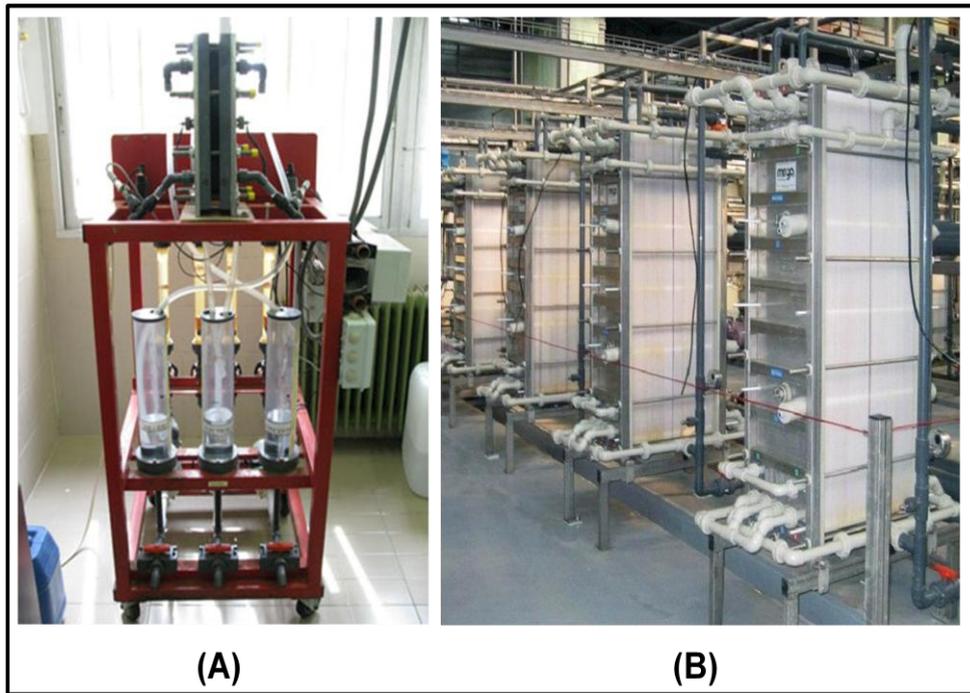


Figura 7: (A) Planta piloto de eletrodialise e (B) planta de escala industrial¹⁹

A presença de espaçadores e agitadores se deve ao fato destes minimizarem a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração, influenciando diretamente no rendimento da ED^{1,2,5,20}. Na Figura 8 estão demonstrados alguns tipos de membranas íon seletivas e espaçadores utilizados em células de ED.

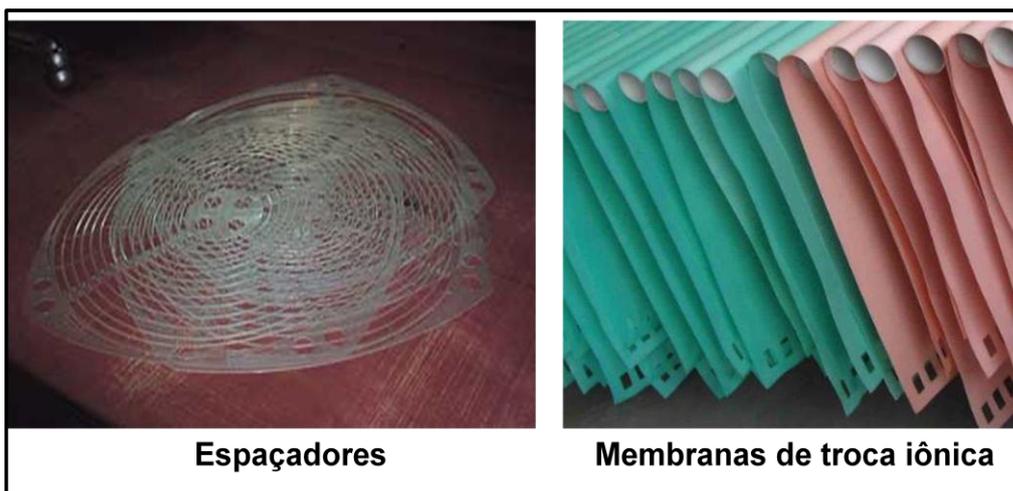


Figura 8:Exemplos de membranas de troca iônica e espaçadores utilizados em ED^{21,22}

A MF e a NF utilizam módulos semelhantes, nos quais as mudanças estão basicamente no tipo de alimentação, valor de ΔP e tipo de membrana. Os principais tipos de módulos utilizados em MF e NF estão apresentados na Tabela II ^{1,2}. A Tabela III descreve as características mais relevantes de cada um deles.

Tabela II: Representação esquemática dos módulos de nanofiltração^{3,6}

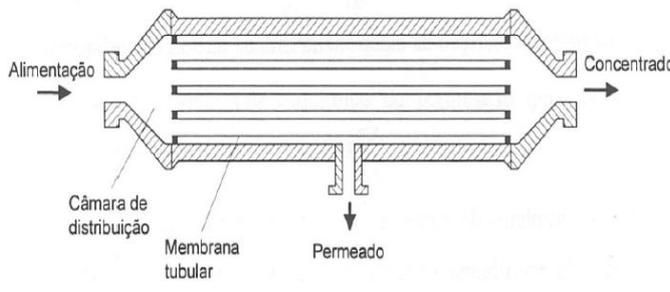
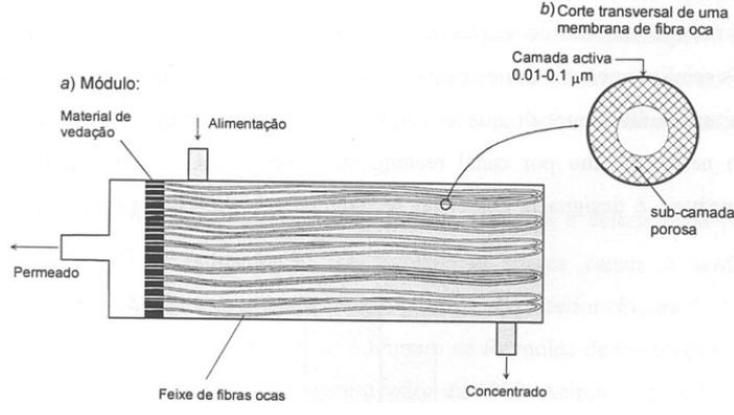
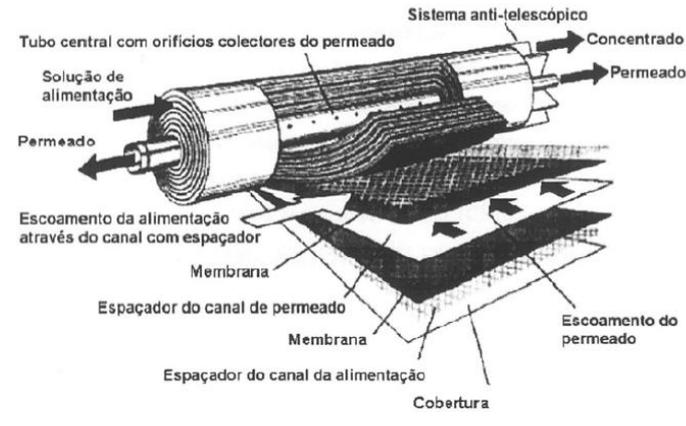
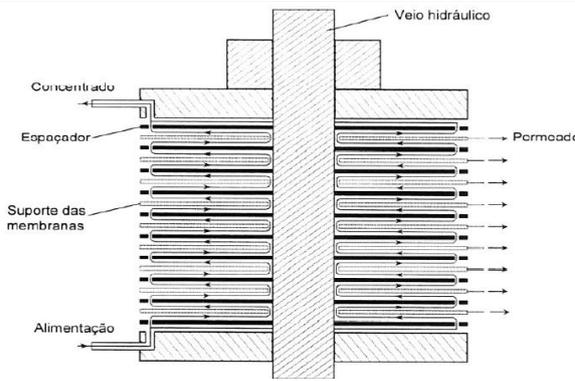
Tipo de Módulo	Esquema Ilustrativo
<p>Tubular</p>	
<p>Fibra Oca</p>	
<p>Espiral</p>	
<p>Plano</p>	

Tabela III: Características dos módulos filtrantes^{3,6}

Tipo de módulo	Características
Tubular	Conjunto de tubos rígidos porosos revestidos pela membrana de nanofiltração organizados paralelamente. A alimentação passa pelo interior dos tubos enquanto o permeado goteja na superfície externa.
Fibra Oca	Fibras ocas com diâmetros que variam entre 25 a 250µm. A solução de alimentação flui pelo interior das fibras e o permeado escoava para fora através da base destas.
Espiral	Matriz de fibra de vidro revestida externamente pela membrana de nanofiltração. A solução escoava sobre a membrana e o permeado flui até o tubo coletor, através do tubo interno. Neste tipo de módulo a solução de alimentação pode fluir por varias membranas.
Plano	Módulo de pratos empilhados que apresentam ranhuras por onde escorrem o permeado, após ter passado pela membrana de nanofiltração, até o tubo central para posterior coleta.

3.6 Eletrodiálise

A eletrodiálise é que um processo de separação por membranas de troca iônica, catiônica e aniônica, e tem como força motriz uma corrente elétrica ou potencial elétrico (ΔE). A migração dos íons pelas membranas em um processo de eletrodiálise ocorre baseada nas linhas do campo elétrico existentes no sistema. As membranas utilizadas neste método de tratamento de efluentes são efetivamente resinas de troca iônica na forma laminar eletrocarregadas e apresentam permeseletividade específica para

cátions - membranas catiônicas, para ânions - membranas aniônicas, ou para ambos, as chamadas membranas bipolares. A diferenciação entre elas é feita pelo tipo de carga fixada na matriz polimérica^{5,23}.

Nas membranas catiônicas os grupamentos fixados no interior dos seus canais podem ser $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, sendo os mais comuns $-\text{SO}_3^-$ e $-\text{COO}^-$. Já nas membranas com seletividade para ânions os grupamentos mais comuns são $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, sendo os mais utilizados $-\text{R}_3\text{N}^+$ e $-\text{R}_2\text{NH}^+$.

Para que ocorra o processo de passagem de íons pelas membranas, os grupos fixados devem estar em equilíbrio elétrico com íons de carga oposta a sua. Além disso, dentro dos canais existem contra-íons, que são mais ou menos excluídos da matriz polimérica devido a sua carga idêntica dos grupos fixados responsáveis pela seletividade da membrana (Princípio de Exclusão de Donnan). A Figura 9 apresenta representações esquemáticas de como ocorre o transporte e as interações através das membranas de troca iônica, catiônica e aniônica.

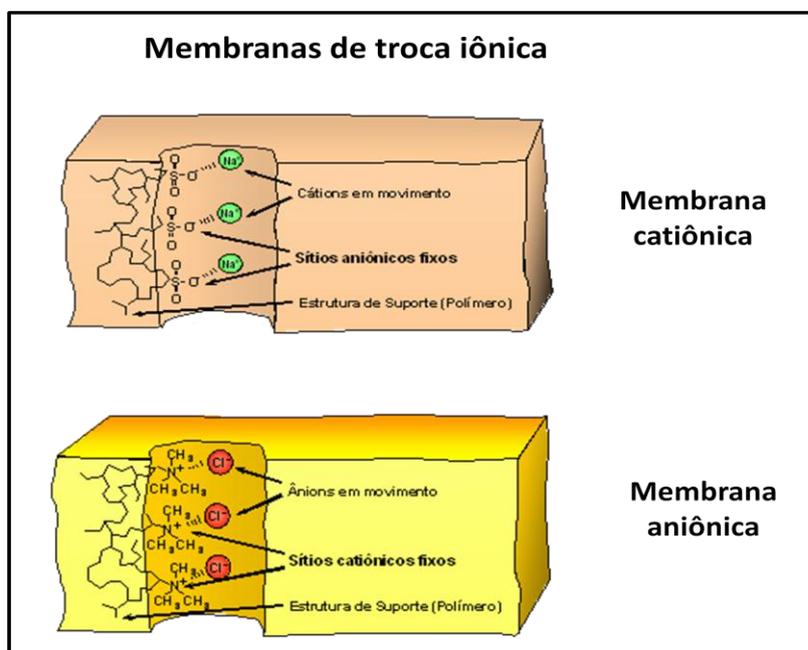


Figura 9: Representação esquemática de membranas de troca iônica para eletrodialise²²

As membranas devem possuir propriedades que demonstrem sua eficiência na utilização em eletrodialise, como: alta permeseletividade, baixa resistência elétrica, alta resistência mecânica, alta resistência química e baixa difusão de água.

O processo de eletrodialise é limitado principalmente pelo efeito de seletividade e transferência de íons das membranas. Estas duas características são afetadas pela afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, a concentração dos grupos de troca, valência dos íons, concentração dos eletrólitos, hidrofobicidade da membrana, grau de reticulação da membrana e sua morfologia.

Quando uma diferença de potencial elétrico é estabelecida entre os dois eletrodos, os cátions migram em direção ao cátodo, ou seja, o eletrodo carregado negativamente, enquanto os ânions migram para o ânodo, carregado positivamente. Os cátions permeiam a membrana catiônica, já na membrana aniônica eles são barrados, isto é, mantidos em seu compartimento inicial. O motivo para os cátions ficarem retidos em seu compartimento inicial deve-se à carga positiva existente na membrana aniônica. Com os ânions ocorre o oposto. O resultado final da migração de íons é um aumento na concentração de íons em um compartimento com consequente redução iônica, do mesmo íon, em outro compartimento.

A Figura 10 representa uma célula de eletrodialise de cinco compartimentos com membranas de troca iônica arranjadas alternadamente. Este esquema de célula será o utilizado durante a realização deste trabalho.

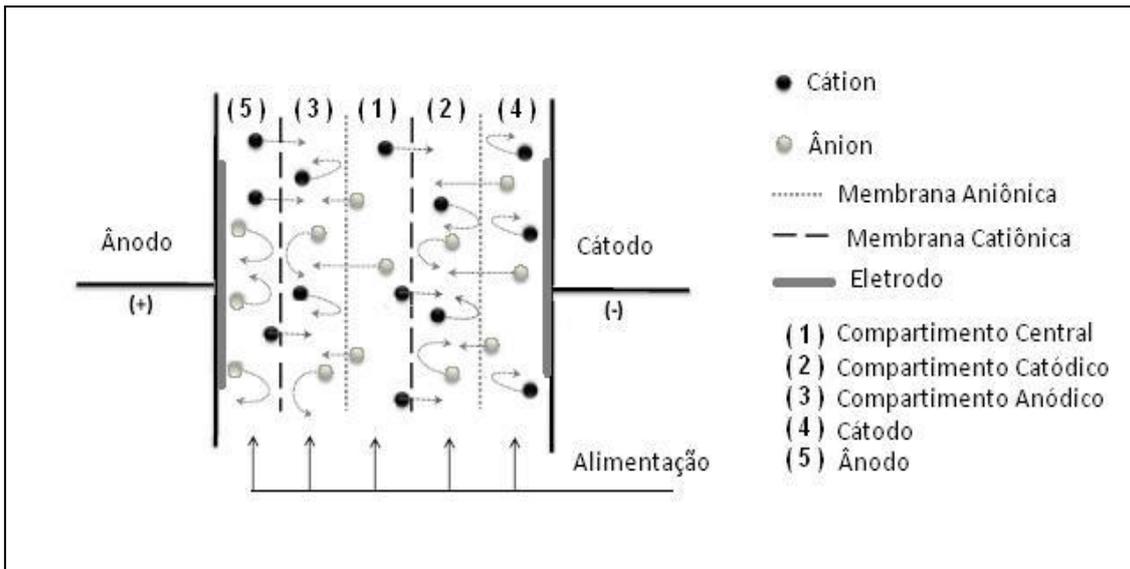


Figura 10: Esquema de uma célula de eletrodialise com cinco compartimentos com membranas aniônicas e catiônicas arranjadas alternadamente

Levando-se em conta o esquema apresentado na Figura 10 ocorrerá uma alternância entre os compartimentos concentrados aniônica e catiônica.

Além do arranjo alternado das membranas, como descrito acima, a unidade de eletrodialise pode ser equipada com membranas de troca iônica dispostas de diferentes maneiras. O que determina a disposição das membranas é o tipo de recuperação que se deseja, por exemplo, uma solução concentrada cationicamente ou uma solução concentrada anionicamente.

O desempenho do processo de separação por eletrodialise em diferentes aplicações práticas depende, basicamente, das propriedades das membranas, da composição da solução de trabalho, da configuração da célula e do fluxo de alimentação do sistema.

Outro elemento de grande importância no processo de eletrodialise é o tipo de eletrodo que será utilizado no processo; este deve ser inerte, isto é, não sofrer degradação com as soluções utilizadas na célula de ED, e de preferência de um valor econômico não muito alto.

A eficiência do processo de eletrodialise está diretamente relacionada com o fenômeno de polarização por concentração, e com a capacidade de transporte iônico das membranas de íon seletivas.

As curvas de polarização permitem determinar a densidade de corrente limite, para evitar a polarização por concentração, e estipular as melhores condições para posteriormente realizar os ensaios de bancada e, posteriores, tratamentos por eletrodialise. Por meio destas curvas, expressas normalmente por potencial vs corrente, verifica-se a resistência do sistema em diferentes correntes. A utilização de uma densidade de corrente superior à densidade de corrente limite do sistema promove o fenômeno de polarização por concentração, levando a uma queda na eficiência do processo de eletrodialise. Esta redução de eficiência deve-se ao aumento da resistência elétrica da solução e da dissociação da água. Essa dissociação da água promove uma mudança de pH nos compartimentos da célula de eletrodialise e este acontecimento pode levar à formação de precipitados, que posteriormente podem se depositar sobre a superfície e/ou canais das membranas de troca iônica, impedindo o transporte esperado deste PSM. A Figura 11 mostra a representação esquemática de uma curva de polarização, destacando as suas três regiões características.

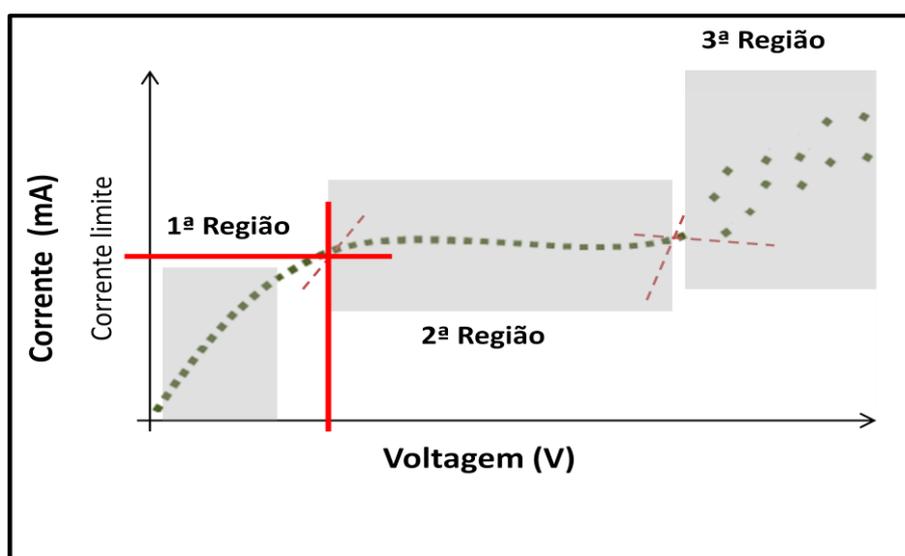


Figura 11: Representação Esquemática de uma curva de polarização¹⁶

Na Figura 11 a primeira região apresenta uma relação linear entre densidade de corrente e potencial. Nesta região supõe-se que há um estado de quase equilíbrio entre a interface da membrana e a solução, também chamada de região ôhmica. A segunda região apresenta-se na forma de platô e neste ponto é determinada a corrente limite para o sistema. Este platô ocorre porque a concentração das espécies iônicas cruzando a membrana tende a zero na camada limite. Na terceira região ocorre a condução da corrente pelas espécies H^+ e $(OH)^-$, formadas na dissociação da água.

A ocorrência de *scaling* e *fouling* interfere no bom desempenho da eletrodialise no processo de tratamento para efluentes, pois depositam-se na superfície ou dentro dos canais das membrana.

O *fouling* ocorre, normalmente, nas membranas aniônicas, já que a maioria dos colóides possuem carga negativa. Tamanho de molécula, carga, hidrofiliicidade e solubilidade são parâmetros que influenciam na formação do *fouling*.

Scaling são incrustações inorgânicas na membrana. A formação deste precipitado pode ser resultado de uma eletrodialise realizada com uma corrente acima da corrente limite. Essa alta corrente promove uma maior dissociação da água, alterando o pH do meio, que por sua vez influencia na solubilidade das espécies em solução.

Na tentativa de solucionar, ou evitar tais efeitos, dois processos são bastante utilizados: a eletrodialise reversa e a limpeza com soluções ácidas ou alcalinas. A eletrodialise reversa é a mudança da polaridade dos eletrodos e dos fluxos das soluções em intervalos de tempo específicos. Essa mudança de polaridade faz com que ocorra a redissolubilização do precipitado. Já a solução de limpeza é escolhida de acordo com o tipo de incrustação: se for de origem orgânica a limpeza é feita com uma solução alcalina, normalmente hidróxido de sódio (NaOH); quando o precipitado é inorgânico a limpeza se faz com solução ácida, ácido clorídrico (HCl), por exemplo. A limpeza é feita com a circulação da solução escolhida dentro do sistema de eletrodialise.

A extração percentual (E_p) realizada pelas membranas de troca iônica é determinada pela seguinte equação:

$$E_p (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Onde, C_i é a concentração inicial de uma espécie iônica em um determinado compartimento no início do ensaio de eletrodialise e C_f é a concentração desta mesma espécie iônica ao final do ensaio.

3.7 Microfiltração

A MF é o PSM mais próximo da filtração clássica e, sendo um dos mais antigos, possui aplicabilidade nas mais diversas áreas industriais. Como usa membranas porosas com poros na faixa de 0,1 a 1 μm é utilizada principalmente para a separação de materiais em suspensão, por exemplo micropartículas, bactéria e coloides, assim todas partículas suspensas que apresentarem tamanho maiores que os poros da membrana serão retidas pela membrana e aquelas de menores diâmetro serão parcialmente retidas. Dentre os PSM que apresentam uma diferença de pressão como força motriz do sistema a MF é a que utiliza uma menor variação, de 0,1 a 2 bar^{24,25}.

Em uma MF a retenção de partículas é feita basicamente por exclusão estereoquímica, efeito peneira. A difusão de partículas e a diferença de pressão osmótica entre as soluções de alimentação e do permeado são insignificantes neste processo^{1,3,5,7}.

Assim como todos os outros PSM, a eficiência do processo de MF depende do tipo de membrana, tipo de módulo de separação e modo de alimentação, que é escolhido de acordo com a solução a se tratada. O tipo de módulo, unidade de separação, apresenta-se comumente nas seguintes formas: de pratos, tubular e espiral. A alimentação do sistema pode ser do tipo *crossflow* ou *dead-end*.

Existem dois tipos de membranas microfiltrantes em uso, cada um deles possui uma melhor aplicabilidade, de acordo com a forma de alimentação da unidade de separação^{25,26}.

No primeiro tipo, as membranas apresentam pequenos poros em toda sua superfície, semelhante a uma tela/grade que retém todas as partículas com diâmetro superior a eles (*screen filter*). Este tipo de membrana é comumente aplicado em MF crossflow, pois uma recirculação da solução auxilia a limpeza da superfície da membrana. Essa limpeza diminui o efeito de polarização por concentração e prolonga a vida útil das membranas de microfiltração. Já no segundo, mais utilizado em MF dead-end com soluções com baixas concentrações de partículas em suspensão, as membranas possuem poros largos na superfície que vão afunilando ao longo da espessura da membrana (*depth filter*). Neste caso as partículas entram na membrana e são retidas pelo estreitamento dos poros presentes na superfície ou são adsorvidas nas paredes do poro^{1,2}. A Figura 12 apresenta as diferenças entre estes dois tipos de membrana de MF.

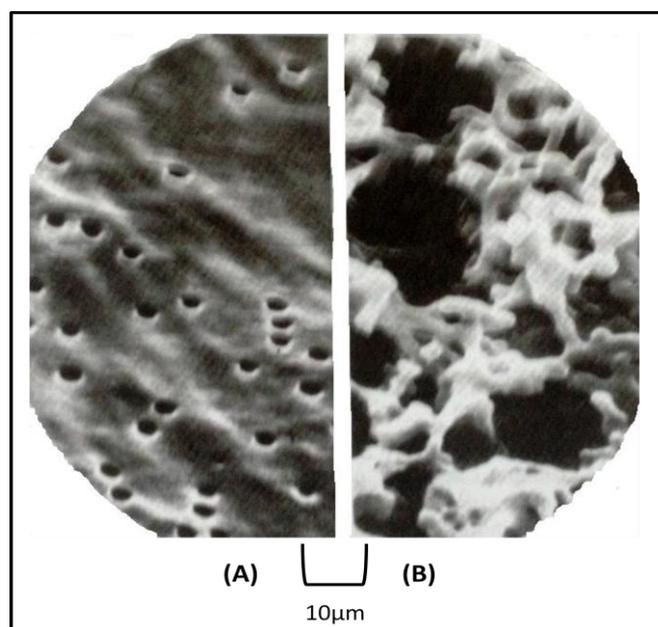


Figura 12: Membranas de MF: (A) *screen filter* – *cross-flow* e (B) *depth filter* – *dead-end*²

A eficiência da MF é determinada pela capacidade de rejeição da membrana de microfiltração frente a solução de trabalho, normalmente

avaliada em termos de concentração das espécies de interesse na solução permeada e na solução concentrada²⁵.

3.8 Nanofiltração

A nanofiltração é um PSM que tem como força motriz um gradiente de pressão (ΔP) e é classificada como um processo intermediário entre a osmose reversa e a ultrafiltração. A utilização desta começou por volta de 1980, inicialmente visando a remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular presentes em solução. Hoje estudos demonstram que a nanofiltração pode ser utilizada em diferentes setores industriais e na produção de água potável.

Os mecanismos de transporte apresentados pelas membranas de nanofiltração são os principais responsáveis pelo fato deste processo ser utilizado em diferentes áreas com sucesso. A rejeição/separação na NF envolve os seguintes mecanismos: a exclusão estereoquímica, a exclusão molecular e a exclusão por interações elétricas. Pela exclusão estereoquímica a rejeição dos compostos, principalmente os neutros, se dá pelo tamanho de poro da membrana. Este mecanismo é o mesmo encontrado na osmose reversa. Já na exclusão molecular, a mesma presente no processo de ultrafiltração, a separação é pelo peso molecular (MWCO), exclusão esta que atua preferencialmente em moléculas orgânicas neutras. Na exclusão por interações elétricas, denominada exclusão de Donnan, a rejeição é devido a interações entre os solutos iônicos e a superfície da membrana que apresenta uma densidade de carga superficial.

A eficiência da NF em diversos setores não se deve somente ao tipo de membrana utilizada, a configuração do módulo de filtração também é importante. Um módulo é constituído basicamente por um suporte para as membranas e por conjunto de canais que garante uma boa distribuição da alimentação assim como o recolhimento do permeado. As configurações mais comuns são: tubulares, fibras ocas, espiral e pratos planos.

Em NF a alimentação é tangencial a membrana, *crossflow*, promovendo assim um maior tempo de vida útil das membranas, como já foi citado anteriormente.

A eficiência da NF é dada principalmente pelo fator de rejeição, que sofre alterações decorrentes de possíveis variações de pressão, concentração de soluto na solução a ser tratada e temperatura. O fator de rejeição é dado pela seguinte equação:

$$f = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100$$

Onde:

f = fator de rejeição

C_a = concentração de soluto na alimentação

C_{permeado} = concentração de soluto no permeado

A taxa de rejeição para as membranas de nanofiltração variam de acordo com o tamanho de partícula (0,5 a 2 nm), grau de dissociação, carga iônica, peso molecular e força de ligações.

3.9 Parâmetros Operacionais para Microfiltração e Nanofiltração

Como em todo PSM, alguns parâmetros operacionais devem ser controlados para que a MF e a NF apresentem seus maiores desempenhos. Para estes processos a pressão, a concentração da alimentação, a velocidade tangencial e a temperatura estão diretamente relacionadas com o fluxo de permeado.

Um acréscimo de pressão ocasiona um aumento no fluxo de permeado. Em geral, uma elevação da pressão e da temperatura aumentam o fluxo de permeado, só que isto nem sempre é aconselhável, pois dependendo da

concentração da alimentação pode ocorrer mais facilmente a colmatação da membrana^{18,72,27}.

Um aumento na concentração da solução de alimentação ocasiona uma diminuição no fluxo de permeado, pelo simples fato desta variação levar a um aumento de densidade e viscosidade da solução.

O aumento de temperatura normalmente leva a um maior fluxo de permeado, isto porque ela atua na viscosidade da solução de alimentação e também na sua difusividade, que nada mais é do que uma redução da viscosidade e uma maior mobilidade das moléculas²⁷.

A velocidade tangencial está diretamente relacionada com a turbulência da solução de alimentação sobre a superfície da membrana de nanofiltração. Essa turbulência auxilia na redução de precipitados na superfície da membrana, agindo assim no efeito de polarização por concentração que comumente acontece em PSM^{4,7,15}.

3.10 Revestimento Nanocerâmico

Linhas de revestimentos anticorrosivos contendo substâncias potencialmente tóxicas, tanto para o meio ambiente quanto para os seres vivos, como níquel, cromo, cádmio e fosfatos, vêm sendo substituídos por linhas de revestimentos que apresentem grau de proteção anticorrosiva semelhante ou até superior a eles^{28,29,30,31,32}. Um dos processos que está ganhando cada vez mais espaço no mercado, desde o final da década de 90, é o processo de revestimento nanocerâmico que tem como componente principal metais de transição. Zircônio, titânio e vanádio foram os metais escolhidos, pois exibem propriedades químicas semelhantes ao cromo, mas sem a periculosidade no que diz respeito ao seu potencial cancerígeno³³, como relatado na literatura. O surgimento deste novo tipo de pré-tratamento de superfícies metálicas deve-se principalmente ao crescimento das restrições ambientais, tanto para componentes químicos como para a vazão de descarte de efluentes.

Revestimentos nanocerâmicos estão sendo utilizados, e ainda testados, em ligas de magnésio, alumínio, zinco e aço, principalmente em linhas de

eletrodomésticos (linha branca), esquadrias e aberturas, automotivas e aéreas^{29,34,35,36,37,38,39}.

O revestimento nanocerâmico é um pré-tratamento de superfícies metálicas, com dimensões nanométricas, que pode ser obtido por diferentes métodos, como spray pirólise, sol-gel ou por conversão⁴⁰.

No método de spray pirólise a temperatura do substrato que será revestido é de extrema importância para a obtenção de uma camada protetora de boa qualidade⁴¹.

Nos métodos sol-gel e conversão, o pH do meio, a temperatura e o tempo de contato entre a solução contendo zircônio e o metal base devem ser bem controlados para que o revestimento obtido apresente boa qualidade. Nos dois métodos a deposição do revestimento contendo zircônio se dá por imersão e a presença do elemento flúor em certos casos é de extrema necessidade, visto que ele é o ativador da superfície metálica a ser revestida^{40,46}.

3.10.1 Métodos de obtenção do revestimento nanocerâmico

3.10.1.1 Spray-pirólise

No método de spray-pirólise é dada preferência ao uso de precursores orgânicos, devido ao fato de apresentarem maior volatilidade (solventes orgânicos) e menor temperatura de deposição. Por este método a solução precursora é atomizada e lançada, na forma de jato, diretamente sobre um substrato aquecido onde será formado o filme protetivo⁴².

A morfologia do filme que será formado sobre o substrato depende basicamente da temperatura do substrato no momento em que está ocorrendo a deposição por spray-pirólise. Substratos com temperaturas muito elevadas podem promover a deposição de partículas sólidas, dando origem a um filme poroso^{43,44,45}. A Figura 13 é uma representação esquemática de como ocorre a formação do filme protetor de Zr pelo método de spray pirólise.

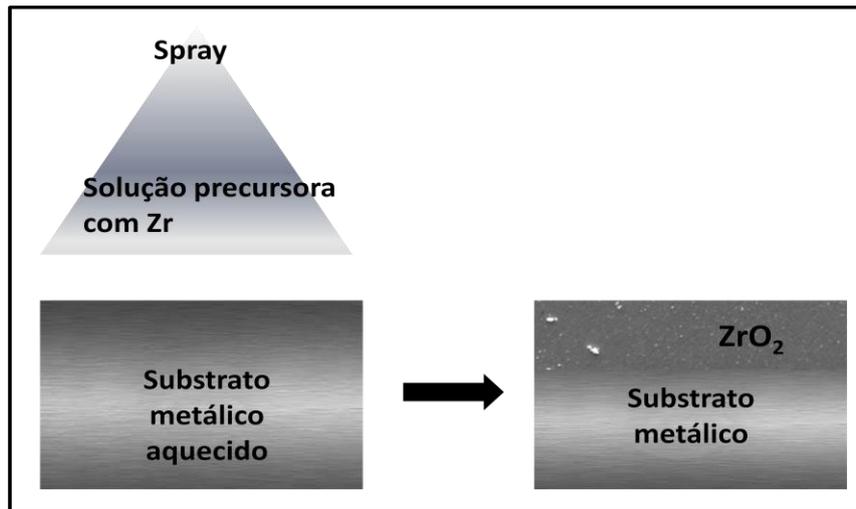


Figura 13: Esquema representativo da obtenção de um filme de Zr pelo método de spray-pirólise⁴²

3.10.1.2 Sol-gel:

Pelo método sol-gel o revestimento nanocerâmico é obtido através de precursores organo-metálicos, que podem ser encontrados comercialmente ou produzidos por reações entre compostos orgânicos, ou sais de metais solúveis. O filme protetor é formado pela deposição de óxidos metálicos ou compósitos organo-metálicos sobre a superfície do substrato metálico³⁵.

Quando a camada nanocerâmica protetora é formada por um óxido metálico oriundo de um sal, por exemplo nitrato de zircônio ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a formação desta inicia quando os íons fluoretos livres presentes em solução atacam a superfície do substrato metálico dissolvendo ou reduzindo a camada do óxido do metal base ali existente³⁵. A Figura 14 demonstra esquematicamente como ocorre à formação deste filme protetor.

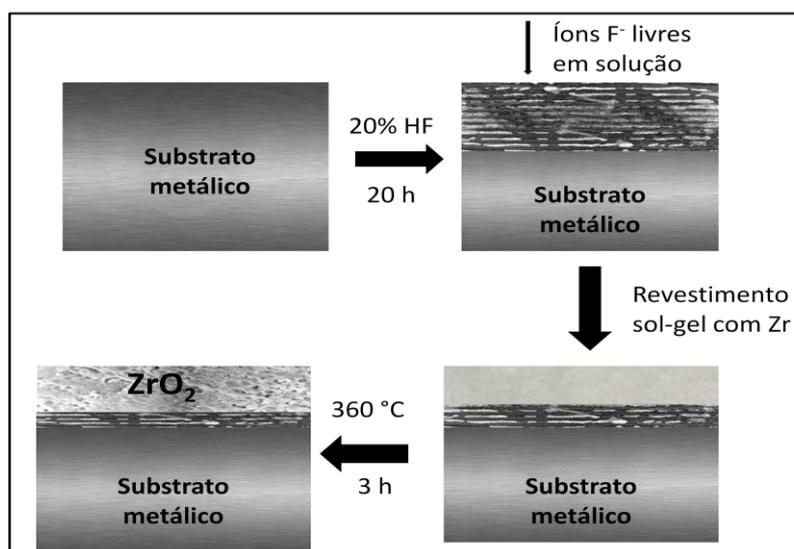


Figura 14: Diagrama da formação da camada nanocerâmica obtida pelo método sol-gel a partir de um sal de um metal solúvel³⁵

A outra maneira de se obter um revestimento nanocerâmico é através da hidrólise e condensação de organo-metálicos, geralmente um alcóxido hidrolizável contendo um metal de transição, como o Zr. Por este método a camada polimérica apresenta-se como uma barreira física e a inibição à corrosão é dada pelo grupo funcional contendo o metal^{46,47}. A Figura 15 demonstra um diagrama de formação de um revestimento protetor por este método.

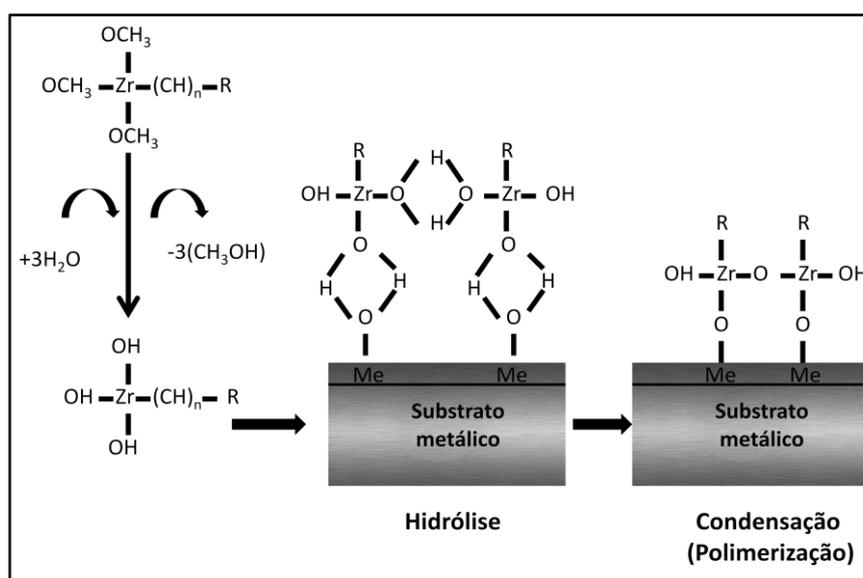


Figura 15: Diagrama esquemático da formação de um revestimento protetivo de Zr pelo método sol-gel⁴⁶

3.10.1.3 Conversão

Revestimento nanocerâmico obtido pela técnica de conversão é baseado nos ácidos hexafluorzircônico e/ou hexafluortitânico. A formação do filme nanocerâmico inicia com os íons fluoretos livres dissolvendo e/ou reduzindo a camada do óxido do substrato. Este ataque faz com que ocorra a dissolução do metal e assim a formação de complexos entre o metal e o fluoreto^{34,40,49}.

A formação da camada de óxido protetor começa adjacente às regiões catódicas, aquelas com intermetálicos, isto porque nestes locais ocorre um aumento no pH devido a redução da água.. Assim, a deposição do óxido formador da camada anticorrosiva se dá por precipitação. A Figura 16 apresenta um esquema de como ocorre a formação da camada de revestimento nanocerâmico obtida pela técnica de conversão^{29, 36,48}.

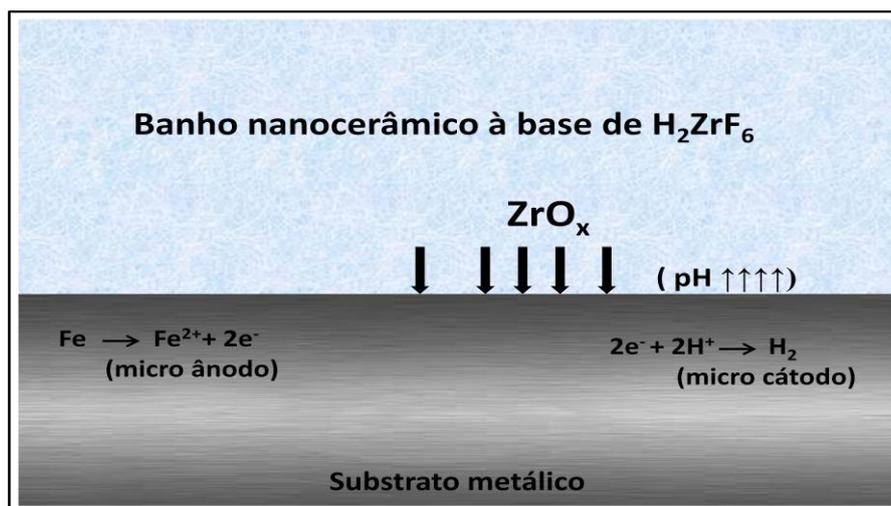


Figura 16: Esquema representativo da formação de um revestimento nanocerâmico à base do ácido hexafluorzircônico pelo método de conversão²⁹

3.10.2 Vantagens do Revestimento Nanocerâmico

O revestimento nanocerâmico não só se equipara, ou até exceda, algumas características como facilidade de uso, adesão de tintas e resistência à corrosão promovida pelos processos mais comuns, cromatização e fosfatização, mas também fornece benefícios adicionais, como menos uso de produtos químicos, menor quantidade de etapas e menor temperatura

operacional, já que é realizado à temperatura ambiente, como mostra a Figura 17^{30,31,34,38,49}.

Um ponto que vem ganhando cada vez mais atenção é o fato de que esta nova linha de revestimentos não tem como resíduo o indesejável lodo formado no processo de fosfatização. A eliminação deste lodo é uma das principais questões que torna o revestimento nanocerâmico à base de zircônio um eco-revestimento^{29,31,33,50}.

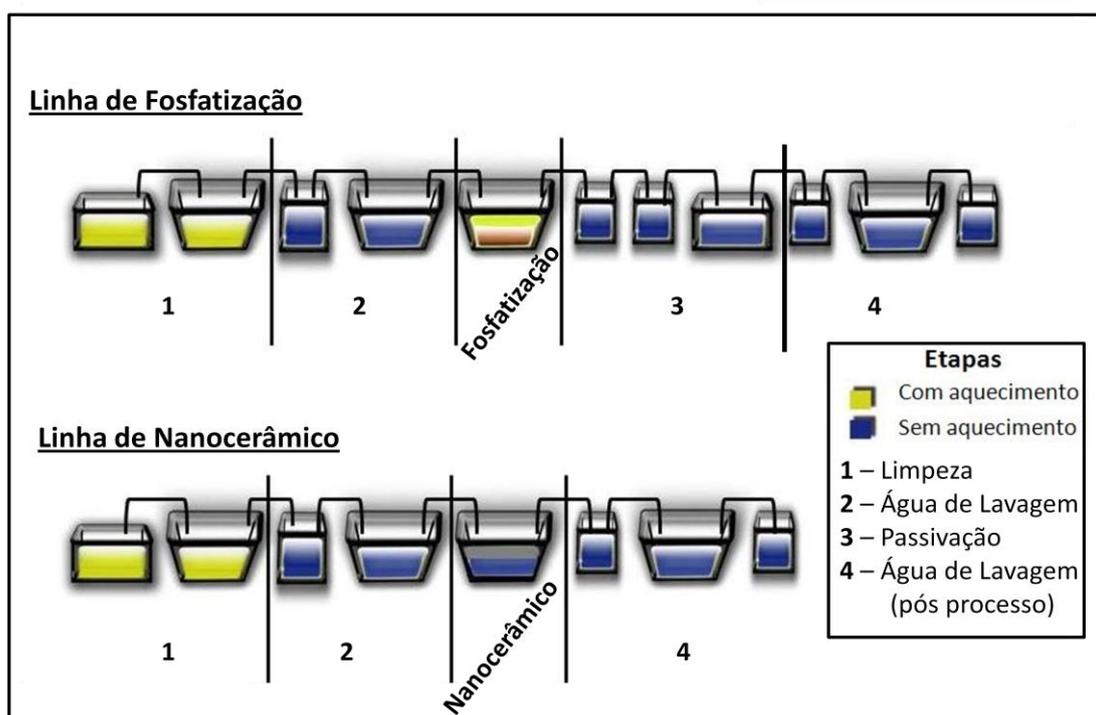


Figura 17: Esquema comparativo entre linhas de revestimentos fosfatados e linhas de revestimentos nanocerâmicos mostrando o menor número de etapas e menor gasto energético

Estando as linhas de revestimento nanocerâmicos ainda em desenvolvimento, pouca atenção tem-se dado ao tratamento do efluente originado neste processo. Não existem leis nacionais e internacionais que disponham sobre limites máximos para zircônio em efluentes da indústria galvânica ou qualquer outro setor industrial^{51,52}. Na Alemanha, a avaliação deste novo tipo de efluente é em termos de toxicidade para peixes, após tratamento do efluente⁵². Assim, surgiu a ideia deste trabalho, que é avaliar um possível tratamento para o descarte adequado deste novo efluente.

4. Materiais e Métodos

4.1 Soluções de Trabalho

As soluções de trabalho utilizadas nos ensaios de ED, MF e NF foram diluições de um banho nanocerâmico (BN9) preparado a partir de produtos comerciais ZR14[®] e ZR30[®] fornecidos ao laboratório por uma indústria de insumos galvânicos. A solução BN9 exibe as mesmas características, pH, condutividade e concentração, utilizadas em linhas de revestimento nanocerâmicos.

A Tabela IV apresenta as soluções de trabalho utilizadas ao longo deste trabalho. Na mesma pode-se observar o pH e a condutividade de cada uma delas, além do processo de membranas nas quais foram empregadas.

Tabela IV: Soluções de trabalho com seus respectivos pH, condutividade (λ) e PSM

	Soluções de Trabalho	pH	λ (mS.cm ⁻¹)	PSM
BN9	Banho Nanocerâmico: 9% de ZR14 [®] alcalinizado com ZR30 [®]	4,5	1,18	ED
BN4,5	BN9 diluído a 50%	4,5	0,60	ED
BN9 HCl 1,8	BN9 acidificado com HCl 0,3 mol.L ⁻¹	1,8	6,0	ED
BN1		3,0		NF
	BN9 diluído a 1%	4,5	0,03	ED, MF e NF
		9,0		NF

A solução BN1 apresenta, em teoria, concentrações similares às águas de lavagem das linhas de revestimentos nanocerâmicos, que são os efluentes deste tipo de processo.

A acidificação desta solução, BN1, para a realização dos ensaios de nanofiltração foi feita com ácido clorídrico (HCl) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ até o pH desejado, no caso pH3. Já a alcalinização de BN1 até o pH9 foi feita adicionando hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sendo ZR14[®] e ZR30[®] produtos comerciais, o primeiro passo do trabalho foi caracterizá-los com o objetivo de determinar qual a concentração dos elementos de interesse, Zr e F, estavam presentes. Após, as soluções de trabalho também foram caracterizadas.

A caracterização das soluções comerciais e de trabalho, Tabela V, foi realizada por cromatografia iônica (CI), para o elemento F, espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectroscopia de absorção atômica (AA) para Zr. Cabe ressaltar que a determinação da concentração de Zr por AA só foi possível para as soluções com maiores concentrações, como ZR14[®], BN9 e BN9 HCl 1,8.

Tabela V: Caracterização das soluções comerciais e das soluções de trabalho

Soluções	Zr	Na ⁺	F ⁻	Cl ⁻	(SO ₄) ²⁻	NH ₄ ⁺
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)				
ZR14	5.520	260,1	10.571	364,8	< 0,1	< 0,25
ZR30	< 10	< 0,2	< 0,02	< 0,1	< 0,1	5.933
BN9	478,8	23,84	907,2	33,12	< 0,1	< 0,25
BN1	0,932	< 0,2	12,04	0,31	< 0,1	< 0,25

Também foram realizados ensaios de caracterização para presença de compostos orgânicos através das análises de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Os resultados estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI: Análise de DQO e COT para a solução comercial ZR14[®] e para o banho nanocerâmico

		Análises			
		DQO	TOC		
		(mg.L⁻¹ de O₂ dissolvido)	C Total (mg.L⁻¹)	C Orgânico (mg.L⁻¹)	C Inorgânico (mg.L⁻¹)
Soluções	ZR14 [®]	56,14	n.d*	n.d	n.d
	BN9	64,56	2,201	2,445	0,044

* n.d: não detectado

Os valores superiores detectados para BN9 em comparação com aqueles encontrados em ZR14[®], apresentados na Tabela VI, podem ser atribuídos a concentrações de carbono, orgânico e inorgânico, existentes na solução ZR30[®].

4.2 Membranas: Tipos e Caracterização

4.2.1 Tipos de Membranas

Como neste trabalho foram avaliados três PSM para possível tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos: ED, MF e NF, três tipos de membranas foram utilizadas e estas estão apresentadas na Tabela VII.

Tabela VII: Membranas comerciais utilizadas em cada um dos PSM

PSM	Membrana Comercial	Fornecedor
ED	HDX100 (catiônica) e HDX200 (aniônica)	Hydrodex
MF	PVDF 0,2 µm	Synder Filtration
NF	NF270	Filmtec Corp.

4.2.2 Caracterização das Membranas de MF e NF

Nos processos de MF e NF antes da realização dos ensaios propriamente ditos foi necessária a caracterização das membranas.

A membrana de MF, PVDF 0.2 µm, foi caracterizada em termos de permeabilidade hidráulica (L_p), utilizando uma variação de pressão transmembrana de 0,3 a 1 bar, através da equação:

$$J_p = L_p \times \Delta P$$

Onde:

J_p : fluxo hidráulico

L_p : permeabilidade hidráulica

Para a caracterização da membrana de NF, além da permeabilidade hidráulica (L_p), o coeficiente de rejeição para sais de referência (f) também é determinado. Os sais de referência utilizados para a determinação do coeficiente de rejeição salina (f) foram: cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). A permeabilidade hidráulica para a membrana de NF foi determinada em um ΔP de 5 a 12 bar. O coeficiente de rejeição foi calculado

em uma pressão transmembrana (PTM) de 10bar, uma concentração de 2000 mg.L⁻¹ do sal referência e uma velocidade de alimentação de 200 L.h⁻¹.

$$f = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100$$

Onde C_a corresponde a concentração de soluto na solução de alimentação e C_p a concentração de soluto no permeado.

4.3 Experimentos de Eletrodialise

A célula de eletrodialise de bancada utilizada para a realização dos ensaios foi uma célula de acrílico de cinco compartimentos com as membranas de troca iônica, HDX100 e HDX200, organizadas alternadamente no interior da célula. Nos compartimentos externos foram fixados os eletrodos contituídos de placas de titânio revestido com óxido de titânio e óxido de rutênio (Ti_{0,7}O₂/Ru_{0,3}O₂), e tanto as membranas de troca iônica como os eletrodos apresentam área de 16cm². A força propulsora do processo de eletrodialise é fornecida por uma fonte (ICEL OS 7000®) e o fluxo das soluções pela célula de eletrodialise foi mantido constante (80 L.min⁻¹) por bombas centrífugas conectadas à célula por mangueiras de silicone. Fios de platina foram colocados em cada face das membranas do compartimento central com extensão para a parte superior da célula a fim de medir os potenciais presentes em cada uma delas. As Figura 18 e 19 apresentam uma representação esquemática do sistema de ED e uma imagem do sistema utilizado durante os ensaios de ED, respectivamente.

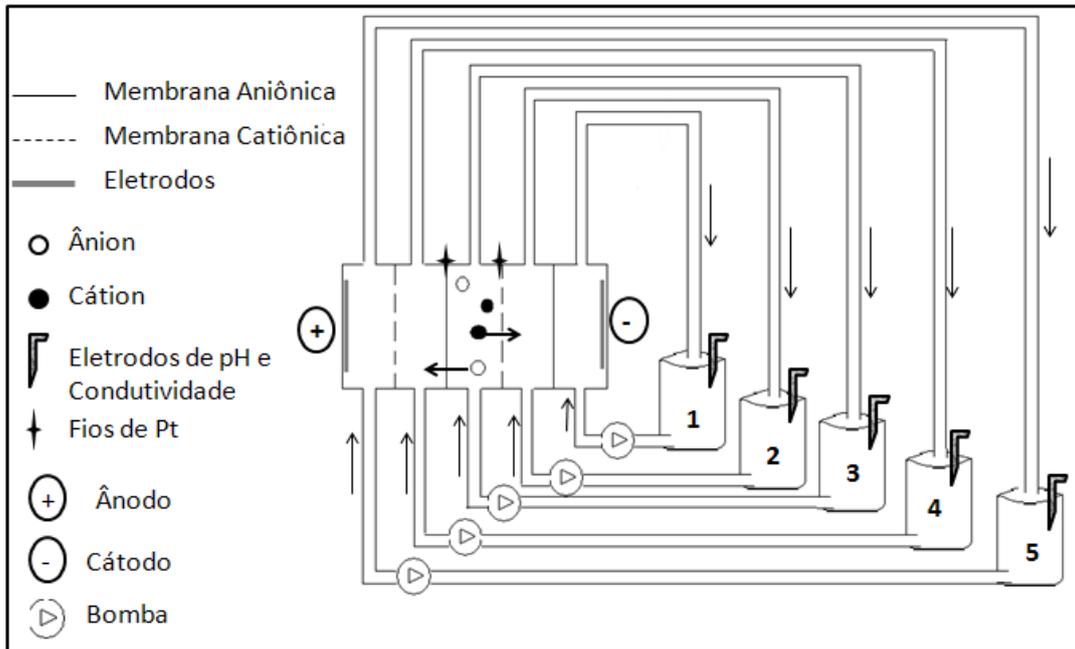


Figura 18: Esquema representativo de uma célula de eletrodiálise de cinco compartimentos demonstrando o comportamento de cátions e ânions perante as membranas de troca iônica

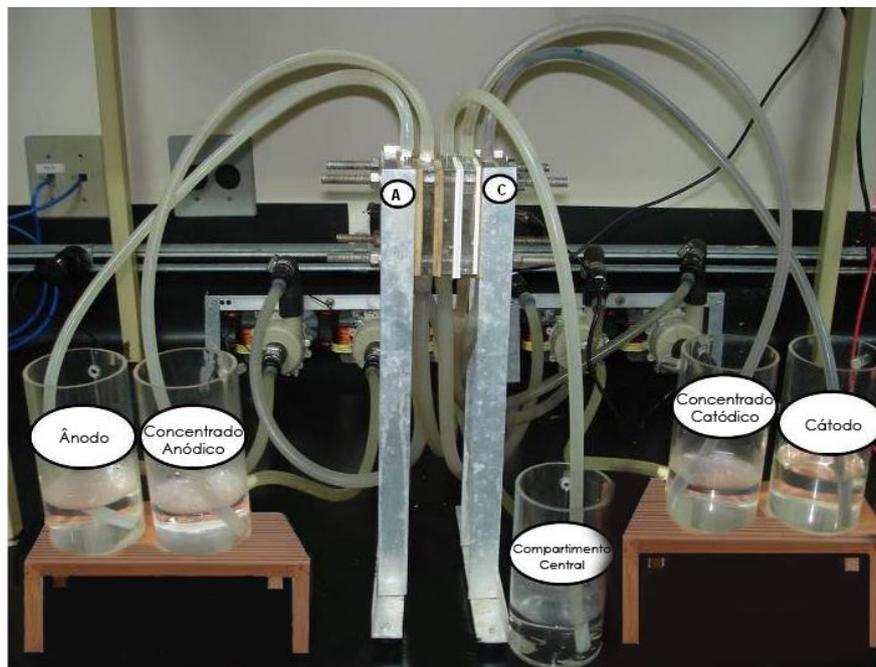


Figura 19: Sistema de eletrodiálise utilizado durante os ensaios

A escolha pelas membranas HDX100 e HDX200 deve-se ao fato de que estas já foram utilizadas no tratamento de diferentes tipos de efluentes e têm se mostrado eficientes. Soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em diferentes concentrações foram utilizadas como solução condutora do sistema.

Durante este estudo duas configurações diferentes para o sistema de eletrodialise foram utilizadas para determinação das curvas de polarização e realização dos ensaios, conforme à Tabela VIII.

Tabela VIII: Configurações do sistema de eletrodialise

	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Configuração	Soluções				
Configuração	Solução	Solução	Solução de	Solução	Solução
1	Condutora	de	Trabalho	de	Condutora
		Trabalho		Trabalho	
Configuração	Solução	Solução	Solução de	Solução	Solução
2	Condutora	Condutora	Trabalho	Condutora	Condutora

Para encontrar a corrente limite para o sistema de eletrodialise foram determinadas as curvas de polarização aplicando-se corrente elétrica com uma variação gradativa de corrente a cada 2 minutos, com um intervalo de 3 minutos sem aplicação de corrente. Para cada valor de corrente aplicada, foi medido o potencial entre os eletrodos (potencial da célula) e os potenciais das membranas catiônica e aniônica do compartimento central. O potencial das membranas foi medido através dos fios de platina localizados junto a superfície de cada membrana. As curvas de polarização foram realizadas nas mesmas células que posteriormente realizaram-se os ensaios de eletrodialise.

4.4 Experimentos de Microfiltração e Nanofiltração

Os ensaios de MF e NF foram realizados em escala de bancada, em um sistema de filtração pressurizada da empresa PAM Membranas Seletivas[®] com um módulo de célula plana. A Figura 20 ilustra esquematicamente o sistema de filtração. O módulo filtrante, feito em aço inoxidável, comporta uma membrana com área superficial de $13,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. O módulo filtrante foi fabricado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, de acordo com o projeto cedido pela professora Dr^a. Maria Norberta Neves Correia de Pinho da Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico.

As Figura 21 e 22 demonstram o sistema de filtração da empresa Pam Membranas Seletivas[®] e o módulo de filtração do tipo placa plana.

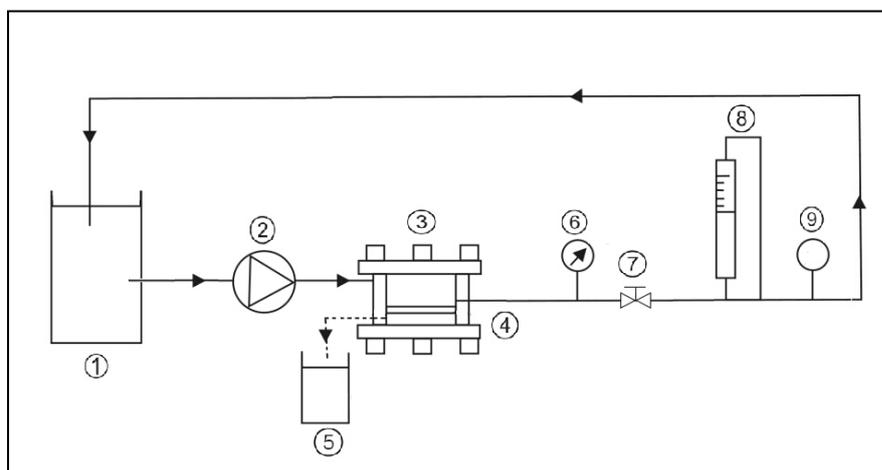


Figura 20: Esquema representativo de um sistema de filtração:
(1) tanque de alimentação, (2) bomba, (3) unidade de separação,
(4) membrana, (5) permeado, (6) manômetro, (7) válvula reguladora de
pressão, (8) rotômetro e (9) termômetro

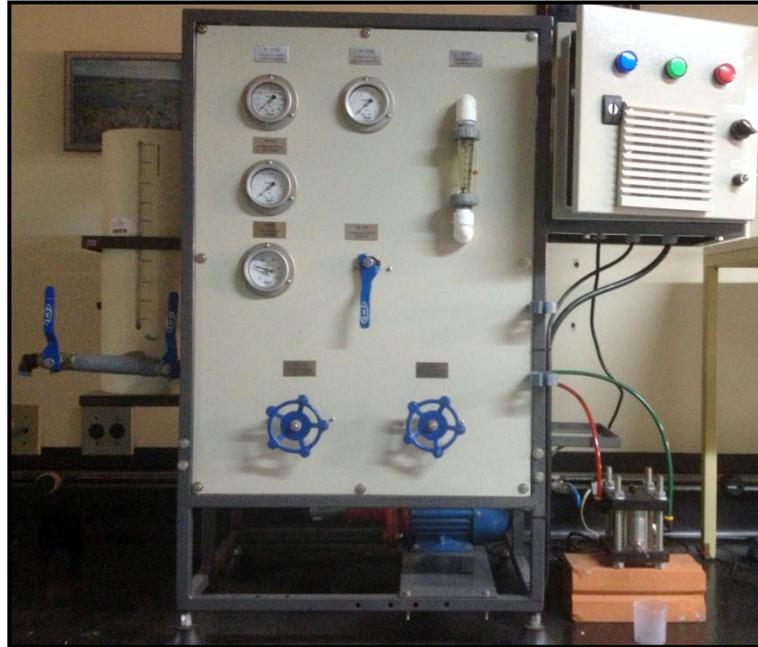


Figura 21: Sistema de filtração pressurizada da empresa PAM Membranas Seletivas[®] com um módulo de célula plana utilizada durante os ensaios de MF e NF

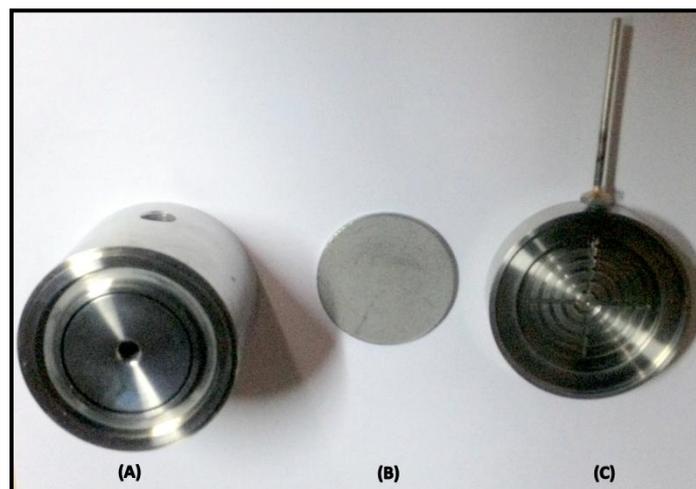


Figura 22: Módulo filtrante composto por três partes: (A) câmara pressurizada por onde entra a corrente de alimentação, (B) disco de aço poroso para suporte da membrana e (C) saída da corrente do permeado

Foi acoplado ao sistema de filtração, mais especificamente ao tanque de alimentação, um banho ultratermostático (Nova Ética[®]) com o objetivo de manter constante a 25°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) a temperatura de alimentação, pois mudanças bruscas de temperatura afetam o desempenho e características das membranas de MF e NF.

Os ensaios de permeação foram conduzidos em modo de recirculação total e em modo de concentração com a solução de trabalho BN1, que simula um efluente de linhas de revestimentos nanocerâmicos. Os experimentos em modo de recirculação total foram realizados para determinação dos parâmetros experimentais de MF e NF que seriam aplicados nos ensaios realizados em modo de concentração. A diferença entre estes dois métodos de trabalho é que em modo de recirculação total as correntes do concentrado e do permeado retornam para o tanque de alimentação e isso permite que se considere a concentração do tanque de alimentação constante. Nos ensaios em modo de concentração, foi calculado o fator de concentração volumétrica (FCV), definido como:

$$FCV = \frac{Volume_{alimentação}}{Volume_{alimentação} - Volume_{permeado}}$$

Para obter uma boa capacidade de operação do sistema de filtração, entre cada ensaio as membranas foram lavadas com água deionizada até que a permeabilidade hidráulica (L_p) atingisse 90% do valor inicial.

4.4.1 Microfiltração

O primeiro passo para a realização de experimentos de MF foi a compactação da membrana PVDF através da circulação de água deionizada (condutividade $<1 \mu S.cm^{-1}$) durante 3h à pressão de 1bar. Isto evitou os efeitos da pressão sobre a estrutura da membrana durante os ensaios subsequentes. Seguindo a determinação dos parâmetros experimentais de MF, um experimento com a solução de alimentação BN1, caracterizada nas Tabela IV e V, foi realizado com quatro valores de PTM: 0,3, 0,5, 0,7 e 1bar, com vazão de $200 L.h^{-1}$. O tempo de estabilização para cada uma das PTM foi de 30 minutos. Estes experimentos foram efetuadas em modo total de recirculação total. Após a otimização dos parâmetros operacionais do MF, um ensaio de MF em modo de concentração foi realizado. Amostras do tanque de alimentação e de permeado foram retiradas durante a realização dos ensaios para posterior análise da concentração de Zr e F.

4.4.2 Nanofiltração

A membrana de NF, NF270, foi compactada com a circulação de água deionizada em modo de recirculação total a 12 bar, durante 3 horas, a fim de evitar possíveis efeitos de pressão na estrutura da membrana. Um experimento para determinação da permeabilidade da membrana frente a solução de trabalho BN1 foi realizado com as seguintes PTM: 5, 7, 10 e 12bar, a 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), vazão de 200 L.h⁻¹ e tempo de corrida para cada pressão de 30 minutos, em modo de recirculação total. Para esta membrana, o coeficiente de rejeição salina também foi determinado. Definidos os parâmetros experimentais, ensaios de NF em modo de concentração foram realizados monitorando pH e condutividade, além da concentração de Zr e F.

4.5 Métodos Analíticos

Diferentes parâmetros foram avaliados durante este trabalho, tais como pH (pH-TEC modelo PHS – 3B), condutividade (Lutron) , e concentração de espécies químicas zircônio e flúor. As concentrações de F foram avaliadas por cromatografia iônica (Dionex 3000), no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), e as concentrações de Zr determinadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES Optima 2000 DV PerkinElmer) e espectrometria de absorção atômica (VARIAN Modelo-FS 240). As análises de ICP OES foram realizadas no Laboratório de Química Analítica no Instituto de Química e as análises de espectrometria de absorção atômica no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAMET). Todos os laboratórios pertencem a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Análises visuais e por microscopia eletrônica de varredura (JEOL modelo 6060) foram usadas para observar a presença de possíveis precipitados sobre a superfície das membranas. As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFRGS (CEM).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eletrodialise

5.1.1 Curvas de Polarização

Os ensaios para levantamento das curvas de polarização foram realizados com o objetivo principal de determinar qual a densidade de corrente adequada para garantir uma boa eficiência da ED no tratamento deste novo tipo de efluente gerado em linhas de revestimento anticorrosivo.

Inicialmente buscou-se obter a curva de polarização para a solução BN1, efluente sintético, mas como esta apresentou uma condutividade baixa, $0,030\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, o tratamento por eletrodialise é inviável. Então foi feito um teste com o próprio banho nanocerâmico, BN9, mas curvas não puderam ser determinadas devido à quantidade de precipitados existentes em solução. Além da presença de precipitados, ZrO_2 , também existem complexos iônicos, $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^{1+}$, e não iônicos, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, com zircônio em solução, como apresentado na Figura 23.

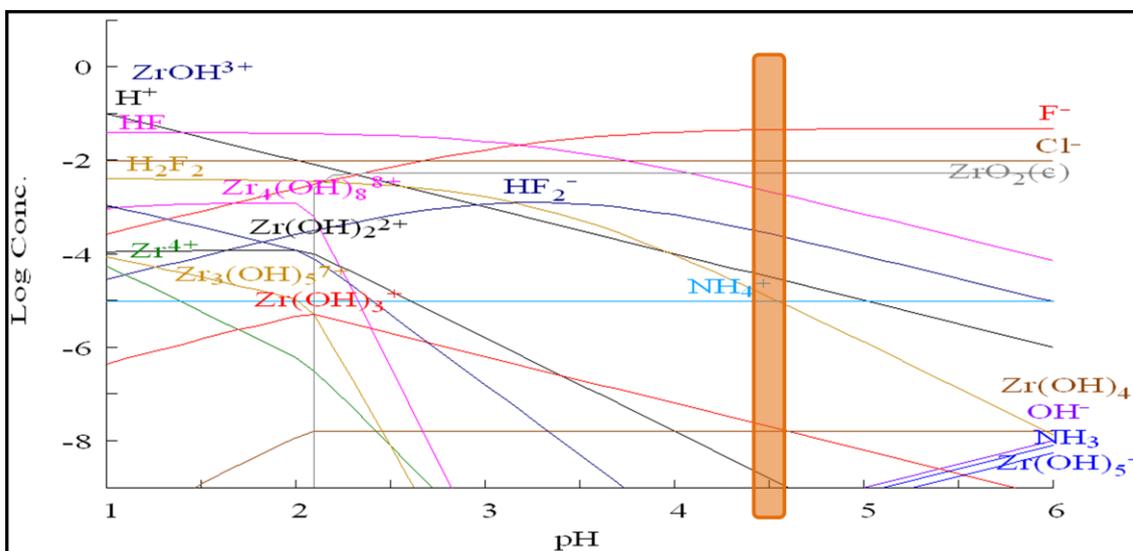


Figura 23: Gráfico contendo as possíveis espécies contendo zircônio presentes na solução BN9, salientando aqueles presentes em pH 4,5, obtido através do software Hidramedusa

Assim, uma nova proposta foi avaliar uma solução de concentração intermediária do banho nanocerâmico, a BN4,5. A curva de polarização para a solução BN4,5 foi determinada com a configuração de célula 1, descrita na Tabela VIII. A solução condutora de sulfato de sódio (Na_2SO_4) presente nos

compartimentos dos eletrodos, anodo e cátodo, apresentava concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6,5 e 2 mS.cm^{-1} de condutividade. A Figura 24 apresenta as curvas de polarização para a solução BN4,5.

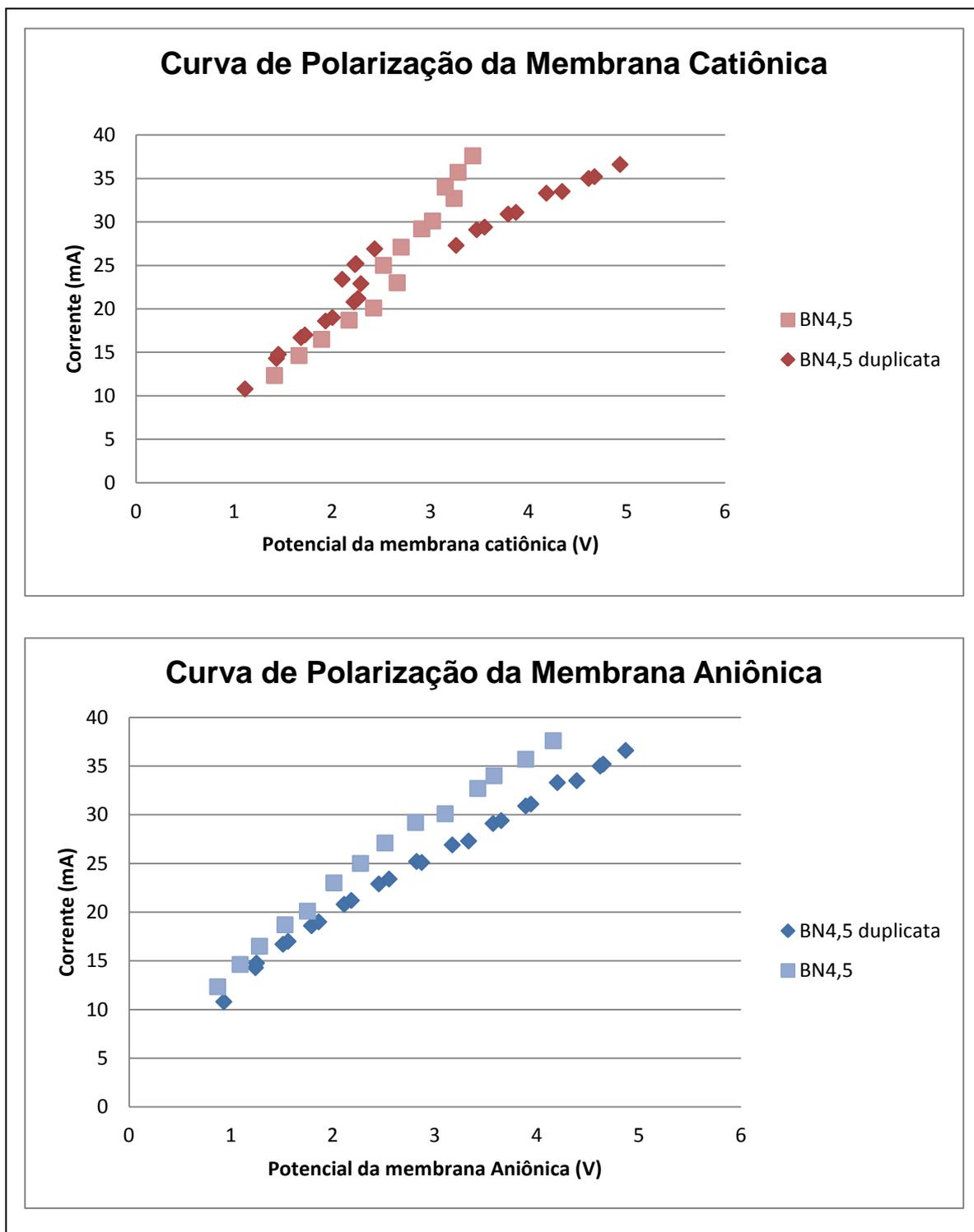


Figura 24: Curvas de polarização para a solução BN4,5 na configuração 1

A duplicata das curvas de polarização para BN4,5 só foram obtidas após a limpeza das membranas com solução ácida, indicada para remoção de

esta solução utilizando a configuração 1. Os parâmetros da solução de Na_2SO_4 foram $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de concentração, pH 6,5 e condutividade 9 mS.cm^{-1} .

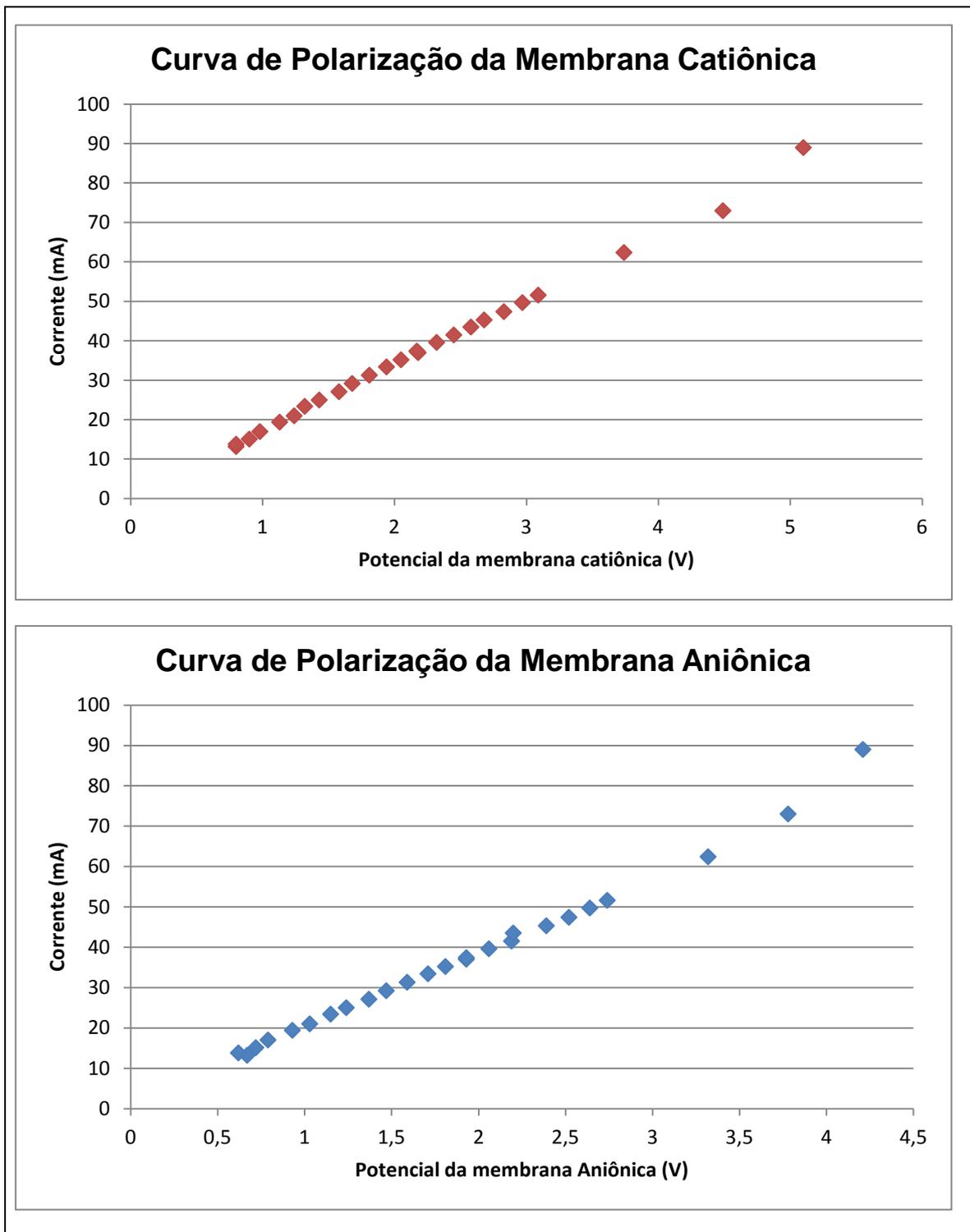


Figura 26: Curvas de polarização para a solução BN9 HCl 1,8 com configuração 1 de célula

Interpretando a Figura 26 notou-se que mesmo aplicando uma corrente de 100 mA ao sistema a corrente limite não foi alcançada. Isso sugere que,

qualquer corrente inferior a 100mA que fosse aplicada ao sistema não promoveria uma polarização por concentração. Partindo desta avaliação, uma nova curva foi determinada, com uma maior variação de corrente, e o resultado obtido está apresentado na Figura 27.

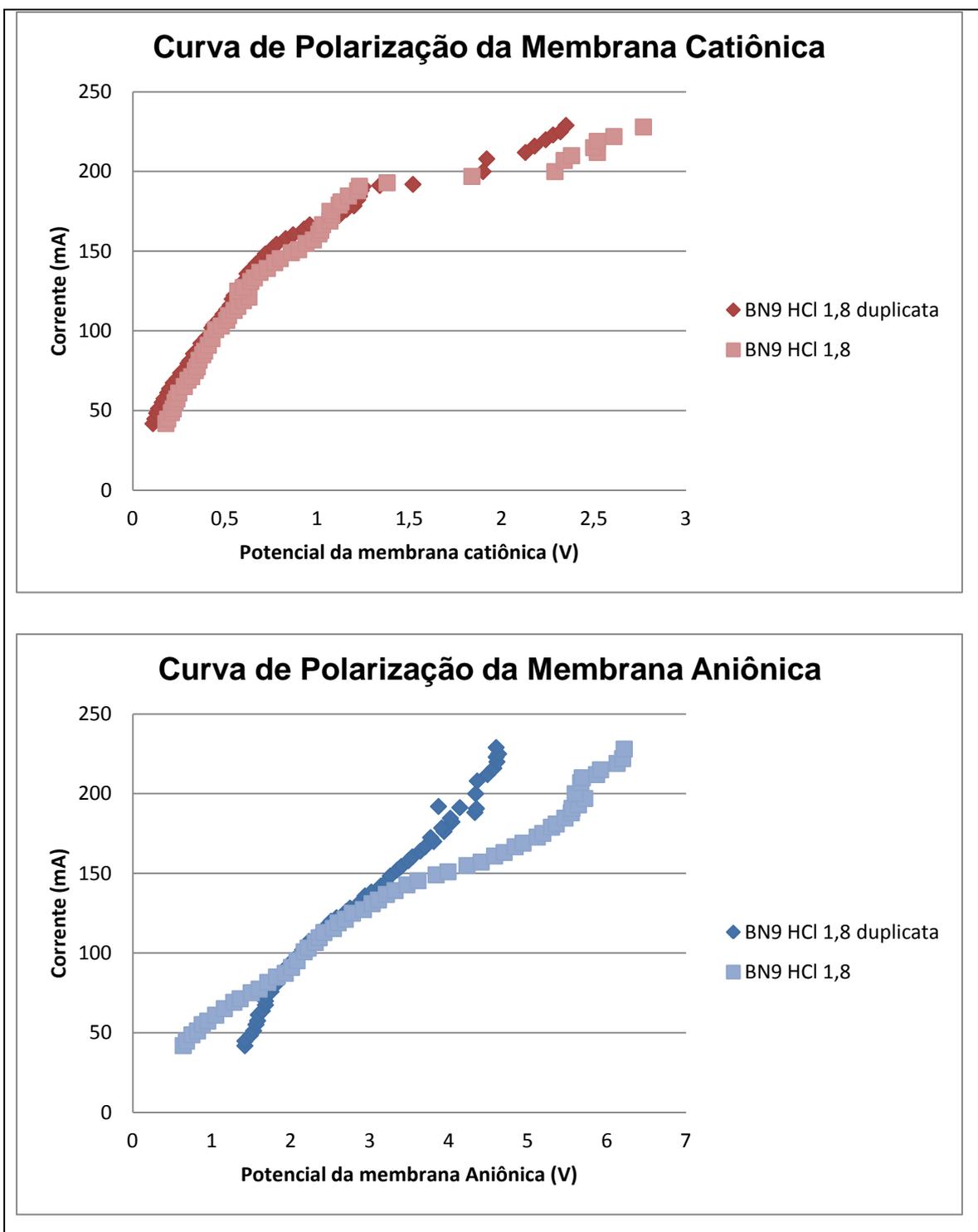


Figura 27: Curva de polarização para BN9 HCl 1,8 com uma maior variação de corrente aplicada ao sistema de ED

Com a aplicação de correntes acima de 100 mA, pode-se identificar, nas membranas de troca iônica apresentadas na Figuras 27, uma região de platô, característica da 2ª região de curvas de polarização, que corresponde a um estado de quase equilíbrio entre a interface da membrana e a solução, onde pode-se determinar uma corrente limite (i_{Lim}) para o tratamento da solução

neste sistema de ED. Entretanto, valores muito elevados de i_{Lim} não são aplicáveis, pois promovem polarização por concentração, levando a uma baixa eficiência do PSM e gerando assim apenas a um gasto energético alto.

Seguindo no estudo para determinação de uma corrente limite para o tratamento deste efluente por ED, curvas de polarização com a solução BN9 HCl 1,8 utilizando a configuração 2, indicada na Tabela VIII, foram realizadas. Era esperado que a existência de um gradiente de concentração entre os compartimentos da célula de eletrodialise promovesse um melhor transporte iônico, e como consequência, um valor de i_{Lim} possivelmente menor, em relação ao encontrado anteriormente, permitindo o tratamento comum menor gasto energético.

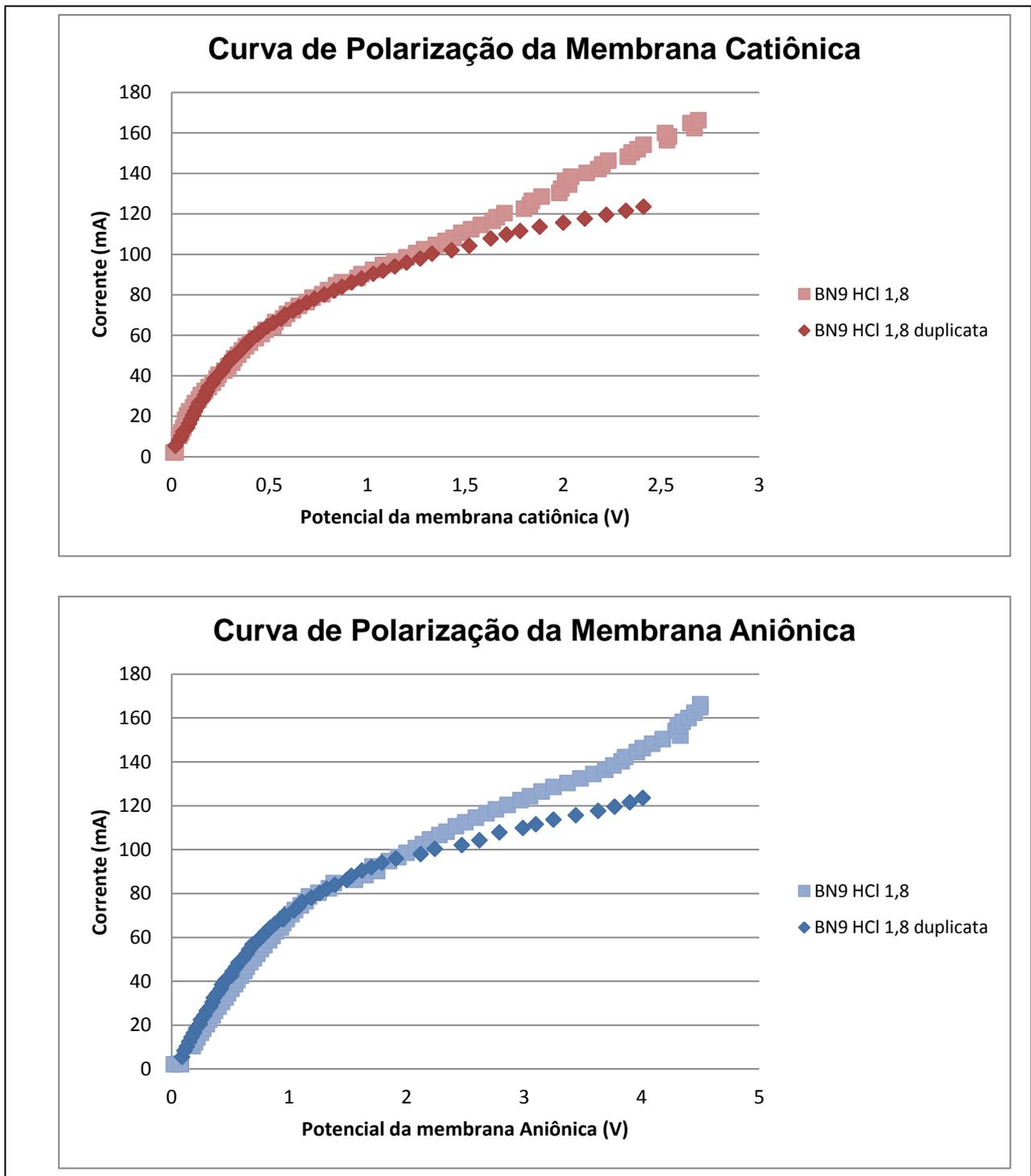


Figura 28: Curva de polarização da BN9 HCl 1,8 obtida utilizando a configuração 2 do sistema de ED

Analisando a Figura 28, verifica-se que o valor da i_{Lim} encontrada é realmente inferior ao obtido quando utilizada a configuração 1. Dentre todas as curvas de polarização demonstradas, as últimas apresentadas foram as que apresentaram um melhor perfil. Na Figura 29 estão indicadas as três regiões

características de uma curva de polarização. Com base nelas foi determinada a i_{Lim} para ser utilizada durante os ensaios de eletrodialise.

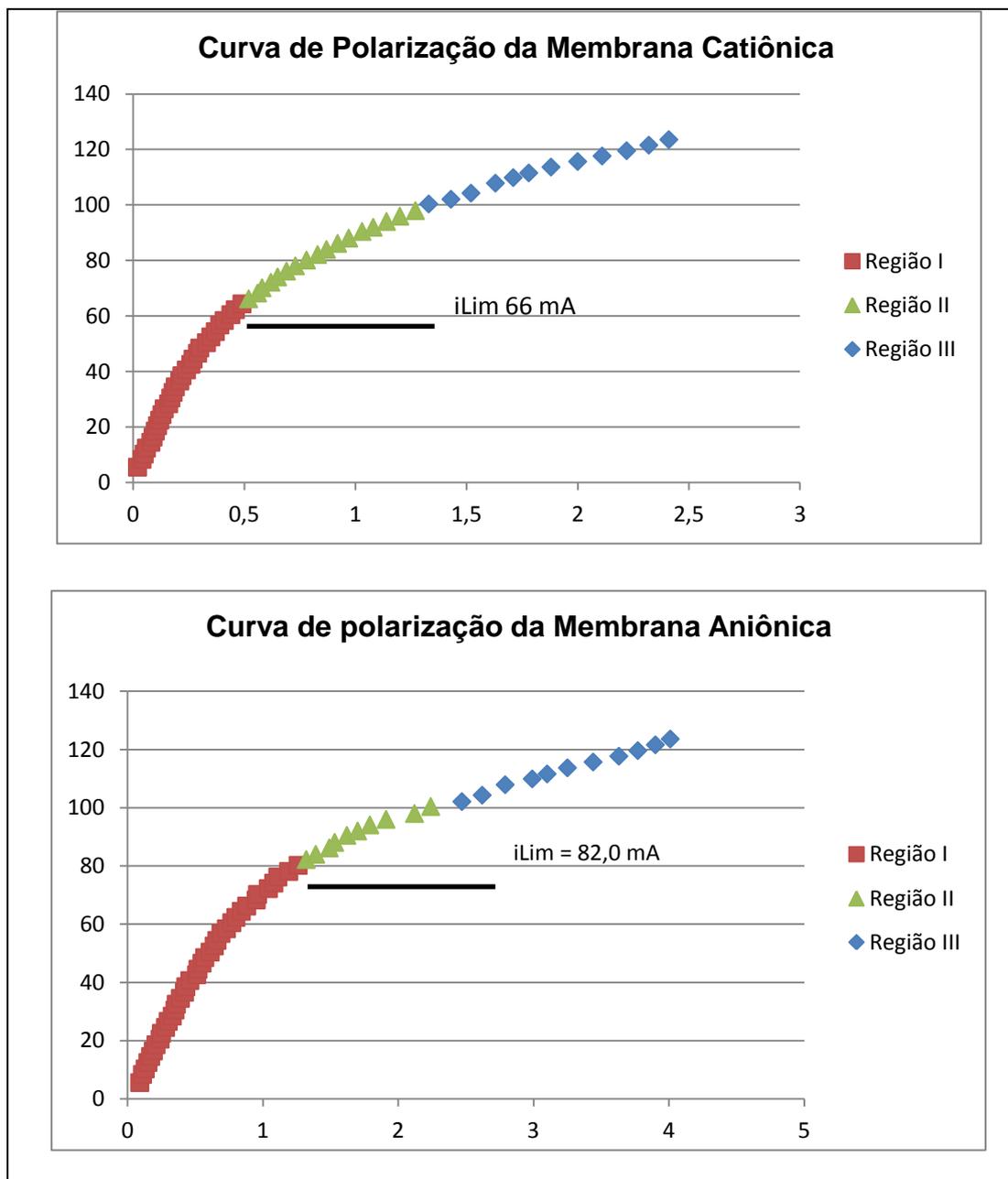


Figura 29: Curva de polarização do BN9 HCl 1,8, utilizando a configuração 2, com suas três regiões características: (A) membrana catiônica e (B) membrana aniônica

Pelos dados obtidos na Figura 29, a i_{Lim} tem um valor de 66mA, determinada pela membrana catiônica (HDX100). Segundo a literatura, para um melhor desempenho do processo de eletrodialise o valor de corrente utilizado deve ser entre 60 – 80% do valor obtido, o que corresponde a uma corrente de 40mA.

5.1.2 Ensaio de Eletrodiálise

Após definir que a solução que apresentou melhor condições para o tratamento foi BN9 HCl 1,8, ensaios de eletrodiálise foram realizados. A Tabela IX apresenta as condições experimentais dos ensaios de eletrodiálise realizados neste trabalho.

Tabela IX: Condições experimentais dos ensaios de eletrodiálise.

Parâmetros Experimentais							
Ensaio de ED.	I (mA)	Potencial Inicial da Célula (V)	Tempo (horas)	Solução de trabalho (BN9 HCl 1,8)		Solução condutora (Na ₂ SO ₄)	
				pH Inicial	λ (mS.cm ⁻¹) Inicial	pH Inicial	λ (mS.cm ⁻¹) Inicial
ED.1							
Conf. 1	40	7,5	10	1,8	5,5	6,5	8,5
ED.2							
Conf. 2	40	7,3	30	1,8	6,0	7,0	9,0
ED.3							
Conf. 2	80	12,5	30	1,8	5,5	6,3	8,5

Como visto na tabela acima, foram utilizadas duas configurações para os ensaios de ED. Com o uso destas duas configurações foi possível avaliar se a existência de um gradiente de concentração entre os compartimentos da célula de ED promoveu ou não uma melhor extração iônica. Além da avaliação da

extração iônica, a utilização da Configuração 2 possibilitou uma melhor visualização da passagem dos íons através das membranas aniônicas e catiônicas.

A realização de um ensaio de eletrodialise com um valor superior a i_{Lim} deve-se ao fato de que na literatura já foi descrito que a utilização de um valor superior também resulta em uma ED eficiente para o transporte iônico, embora com maior gasto energético^{53,54}. Assim, uma corrente de 80mA foi utilizada em um dos ensaios de eletrodialise realizados neste trabalho.

Observou-se que, para ambos os valores de corrente aplicada, o sistema apresentou inicialmente uma resistência elétrica elevada, quando comparado com alguns dados da literatura, nos quais os valores iniciais de potencial de célula estão em torno de 5V^{16,17,55}. Este potencial inicial da célula pode ser um indicio de que a eletrodialise pode não ser adequada para tratar o efluente em estudo, pois o valor elevado de potencial pode ser indicador de uma polarização por concentração, que pode levar à formação de precipitados em solução, devido à dissociação das moléculas de água que promovem uma mudança de pH. A deposição deste precipitado sobre a superfície das membranas, denominado *scaling*, leva a uma baixa eficiência da ED, pois estes impedem a passagem dos íons de um compartimento para outro devido à obstrução dos canais iônicos das membranas.

5.1.3 Condutividade e pH

Durante a realização de cada ensaio de eletrodialise desta pesquisa, foram monitorados pH e condutividade, a fim de verificar a eficiência do processo.

As Figuras 30, 31 e 32 apresentam a variação de pH e condutividade dos ensaios de eletrodialise. Os valores iniciais apresentados foram medidos nas soluções iniciais, retiradas dos compartimentos que compõem o sistema de eletrodialise após uma hora de estabilização, que ocorre com o acionamento do sistema de recirculação, sem a aplicação de corrente elétrica.

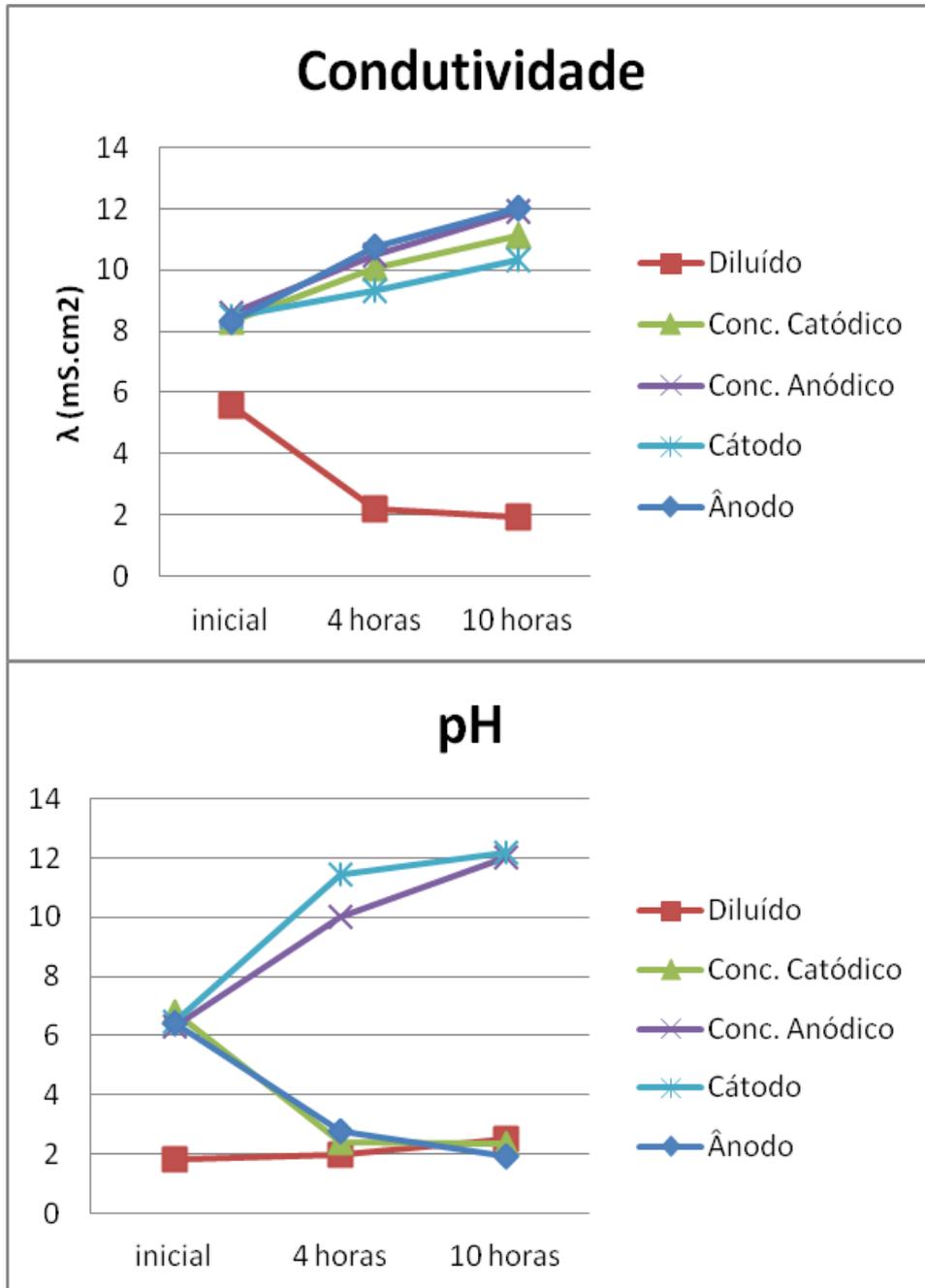


Figura 30: Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.1 (corrente de 40mA e tempo de 10h)

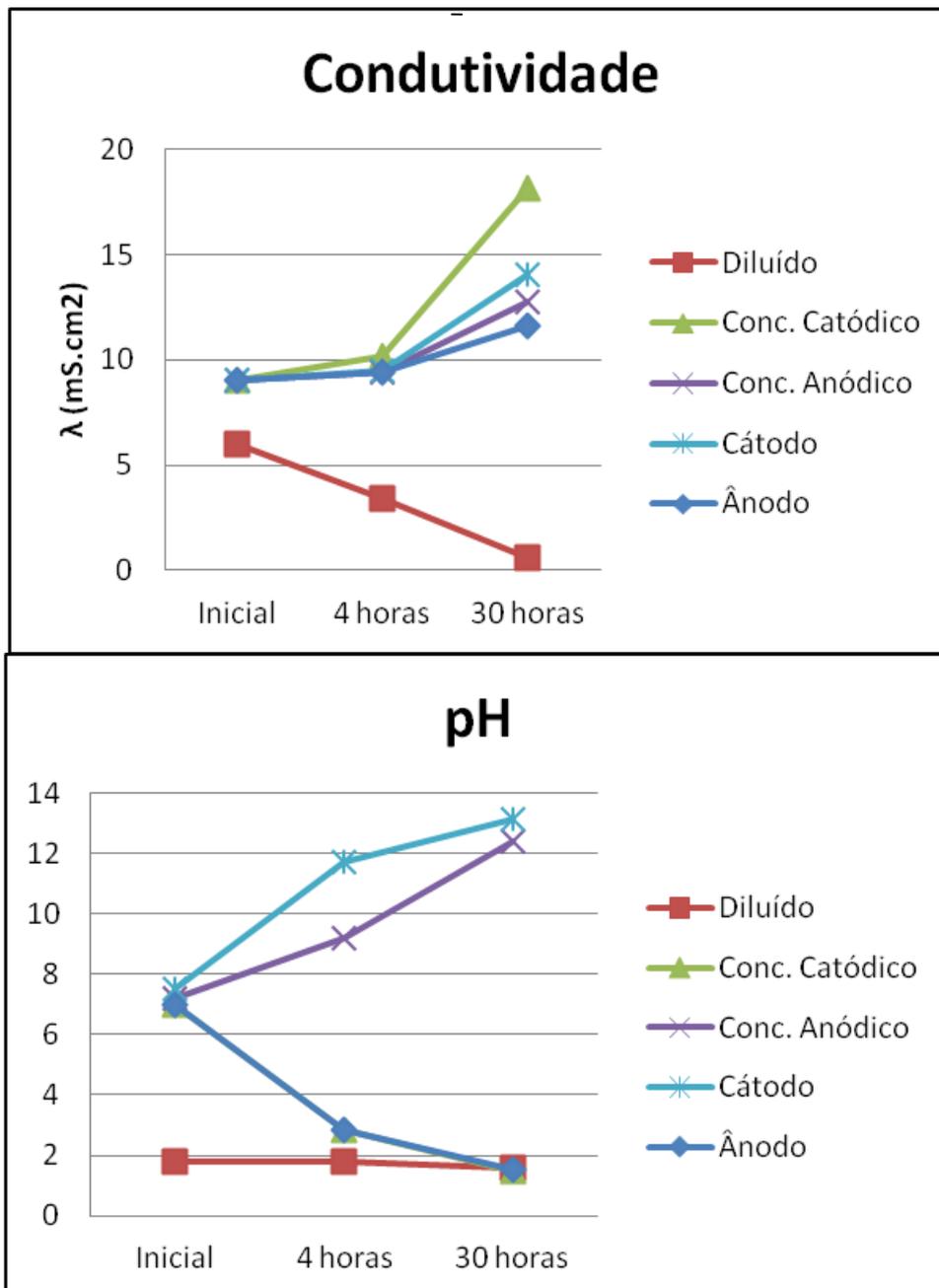


Figura 31: Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.2 (I corrente de 40mA e tempo de 30h)

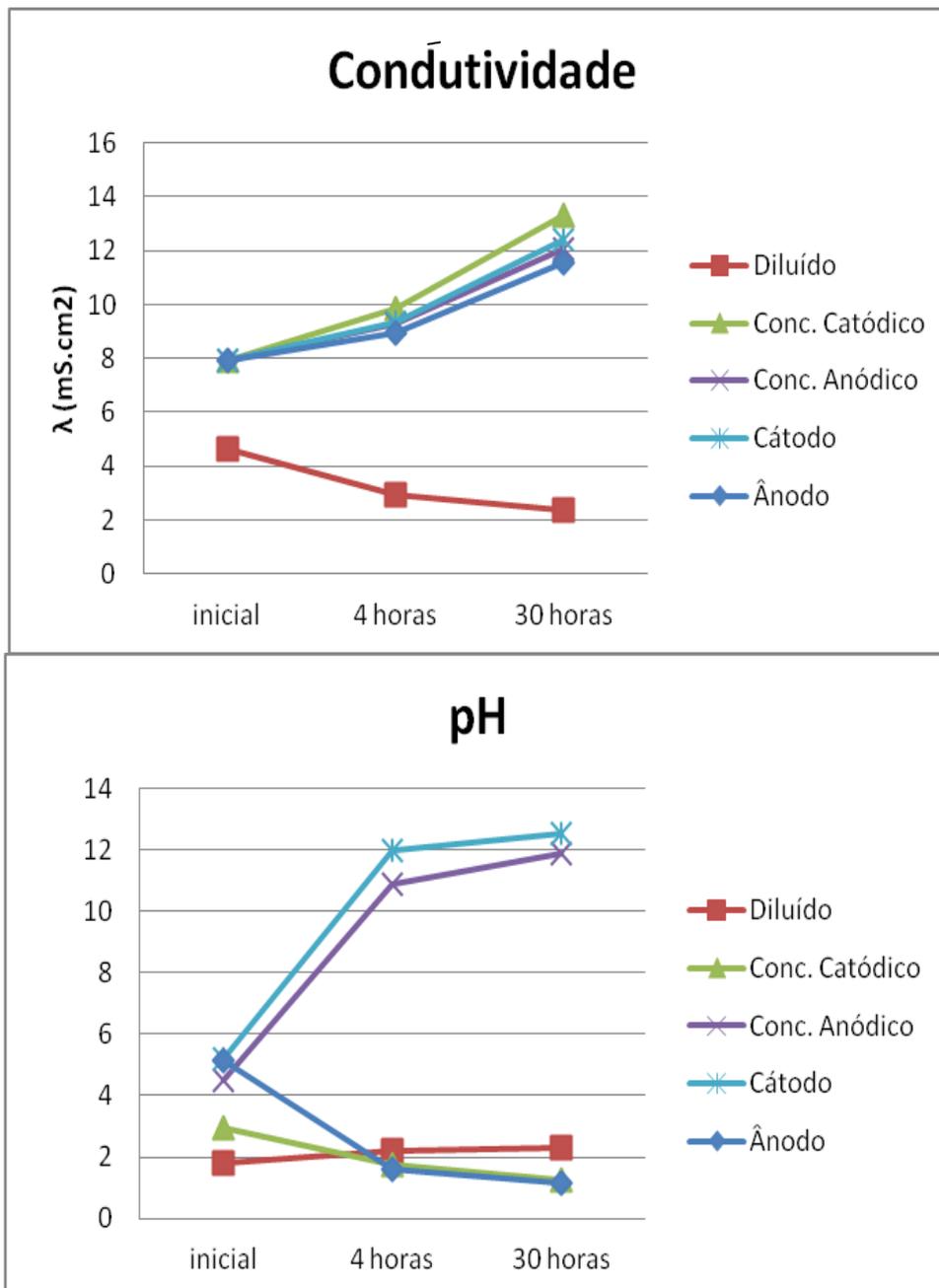
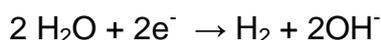
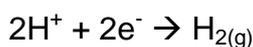


Figura 32: Variação inicial e final dos valores de pH e condutividade em ED.3 (corrente de 80mA e tempo de 30h)

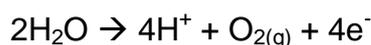
Com os dados das Figuras 30, 31 e 32 pôde-se observar um decréscimo no valor da condutividade do compartimento diluído em todos os ensaios, ao mesmo tempo em que há um aumento da condutividade nos outros compartimentos do sistema. O aumento da condutividade no concentrado catódico e no concentrado anódico deve-se à passagem dos íons do compartimento central para estes. Já no cátodo e no ânodo a variação é devido à presença dos íons H^+ e OH^- , decorrentes das reações que ocorrem nos

eletrodos, e justificam as mudanças de pH e condutividade nestes compartimentos, como indicado a seguir:

Cátodo:



Ânodo:



Se a avaliação da eficiência do processo de eletrodialise se desse apenas utilizando os dados da variação de pH e condutividade, seria possível afirmar que, para esta solução de trabalho BN9 HCl 1,8, a ED apresentou um bom resultado. No entanto, outros fatores devem ser analisados para confirmar a eficiência deste PSM no tratamento de efluentes nanocerâmicos, que é o objetivo deste trabalho.

5.1.4 Variações das Concentrações Iônicas

Para verificar se a ED pode ser considerada um tratamento efetivo para efluentes de revestimentos nanocerâmicos, além da variação de condutividade e pH, a mobilidade iônica, que está relacionada diretamente com a capacidade de originar a solução concentrada em íons, também deve ser avaliada.

A remoção dos íons presentes em uma solução que está sob a ação de um campo elétrico, não acontece de forma uniforme, o transporte de cada um deles está diretamente ligado a sua mobilidade e sua carga. A mobilidade de um íon é uma relação entre sua carga e seu raio. Isto quer dizer que, comparando dois íons de mesma carga o que apresentar um raio iônico menor, terá uma maior mobilidade. Já, comparando dois íons de raio iônico

semelhantes, aquele que apresentar maior carga terá uma maior mobilidade. Com o objetivo de verificar o comportamento referente à mobilidade das espécies iônicas contendo Zr e F no interior do sistema de eletrodialise, foram determinadas as extrações percentuais destes para cada ensaio realizado, como apresentado na Tabela X.

Tabela X: Extração percentual de Zr e F do compartimento central de cada um dos ensaios de ED

Ensaio	Extração Iônica		
	Zr	F ⁻	
ED.1 I= 40mA; t= 10h	Inicial (mg.L ⁻¹)	355,50	613,74
	Final (mg.L ⁻¹)	151,91	335,06
	% Extração	57,20	45,40
ED.2 I= 40mA; t= 30h	Inicial (mg.L ⁻¹)	457,80	889,20
	Final (mg.L ⁻¹)	126,10	35,78
	% Extração	72,45	95,97
ED.3 I= 80mA; t= 30h	Inicial (mg.L ⁻¹)	428,20	882,52
	Final (mg.L ⁻¹)	175,78	413,37
	% Extração	58,94	53,16

Pelos resultados da tabela acima, analisando somente o compartimento central, se poderia afirmar que a ED.2 apresentou melhores resultados dentre os três ensaios. Entretanto, para determinar se a ED foi efetiva no tratamento de um efluente todos os compartimentos da célula de eletrodialise devem ser avaliados em conjunto, pois a análise de apenas um dos compartimentos pode originar uma interpretação errônea dos resultados.

O comportamento relativo à mobilidade sobre a ação de um campo elétrico, das espécies Zr e F em cada um dos compartimentos da célula de eletrodialise, para os ensaios realizados estão apresentados na Tabela XI. Como pode ser observado, não há um transporte efetivo das espécies entre os compartimentos da célula de ED. Este fato pode ser atribuído a alguns parâmetros de ensaio, como: densidade de corrente, configuração do sistema e tempo.

Tabela XI: Variação da concentração iônica nos compartimentos da célula de eletrodiálise

ED.1						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Zr	Inicial	< 10	354,46	355,50	356,02	< 10
	Final	< 10	381,33	151,91	385,18	< 10
F⁻	Inicial	< 0,02	705,04	613,74	689,38	< 0,02
	Final	20,52	783,38	335,06	704,78	9,45
ED.2						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Zr	Inicial	< 10	< 10	457,80	< 10	< 10
	Final	< 10	75,32	126,10	105,2	< 10
F⁻	Inicial	< 0,02	6,28	889,20	< 0,02	< 0,02
	Final	6,23	292,33	35,78	13,54	8,52
ED.3						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Zr	Inicial	< 10	< 10	428,20	< 10	< 10
	Final	< 10	24,04	175,78	< 10	< 10
F⁻	Inicial	< 0,02	< 0,02	882,52	< 0,02	< 0,02
	Final	< 0,02	193,94	413,37	20,84	< 0,02

Sendo ED.1 realizado com a mesma densidade de corrente que ED.2, era esperada uma mobilidade semelhante para as espécies de interesse, Zr e F. No entanto isto não foi observado, indicando que a configuração do sistema de eletrodialise e o tempo de ensaio devem ser avaliados em conjunto com a densidade de corrente aplicada ao sistema. O melhor rendimento apresentado na ED.2, quando comparada a ED.1, baseado nos dados apresentados, pode ser atribuído à existência de um gradiente de concentração entre os compartimentos da célula, juntamente com um maior tempo de ensaio. Já entre ED.2 e ED.3, o uso de uma corrente acima do valor da corrente limite (i_{Lim}) não apresentou uma melhor mobilidade iônica para Zr e F, sendo um indício de que para esta configuração de sistema e solução de trabalho, o uso de uma corrente maior não proporcionou uma melhor eficiência, apenas levou a um maior gasto energético e deposição de precipitados nas membranas íon-seletivas, devido ao efeito de polarização por concentração.

Dentro da discussão sobre usar ou não uma corrente superior à i_{Lim} encontrada para o sistema em questão neste trabalho, além do maior gasto energético, a utilização de uma i_{Lim} elevada promove uma maior mobilidade dos íons H^+ em relação a das espécies de interesse, no caso Zr e F. A maior mobilidade dos íons H^+ , comparado aos demais, é devido ao seu pequeno raio. O mecanismo que descreve a mobilidade superior dos íons H^+ em relação aos demais íons em uma solução que está sobe a ação de um campo elétrico é o mecanismo Grotthus⁵⁶. Este mecanismo propõe que os íons H^+ migram de uma molécula de água (H_2O) para outra, assim sua mobilidade será superior a de qualquer outro íon, que necessita “desviar” das moléculas de água⁵⁶. A Figura 33 apresenta o esquema de transporte do íon, segundo o mecanismo Grotthus.

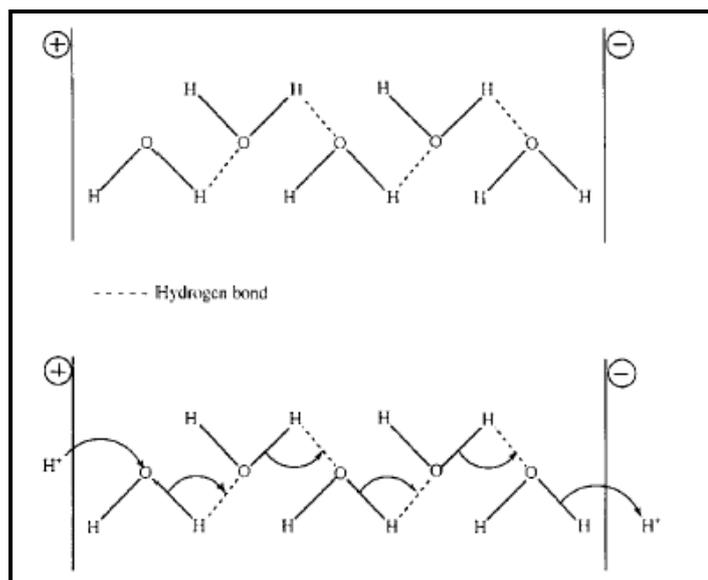


Figura 33: Representação do mecanismo de Grotthuss para o íon H^+ ⁵⁶

Pelos dados presentes na Tabela XI constatou-se que não houve realmente um transporte dos elementos investigados, presentes no compartimento central, para os demais compartimentos. Parte da concentração dos íons presentes na solução inicial não foi detectada nas soluções dos compartimentos da célula de eletrodialise, assim supõe-se que, estando inicialmente em solução, provavelmente os elementos encontram-se depositados e/ou aprisionados nas membranas de troca iônica.

Para comprovar a ideia exposta acima, de que os elementos Zr e F estariam retidos e/ou aderidos nos canais e superfície das membranas, análises visuais e de MEV-EDS foram realizadas nas membranas HDX100 e HDX200 do compartimento central da ED.2. A Figura 34 demonstra a análise visual das membranas após término da ED.2 e a Figura 35 apresenta as imagens de MEV-EDS das membranas HDX100 e HDX200 antes da utilização no ensaio de ED. A Figura 36 as imagens obtidas pelas análises de microscopia (MEV-EDS).

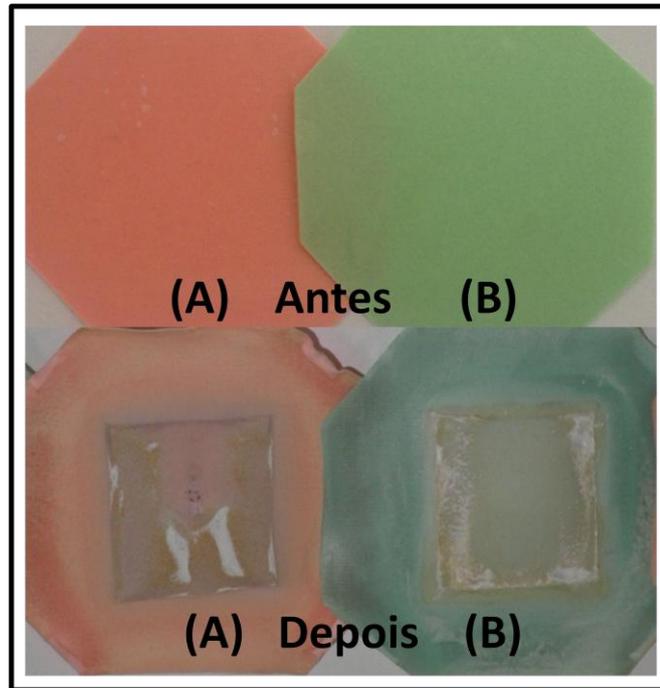


Figura 34: Imagem fotográfica das membranas HDX100 e HDX200 do compartimento central da ED.2 antes e após o ensaio finalizado

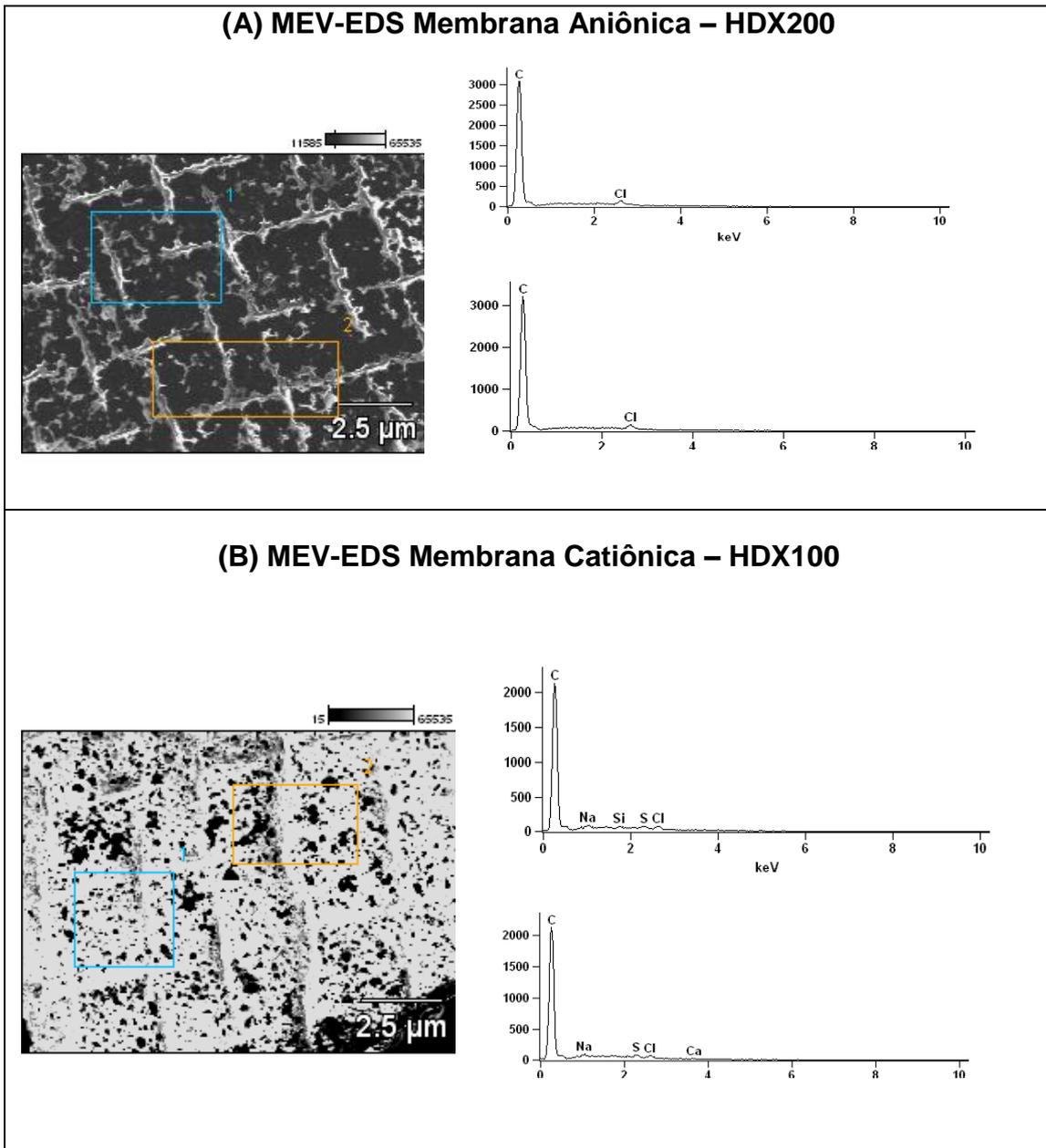
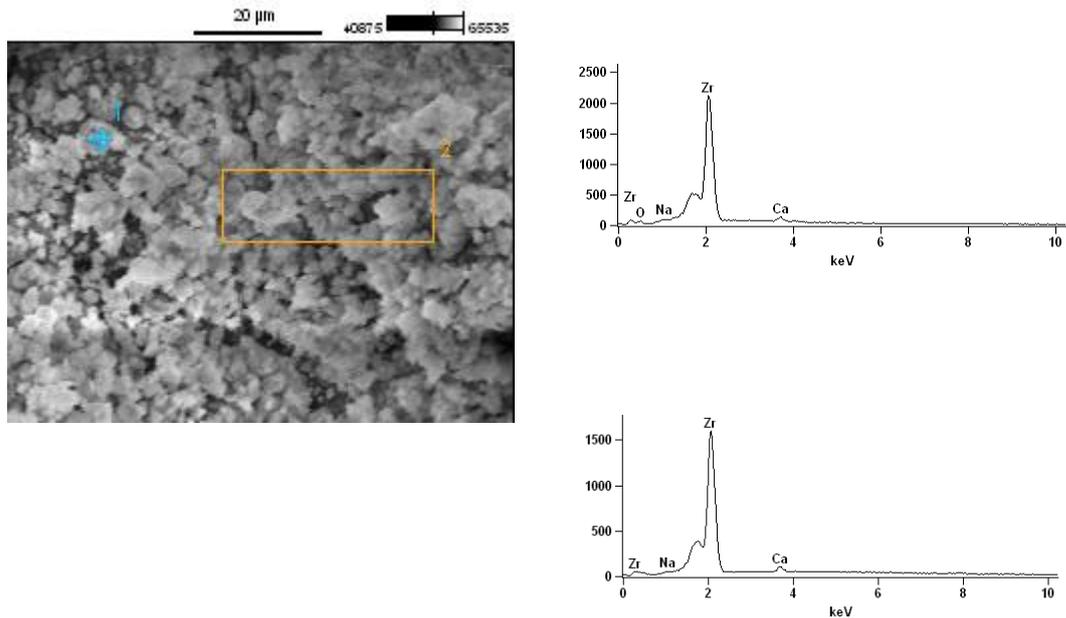


Figura 35: Imagens de MEV-EDS mostrando que não há a presença de Zr e F antes da utilização das membranas (A) HDX200 e (B) HDX100 antes da utilização no ensaio de ED

(A) MEV-EDS Membrana Aniônica – HDX200 - Compartimento Central



(B) MEV-EDS Membrana Catiônica – HDX100 - Compartimento Central

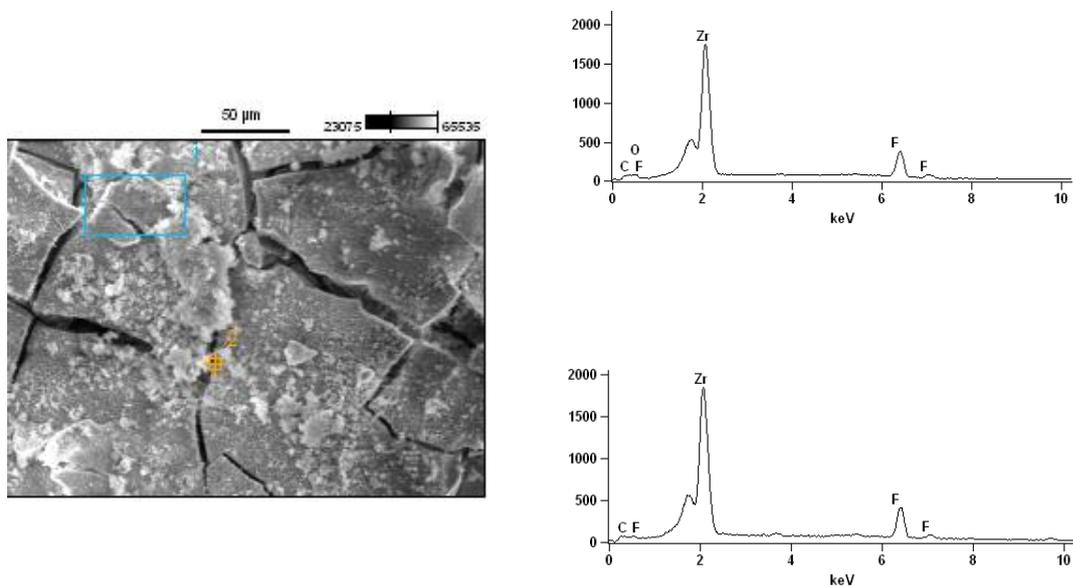


Figura 36: Imagens de MEV-EDS comprovando a presença de Zr e F sobre as membranas (A) HDX200 e (B) HDX100 após ensaio de ED

A partir da análise visual já foi possível perceber a ocorrência de precipitados sobre a superfície de ambas as membranas. Esta precipitação certamente afetou o transporte iônico no interior da célula de eletrodialise, impedindo assim a obtenção das soluções iônicas concentradas e daquela diluída, formada basicamente por água. As imagens de MEV-EDS permitiram confirmar que os precipitados presentes sobre as superfícies das membranas são formados pelo elemento Zr.

Assim, analisando os dados das Tabelas X e XI juntamente com as Figuras 34 e 35 conclui-se que a eletrodialise promoveu apenas a extração dos íons de interesse e não a sua recuperação, pois estes ficaram precipitados sobre as superfícies das membranas íon-seletivas ou retidos em seus canais.

A ineficiência da eletrodialise no tratamento da solução BN9 HCl 1,8, em termos de recuperação das espécies Zr F, pode ser atribuída, principalmente, à complexação do elemento zircônio, frente a variações de pH. Este elemento, em soluções aquosas, apresenta uma química muito complexa, com formação de compostos multivalentes de fácil precipitação. Desde 1950, estudos vêm tentando entender as reações que ocorrem entre o íon Zr^{4+} em soluções aquosas^{57,58}.

O íon Zr^{4+} é estável apenas em soluções de extrema acidez, com pH 0. Entre os pH 0 e 1 o zircônio não apresenta-se mais somente na forma iônica, Zr^{4+} , mas sim em diferentes complexos como $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)_3^+$ e $Zr(OH)_4$, como mostra na Figura 37.

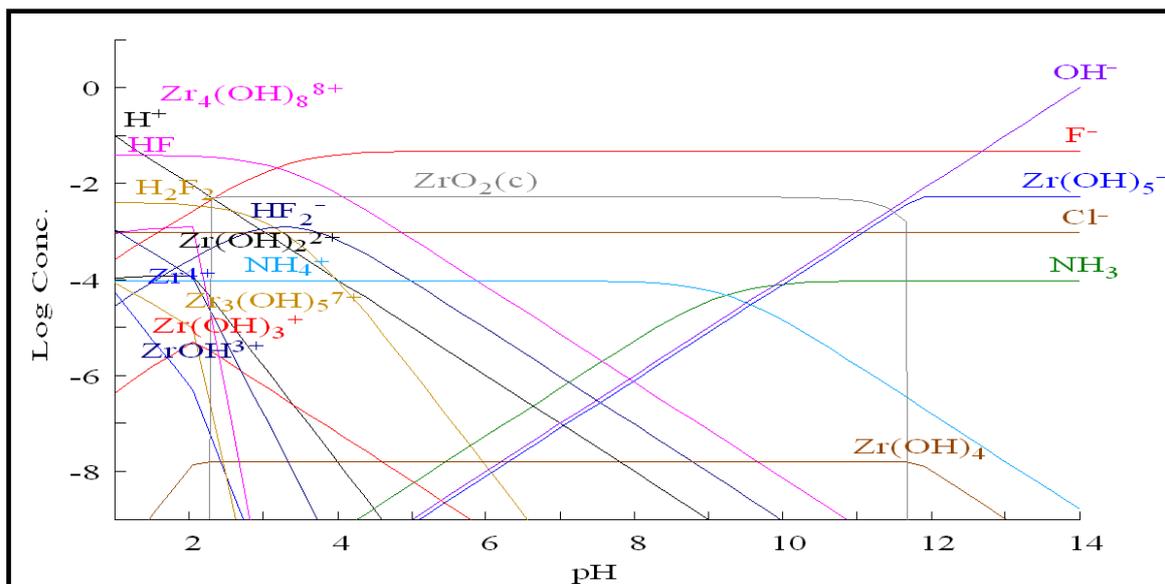


Figura 37: Espécies previstas em solução em pH variando entre 0 e 14, através do software Hidramedusa

Realizando a análise da figura acima, pode-se notar que além dos complexos catiônicos citados anteriormente contendo zircônio existem outros com elevadas cargas como $Zr_4(OH)_8^{8+}$ e $Zr_3(OH)_5^{7+}$, e também a presença de um complexo aniônico, o $(ZrOH)_5^{-1}$.

Alguns trabalhos já relataram que a recuperação de Zr de soluções aquosas fica inviável em pH superior a 3,5, já que neste pH, o zircônio apresenta-se precipitado na forma do hidróxido $Zr(OH)_4$. Outros relatam que, em pH maiores de 2,5, o processo de recuperação deste elemento não é possível e/ou não apresenta resultados satisfatórios^{59,60,61,62}.

A variação do pH, observada em todos compartimentos da célula de eletrodialise nas primeiras horas de ensaio, promove uma mudança no pH que leva à solvatação dos íons Zr^{4+} , $Zr^{4+}.8H_2O$, à formação das formas hidrolisadas, como $Zr(OH)^{3+}.7H_2O$ e $Zr(OH)_2^{2+}.6H_2O$. Como a solução de trabalho apresenta íons cloreto e amônio em pH em torno de 2, também pode ocorrer a formação de complexos com carga elevada, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, e/ou o complexo neutro $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8$ ⁶³.

Interpretando os dados do ED.2, apresentados na Tabela XI, juntamente com os resultados encontrados na análise das membranas por MEV-EDS,

Figura 36, pode-se dizer que tanto Zr quanto F não migraram completamente através das membranas do compartimento central (diluído) para os compartimentos de concentração catódica e anódica. Pelas análises realizadas foi evidenciado que as espécies ficaram precipitadas e/ou retidas nas membranas HDX100 e HDX200. A presença de F na membrana HDX100 pode ser interpretada como um indício de que os elementos Zr e F apresentam-se em formas complexadas, do tipo $(ZrF_5)^-$ e $(ZrF_6)^{2-}$ ⁶⁴, apesar delas não estarem presentes nos gráficos plotados pelo software Hydramedusa. Estes complexos aniônicos apresentam-se na forma octaédrica, volumosos, e tamanho entorno de 2,65 Å, fato que pode justificar sua retenção pelas membranas de HDX100 e HDX200.

Outro fato observado quando analisada a Tabela XI foi a passagem de F pelas membranas catiônicas. Sabendo-se que pelas membranas catiônicas ocorre a passagem de cátions e/ou complexos catiônicos, o aparecimento de F no compartimento anódico e no compartimento do concentrado catódico indica que o F forma complexos carregados positivamente com algumas das espécies presentes em solução.

Além da mobilidade das espécies Zr e F dentro dos compartimentos da célula de eletrodiálise, durante os ensaios foram avaliadas as mobilidades dos íons sódio (Na^+), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) através das membranas HDX100 e HDX200. A concentração de Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} em cada compartimento da célula de eletrodiálise, referente ao início e final de cada ensaio, está apresentada na Tabela XII. .

Tabela XII: Concentração das espécies Na⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻ nos compartimentos da célula de eletrodialise para ED.1, ED.2 e ED.3

ED.1						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Na⁺	Inicial	2.506,4	18,21	18,32	15,52	2.508,7
	Final	1.381,9	86,64	17,27	50,82	1.561,8
Cl⁻	Inicial	n.d	460,67	434,82	432,95	n.d
	Final	5,89	465,05	37,69	400,2	11,74
(SO₄)²⁻	Inicial	3.077,77	74,08	87,41	76,02	3.028,79
	Final	3.209,62	100,86	34,12	162,42	4.394,5
ED.2						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Na⁺	Inicial	2.955,26	3.167,22	20,38	2.957,38	2.950,4
	Final	1.230,16	4.290,53	17,01	2.661,09	441,85
Cl⁻	Inicial	n.d	n.d	370,31	n.d	n.d
	Final	12,71	320,31	29,42	25,03	n.d
(SO₄)²⁻	Inicial	3.150,87	3.140,32	97,93	3.147,05	3.095,2
	Final	3.099,49	3.006,54	15,5	5.584,28	423,41
ED.3						
Espécies	Concentração (mg.L⁻¹)	Ânodo	Conc. Anódico	Diluído	Conc. Catódico	Cátodo
Na⁺	Inicial	2.144,73	2.122,93	19,05	2.152,92	2.128,0
	Final	810,30	2.388,78	12,36	1.200,50	1.604,4
Cl⁻	Inicial	14,83	n.d	352,91	n.d	n.d
	Final	14,04	327,57	17,71	21,76	9,76
(SO₄)²⁻	Inicial	3.176,60	3.178,51	143,61	3.201,53	3.162,4
	Final	3.246,13	3099,32	16,63	4697,45	1.659,6

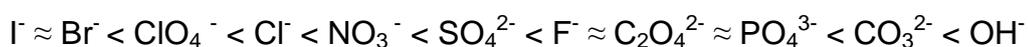
Como já mencionado anteriormente, a mobilidade de um determinado íon está relacionada com o tamanho do seu raio iônico e sua carga. A extração percentual de íons em um dado compartimento de uma célula de eletrodialise está associada com a sua mobilidade iônica⁶⁵. Assim, foi realizada uma análise comparativa entre a extração percentual das espécies catiônicas e aniônicas estudadas dentro deste trabalho. A Tabela XIII apresenta a extração percentual ocorrida no compartimento central da célula de eletrodialise.

Comparando as extrações para Zr e Na, em todos ensaios os maiores resultados foram encontrados para Zr. Este fato explica-se pelo fato do Na apresentar um raio iônico na ordem de 0,95 Å, superior ao raio iônico do Zr, que possui um valor de 0,72 Å⁶⁵. Já tratando-se dos ânions estudados, pôde-se perceber que em todos ensaios houve uma preferência pela extração percentual na seguinte ordem: $F^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. Esta preferência de extração está de acordo com dados já mencionados na literatura. A menor mobilidade do íon sulfato é devido a sua estrutura tetraédrica que o deixa mais volumoso em comparação aos demais e ao seu maior raio iônico (2,30 Å) comparado aos demais íons, cloreto (1,81 Å) e fluoreto (1,36 Å), analisados^{66,67}.

Tabela XIII: Extração percentual ocorrida das espécies iônicas estudadas neste trabalho no compartimento central da célula de eletrodialise em cada um dos ensaios realizados

ED.1					
	Na⁺	Zr	F⁻	Cl⁻	(SO₄)²⁻
Inicial (mg.L⁻¹)	18,32	355,50	613,74	434,82	87,41
Final (mg.L⁻¹)	17,27	151,91	335,06	37,69	34,12
% Extração	5,73	57,20	45,40	91,33	60,96
ED.2					
	Na⁺	Zr	F⁻	Cl⁻	(SO₄)²⁻
Inicial (mg.L⁻¹)	20,38	457,80	889,20	370,31	97,93
Final (mg.L⁻¹)	17,01	126,10	35,78	29,42	15,5
% Extração	16,53	72,45	95,97	92,05	84,17
ED.3					
	Na⁺	Zr	F⁻	Cl⁻	(SO₄)²⁻
Inicial (mg.L⁻¹)	19,05	428,20	882,52	352,91	143,61
Final (mg.L⁻¹)	12,36	175,78	413,37	17,71	13,63
% Extração	35,11	58,95	53,16	94,98	90,51

Por todos os dados apresentados acima, pode-se identificar, como sendo o principal limitante para o uso de ED no tratamento de um efluente de linhas de revestimento nanocerâmico, a formação de complexos com o elemento Zr, frente a variações de pH, com diferentes cargas iônicas, o que pode ser atribuído ao seu pequeno tamanho de raio iônico e seu número de oxidação +4. Diferentes ânions apresentam diferentes habilidades em formar complexos com íons zircônio. A sequência a seguir representa a facilidade de diferentes ânions para em formar complexos com o íon zircônio, o que pode justificar a tendência a hidrolização apresentada pelo íon zircônio.



Para uma ED eficiente no tratamento deste tipo de efluente é necessário um rigoroso controle de pH, em condições ácidas (pH 0-1), com o objetivo de inibir as precipitações e formação de complexos iônicos com carga elevada, como os já citados anteriormente. No entanto, esta condição extremamente ácida gera problemas com as membranas íon-seletivas, pois elas sofrem ataques em suas estruturas quando em condições extremas, tanto ácidas como alcalinas.

5.2 Microfiltração

Nesta seção serão apresentados os resultados encontrados para MF, analisando se este PSM seria uma opção viável no tratamento de um efluente de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico. A solução de trabalho utilizada nos ensaios de microfiltração foi BN1, solução com concentrações similares a um efluente real, cujas características foram apresentadas na Tabela IV.

5.2.1 Determinação dos parâmetros experimentais

5.2.1.1 Compactação da Membrana PVDF 0,2µm

As membranas poliméricas quando submetidas a ação de uma pressão podem sofrer modificações em sua estrutura, e essas modificações podem influenciar diretamente no fluxo do permeado obtido durante uma MF^{3,4,7}₃₄. Para evitar essas possíveis influências, antes dos ensaios de microfiltração

propriamente dito foi realizada a compactação da membrana de microfiltração PVDF 0,2 μ m.

A compactação foi realizada submetendo a membrana PVDF 0,2 μ m a uma pressão transmembrana (PTM) de 1 bar monitorando o fluxo de permeado, no caso água deionizada, em função do tempo, até observar valor constante.

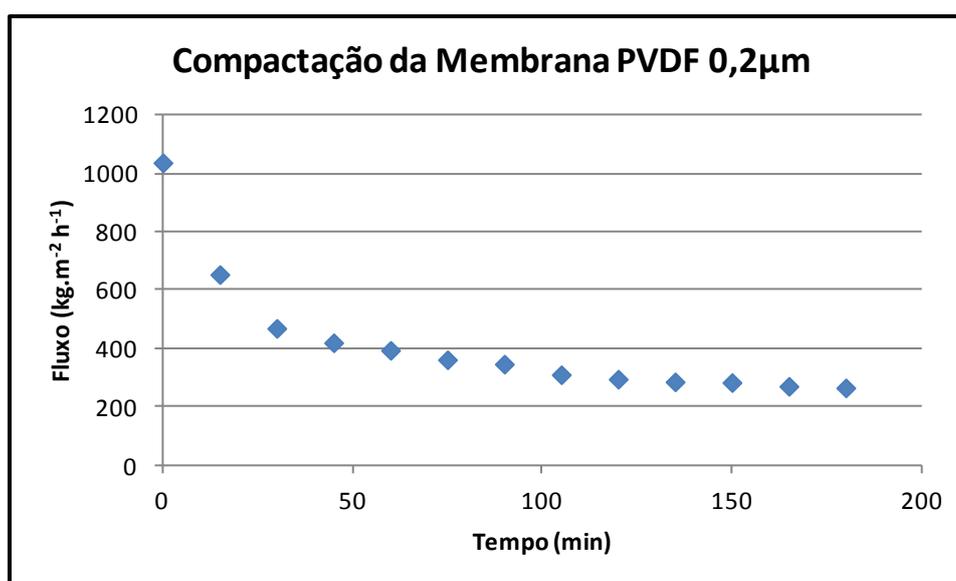


Figura 38: Compactação da membrana PVDF 0,2 μ m com água deionizada a uma PTM 1bar à 25°C durante 180 minutos com velocidade tangencial de 200 L.h⁻¹

Inicialmente o fluxo (J_p) apresentou-se elevado e ao passar do tempo foi decaindo até obter um valor constante em torno de 284 Kg.m⁻².h⁻¹, à 150 minutos, valor este de acordo com dados já relatados na literatura^{3.3}

5.2.1.2 Permeabilidade da Membrana PVDF 0,2 μ m

Após compactação da membrana, foram feitos testes de permeabilidade frente à água, permeabilidade hidráulica, e a solução de trabalho BN1, que representa um efluente sintético de linhas de revestimentos nanocerâmicos.

A permeabilidade da membrana PVDF 0,2 μ m foi determinada aplicando-se diferentes PTM na membrana e medindo o fluxo ao longo do tempo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 39. Ambos os testes de

permeabilidade foram realizados em modo de recirculação total com velocidade tangencial de 200 L.h^{-1} e tempo de estabilidade de 30 minutos para cada PTM testada. Os valores de permeabilidades, J_p , encontrados para a membrana foram de $324,1 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e $278,34 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para água deionizada e BN1, respectivamente.

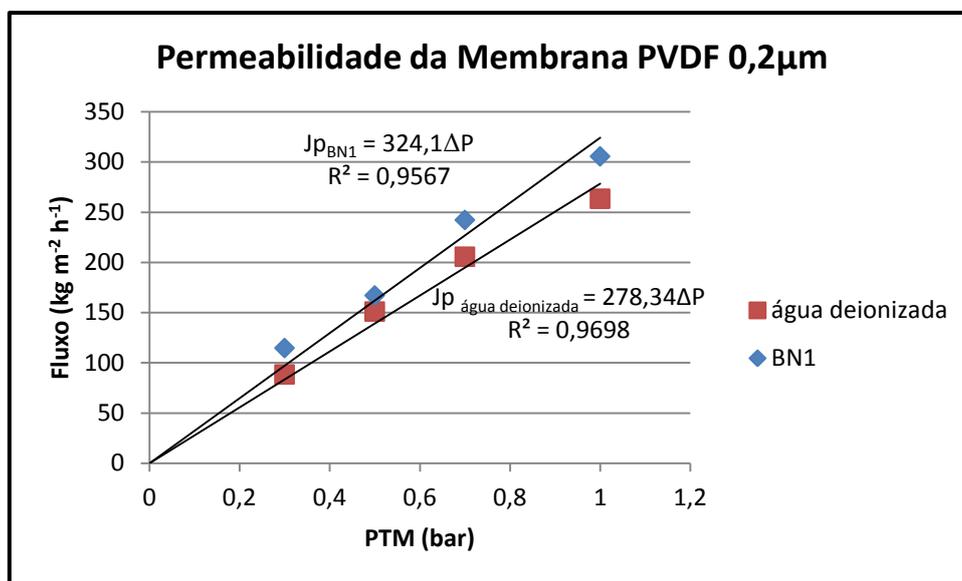


Figura 39: Permeabilidade da membrana PVDF $0,2\mu\text{m}$ para água deionizada e BN1, à 25°C , para os seguintes valores de PTM: 0,3, 0,5, 0,7 e 1bar

Analisando os resultados encontrados para a permeabilidade da membrana PVDF $0,2\mu\text{m}$ constatou-se que a permeabilidade de BN1 é semelhante à permeabilidade encontrada para a água deionizada. A pequena variação observada pode ser explicada pela despressurização ocorrida no sistema de MF após a determinação do J_p da água deionizada. Possivelmente a despressurização do sistema de MF gerou uma descompactação da membrana, fenômeno este atribuído ao comportamento viscoelástico apresentado pelas membranas poliméricas^{4,13}.

Após a realização do teste de permeabilidade para BN1 foi feita uma lavagem circulando água deionizada sem aplicação de PTM no sistema de MF com o objetivo de remover qualquer precipitado que estivesse sobre a superfície da membrana.

Baseado nos dados encontrados, apresentados nas Figuras 38 e 39, foram determinados os parâmetros experimentais e planejados os ensaios de

MF em modo de concentração para posterior avaliação da MF no tratamento destes efluentes.

5.2.2 Ensaio de Microfiltração

Um ensaio de microfiltração, MF.1, com a solução BN1 foi operado, em duplicata, com os seguintes parâmetros operacionais: velocidade tangencial de $200\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 25°C e PTM de 0,3 bar. Esta PTM foi escolhida por apresentar um valor de L_p para BN1 semelhante ao L_p da água deionizada. MF.1 foi realizado em modo de concentração e amostras foram retiradas da alimentação e do permeado para posterior análises das concentrações de Zr e F em cada uma delas.

MF.1 foi realizado com um volume inicial de alimentação de solução 10L e desenvolvido até obter fator de concentração volumétrica (FCV) igual a 9 que, em teoria, levaria à concentração das espécies de interesse, Zr e F, em um valor aproximadamente dez vezes maior do que as concentrações iniciais de cada um. O fluxo de permeado foi medido inicialmente a cada 2 minutos e depois em intervalos maiores de 5 minutos para verificar se este permanecia constante durante execução do ensaio. A Figura 40 apresenta a variação do fluxo do permeado ao longo do MF.1 em modo de concentração.

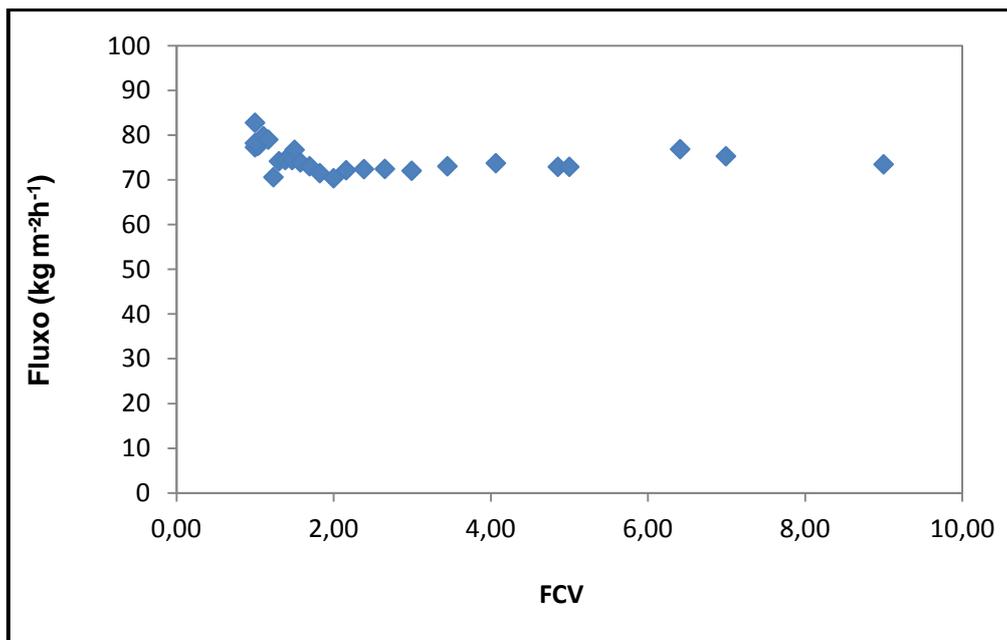


Figura 40: Variação do fluxo do permeado ao longo do MF.1 em modo de concentração

O primeiro fato observado foi que o fluxo inicial de BN1 durante MF.1 apresentou um menor valor, em torno de 70%, daquele encontrado durante o teste de permeabilidade para esta solução à 0,3 bar. Isto indica que alguns precipitados ficaram retidos nos poros da membrana PVDF 0,2 μ m.

Amostras referentes a alimentação, início e final do MF.1, e aos FCV 1,5, 5, 7 e 9 foram analisadas em termos de concentração de Zr por ICP-OES. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela XIV.

Tabela XIV: Concentração de Zr em MF.1 nos FCV 1,5, 5, 7 e 9

Amostra	FCV	Zr (mg.L⁻¹)
Alimentação Inicial		0,706 ±0,005
Concentrado (Alimentação Final)	9	0,460±0,002
Permeado	1,5	< 0,005
Permeado	5	< 0,005
Permeado	7	< 0,005
Permeado	9	< 0,005

Examinando os dados expostos na

Tabela **XIV** identificou-se que no permeado a concentração do elemento Zr foi muito baixa, inferior ao limite de detecção do equipamento (< 0,005 mg.L⁻¹), podendo ser considerada como nula. Outra constatação foi que não ocorreu a concentração deste elemento na solução de alimentação ao final de MF.1.

Não estando o Zr presente na solução permeada e nem tendo sido detectado no concentrado ao final de MF.1 na solução de alimentação a explicação mais aceitável para isso é que durante MF.1 algumas espécies ficaram retidas nos poros da membrana. A retenção de precipitados nos poros é um fenômeno característico da MF que tem como mecanismo de transporte mais atuante a exclusão estereoquímica^{1,2,5,18}.

Pelos resultados apresentados na Tabela XIV constatou-se que a MF, nas condições estudadas neste trabalho, não seria eficiente no tratamento de um efluente de linhas de revestimentos nanocerâmicos. A utilização de uma membrana de MF com tamanho de poros menores do que aquela utilizada neste trabalho resolveria o problema da retenção no interior dos poros.

5.3 Nanofiltração

A seguir serão relatados os resultados encontrados durante a realização de NF. A escolha deste PSM surgiu após a ineficiência da ED e da MF para o possível tratamento de um efluente de linhas de revestimentos nanocerâmicos.

5.3.1 Determinação dos parâmetros experimentais

Para NF além da compactação da membrana e determinação da permeabilidade hidráulica e da solução de trabalho outro parâmetro estudado foi a rejeição de algumas soluções salinas⁶⁸⁻⁷⁰

5.3.1.1 Compactação da Membrana NF 270

Pelo mesmo motivo já citado na compactação da membrana de microfiltração PVDF 0,2 μm , foi realizada a compactação da membrana NF 270, circulando água deionizada com velocidade tangencial de 200 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, em modo de recirculação total, a uma PTM de 12 bar. O fluxo de permeado foi monitorado a cada 30 minutos até ser detectado um valor constante. A Figura 41 demonstra o comportamento da membrana NF 270 durante a sua compactação. O fluxo de permeado (J_p) foi constante ao longo de todo ensaio de compactação, mantendo seu valor em torno de 177 $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

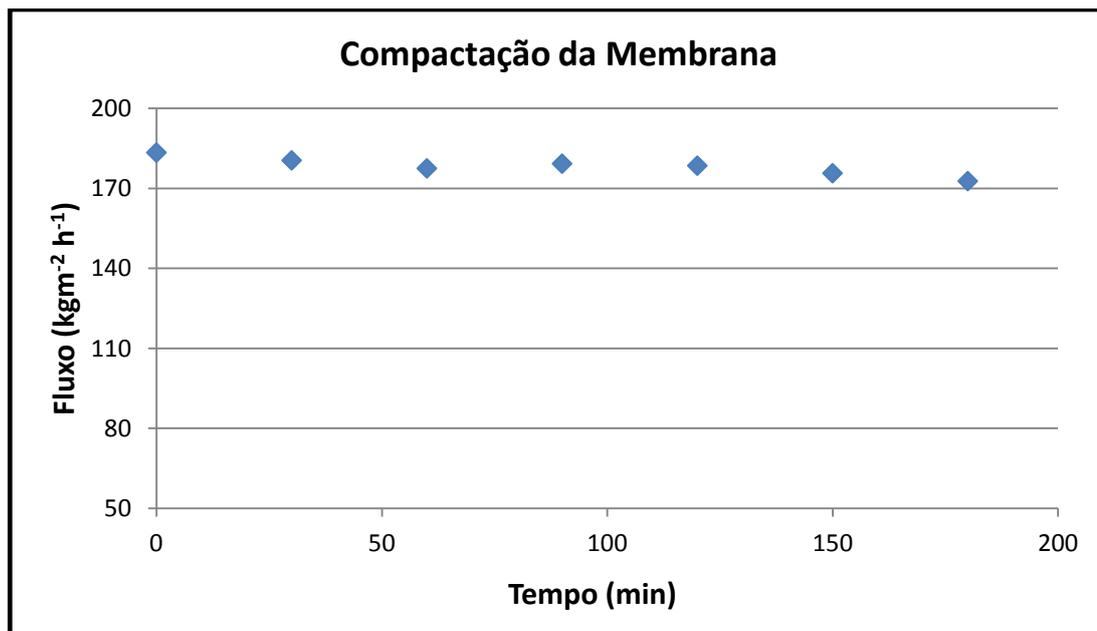


Figura 41: Compactação da membrana NF 270 à 25°C durante 180 minutos

5.3.1.1 Coeficiente de Rejeição Salina

Após a compactação da membrana NF 270 foram determinados os coeficientes de rejeição salina destas membranas. As soluções utilizados para determinação deste parâmetro foram NaCl e Na₂SO₄. As concentrações dos sais foram determinadas por meio de medidas de condutividade. Os resultados encontrados para rejeições foram de 58,78% para NaCl e 98,40% para Na₂SO₄, valores estes de acordos com outros já relatados na literatura^{68,69,70}.

5.3.1.2 Permeabilidade da Membrana NF270

Para a membrana NF270 foram definidas as permeabilidades para água deionizada e para a solução de trabalho BN1 em diferentes pH. A determinação da permeabilidade (Lp) para a BN1 em diferentes pH é devido ao fato de estudos relatarem que alguns tipos de membranas de NF podem sofrer influência deste parâmetro na sua estrutura atuando diretamente na performance da membrana na NF^{27,71,72}. A Figura 42 apresenta os fluxos de permeado encontrado para água deionizada e BN1 em diferentes pH. Assim como a compactação, as permeabilidades foram determinadas a 25°C com velocidade tangencial de 200 L.h⁻¹.

A solução BN1 originalmente apresenta pH 4,5. Partindo desta foram produzidas duas outras, uma ácida com pH 3,0 e outra básica com pH 9,0. A acidificação foi feita com HCl 0,3 mol.L⁻¹ e a alcalinização com NaOH 0,5 mol.L⁻¹. Entre cada um dos testes foi realizada a lavagem do sistema de NF com circulação de água deionizada sem aplicação de pressão.

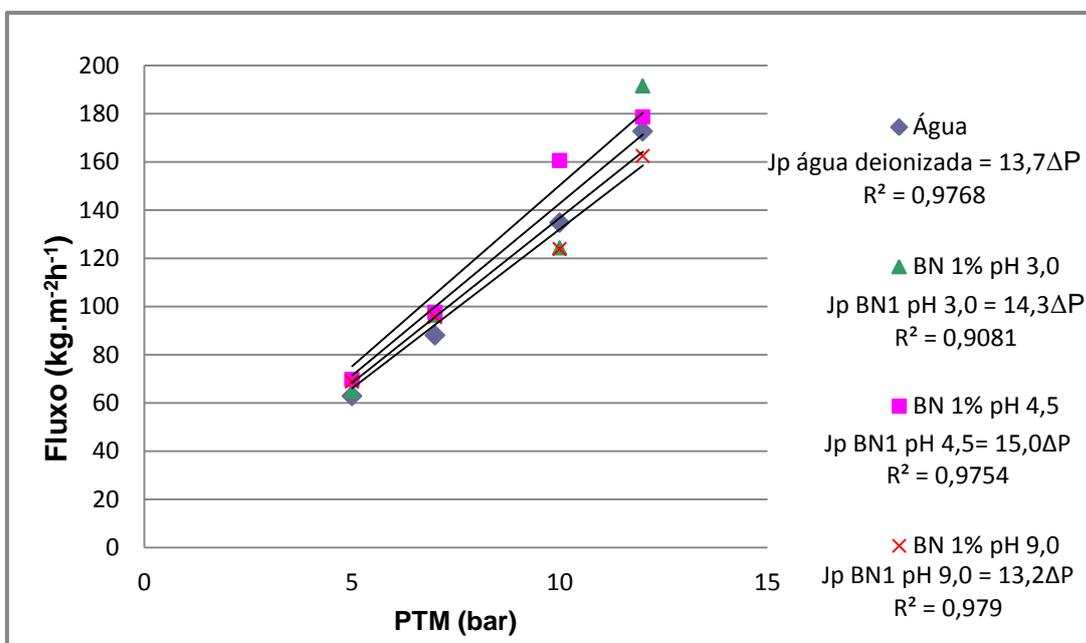


Figura 42: Permeabilidade da membrana NF270 para água deionizada e BN1 em diferentes pH, à 25°C, para os seguintes valores de PTM: 5, 7, 10 e 12 bar

O Jp de BN1 em diferentes pH apresentou semelhante comportamento linear em todas as PTM testadas, indicando que esta membrana não sofreu influências em sua estrutura devido a variação de pH da solução de trabalho. Outro dado importante demonstrado na Figura 42 foi que não ocorreu o fenômeno de polarização por concentração na superfície da membrana NF270⁷³, devido ao comportamento linear apresentado durante o estudo da permeabilidade.

Durante os testes de permeabilidades para BN1 em diferentes pH, em modo de recirculação total, foram retiradas alíquotas em cada uma das PTM testadas a fim de verificar se a rejeição das espécies Zr e F apresentavam comportamentos semelhantes como os observados para o Jp de cada uma das soluções.

Os resultados encontrados estão na Tabela XV e observou-se que a rejeição das espécies Zr e F, apresentadas na forma de concentração, foram diferentes em cada um dos ensaios.

Tabela XV: Concentração das espécies Zr e F em cada uma das PTM testadas em cada teste de Lp

Amostras	PTM (bar)	Zr (mg.L⁻¹)	F⁻ (mg.L⁻¹)
Alimentação Inicial [BN1 pH 3,0]		0,79 ± 0,01	12,22 ± 0,2
Alimentação Final [BN1 pH 3,0]		0,07 ± 0,02	11,76 ± 0,3
Permeado [BN1 pH 3,0]	5	<0,003	12,0 ± 0,4
Permeado [BN1 pH 3,0]	7	<0,003	13,37 ± 0,2
Permeado [BN1 pH 3,0]	10	<0,003	10,18 ± 0,4
Permeado [BN1 pH 3,0]	12	<0,003	9,80 ± 0,3
Alimentação Inicial [BN1 pH 4,5]		0,93 ± 0,05	12,24 ± 0,1
Alimentação Final [BN1 pH 4,5]		0,10 ± 0,02	15,32 ± 0,4
Permeado [BN1 pH 4,5]	5	<0,003	12,24 ± 0,2
Permeado [BN1 pH 4,5]	7	<0,003	10,04 ± 0,3
Permeado [BN1 pH 4,5]	10	<0,003	16,86 ± 0,1
Permeado [BN1 pH 4,5]	12	<0,003	13,77 ± 0,3
Alimentação Inicial [BN1 pH 9,0]		1,24 ± 0,01	11,51 ± 0,1
Alimentação Final [BN1 pH 9,0]		1,30 ± 0,06	12,70 ± 0,3
Permeado [BN1 pH 9,0]	5	<0,003	11,76 ± 0,5
Permeado [BN1 pH 9,0]	7	<0,003	13,57 ± 0,1
Permeado [BN1 pH 9,0]	10	<0,003	9,52 ± 0,2
Permeado [BN1 pH 9,0]	12	<0,003	9,73 ± 0,2

Analisando os dados para o elemento Zr, verificou-se que em BN1 pH 9 a rejeição foi maior do que em BN1 em pH ácidos. Em pH ácidos ocorreu uma diminuição da concentração de Zr, em aproximadamente 90% da concentração inicial determinada. Já na solução com pH alcalino a concentração de Zr permaneceu constante, sendo um indicio de que nestas condições a NF pode ser efetiva no tratamento de linhas de revestimentos nanocerâmicos.

Os diferentes resultados obtidos podem ser explicados pela presença de complexos iônicos de Zr em solução que variam sua carga de acordo com os valores de pH^{57,58,64,74,75,76}. A Figura 43, obtida por software Hydramedusa, mostra os possíveis complexos iônicos de Zr presentes na solução BN1 em diferentes valores de pH.

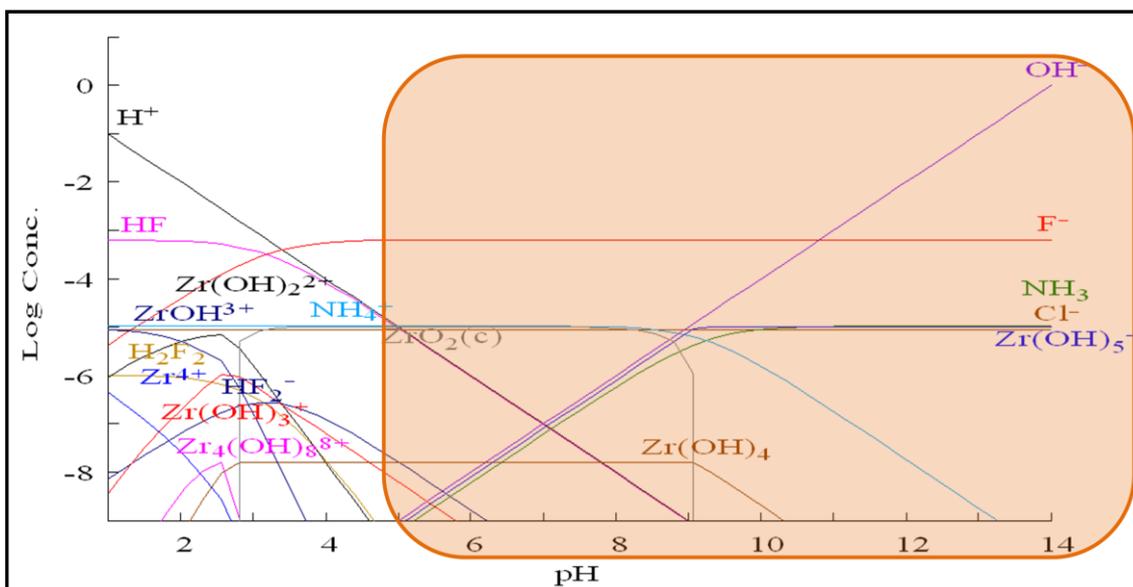


Figura 43: Possíveis complexos iônicos de Zr presentes em solução em diferentes valores de pH salientado aqueles presentes em pH superiores a 5

Em pH mais ácidos (0-5), observa-se apenas complexos catiônicos, com cargas que variam de +1 a +8. A partir do pH 5 verifica-se a presença de um complexo de Zr aniônico (Zr(OH)⁵⁻). O óxido de zircônio (ZrO₂) - precipitado - e hidróxido de zircônio (Zr(OH)₄) estão presentes em solução em todos os três pH testados em NF (3, 4,5 e 9). A Figura 44 apresenta a solução BN1 com a presença de precipitados nos diferentes pHs testados.

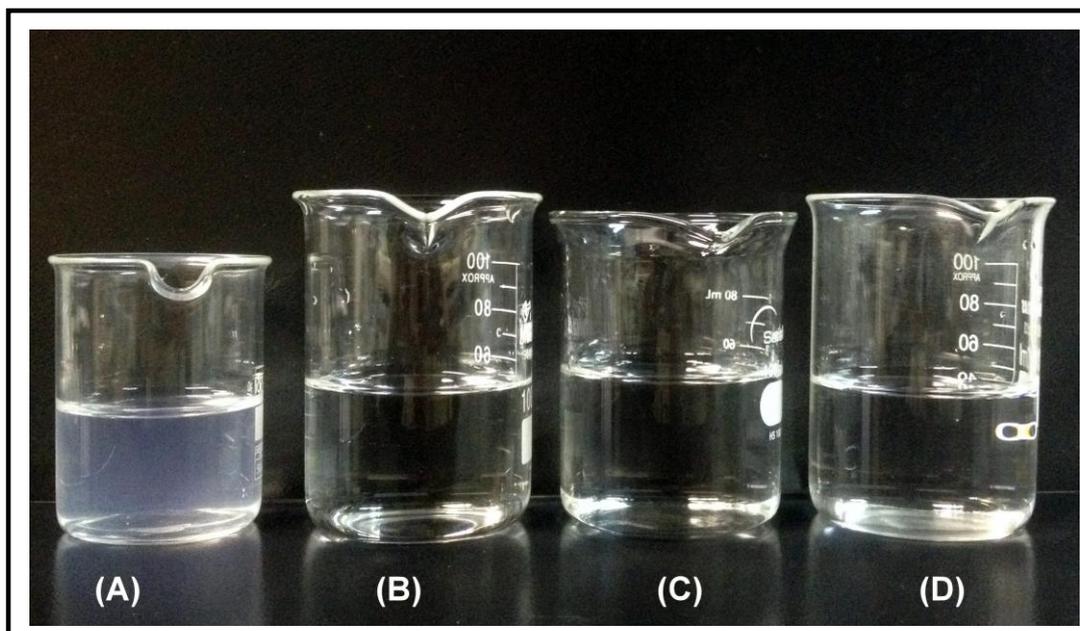


Figura 44: BN1 em diferentes pHs, mostrando a presença de precipitado. (A) BN9 pH 4,5; BN1 pH 3; (B) BN1 pH 4,5 e (C) BN1 pH 9

Associando-se estas informações com a característica da membrana NF270 apresentar uma densidade de carga negativa sobre a sua superfície^{77,78}, os dados expressos na Tabela XV são coerentes.

Devido à densidade de carga negativa na superfície da membrana, em pH mais baixos os complexos catiônicos de Zr possivelmente interagiram com esta carga negativa da membrana NF270, ficando retidos sobre a superfície da membrana, uma vez que a presença de Zr não foi detectado no permeado. O inverso ocorre em pH mais elevados, pH 9, onde o complexo aniônico, em teoria, foi repellido pelas cargas negativas superficiais da membrana retornando à solução de alimentação. Com base nestas constatações, juntamente com os parâmetros experimentais anteriormente determinados, foi realizado em ensaio de nanofiltração, NF.1, com o objetivo de obter uma solução sem a presença de Zr e F, permeado, e outra com estas espécies concentradas.

A capacidade do F de formar complexos com o Zr pode ter influenciado no transporte ou retenção do F pela membrana NF270 em todos os três pH testados em NF (3, 4,5 e 9).

5.3.2 Ensaio de Nanofiltração

NF.1 foi realizada em modo de concentração a uma PTM de 10 bar, pH 10, 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e velocidade tangencial de 200 L.h⁻¹. O pH foi controlado pela adição de NaOH no tanque de alimentação e monitorado com um pHmetro. A temperatura foi mantida por um banho ultratermostático. O ensaio foi desenvolvido até um FCV 2,2 devido ao volume inicial de alimentação ser de 3L. Todos estes valores escolhidos foram determinados com base nos testes de determinação de parâmetros realizados anteriormente. Assim como em MF.1 o fluxo de permeado foi medido inicialmente a cada 2 minutos e depois em intervalos maiores de 5 minutos para verificar a constância deste ao longo de NF.1. A Figura 45 apresenta o comportamento do fluxo de permeado em NF.1 com pH controlado em 10, tempo de operação de 680 minutos e FCV 2,2.

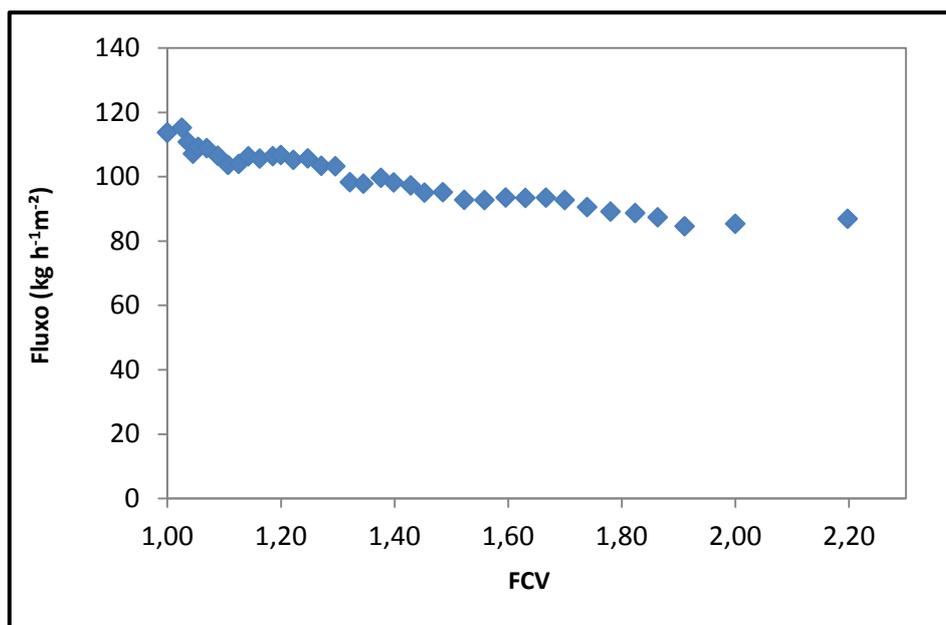


Figura 45: Variação do fluxo do permeado ao longo do NF.1 em modo de concentração com pH 10

Já de início é possível perceber que o fluxo inicial apresentou-se em menor valor do que àquele encontrado durante a realização do teste de permeabilidade para BN1 em pH 9, isto indica que mesmo com a lavagem do sistema de NF certa quantidade dos precipitados existentes em solução ficou retida nos poros e/ou na superfície da membrana.

Durante o NF.1 em modo de concentração foram retiradas amostras da solução de alimentação inicial e final e do permeado nos FCV 1,2, 1,6, 2,0 e 2,2 para a determinação da rejeição de Zr e F ao longo deste ensaio. A Tabela XVI demonstra os resultados obtidos, indicando que o objetivo de se obter uma solução sem a presença de Zr e F foi encontrada.

Tabela XVI: Rejeição das espécies Zr e F, em termos de concentração, durante NF.1 com pH controlado em 10

Amostras	FCV	Zr	F ⁻
		(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Alimentação		1,51 ± 0,03	14,82 ± 0,2
Permeado	1,2	<0,003	<0,02
Permeado	1,6	<0,003	<0,02
Permeado	2,0	<0,003	<0,02
Permeado	2,2	<0,003	<0,02
Concentrado	1,2	1,82 ± 0,02	11,60 ± 0,3
Concentrado	1,6	2,14 ± 0,01	11,76 ± 0,2
Concentrado	2,0	2,64 ± 0,04	12,73 ± 0,5
Concentrado	2,2	2,70 ± 0,03	12,97 ± 0,3

A suposição de que em pH alcalino os complexos aniônicos contendo Zr presentes em solução seriam repelidos pelas cargas superficiais negativas da superfície da membrana foi confirmada pelo fato da concentração deste elemento ao final de NF.1 ser praticamente o dobro daquela existente no início.

Este valor de concentração detectado está de acordo com o valor esperado para um FCV 2,2.

Para o elemento F não se percebeu uma concentração ao final de NF.1, como observado para o Zr. Não estando presente na solução permeada a ideia mais aceitável é de que este ficou aprisionado na superfície e/ou poro da membrana NF270.

Na Figura 46 estão apresentadas as imagens de MEV-EDS da membrana NF270 com o objetivo de detectar a presença dos elementos Zr e F sobre a superfície e/ou poros desta. O elemento Zr foi detectado em três dos quatro pontos analisados. A presença deste elemento não foi detectada apenas no ponto 2 da imagem de MEV-EDS, que trata-se da superfície da membrana NF270 sem a presença de precipitados.

Nos quatro pontos analisados por MEV-EDS não se observou o presença de F. Uma justificativa para este fato seria que o pico característico do F em uma análise por EDS aparece próximo ao pico do carbono (C). Como a análise de MEV-EDS necessita de uma metalização da amostra (pedaço da amostra) com carbono a quantidade deste elemento em relação ao F é superior, assim só se observa o pico do C e não o pico do F.

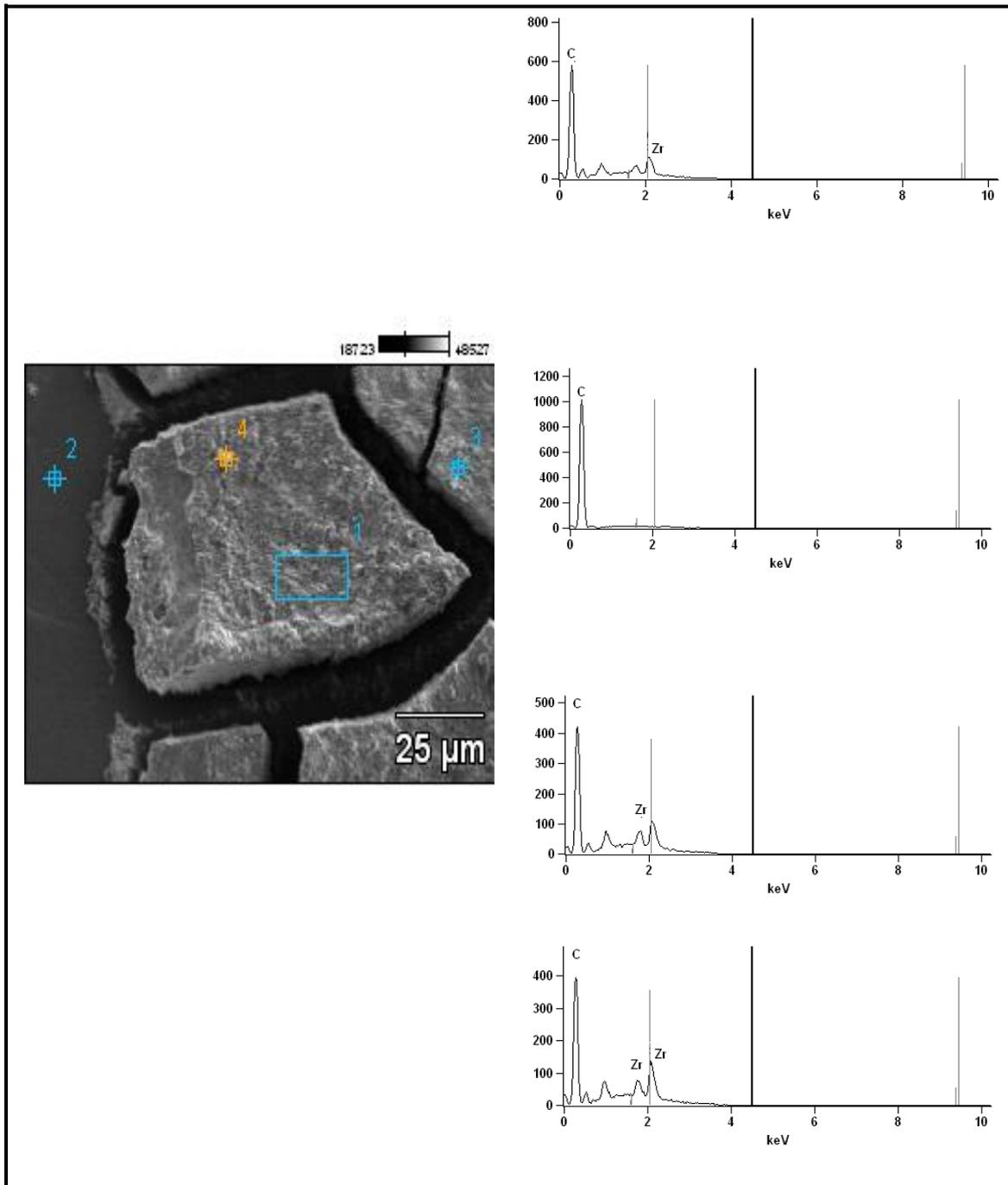


Figura 46: Imagens de MEV-EDS da membrana NF270 após realização de NF

Dentre os três PSM testados durante a execução deste trabalho a NF foi a que apresentou melhores resultados podendo ser considerada um possível processo para o tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na avaliação dos resultados obtidos nos ensaios com os PSM ficou evidente que três parâmetros são os fatores determinantes do desempenho positivo ou negativo de cada um dos processos: tipo de membrana, complexação do elemento zircônio e pH da solução. Variações de pH em soluções contendo o elemento zircônio produzem diferentes complexos iônicos contendo esse elemento e também seu hidróxido, que inicia sua formação e precipitação a partir do pH 1,5. Dependendo do tamanho de poro da membrana e das características de sua superfície, os complexos podem ser transportados, retidos e/ou rejeitados, determinando, assim, se as soluções desejadas, uma concentrada com os elementos Zr e F e outra diluída, podem ser obtidas.

O processo de eletrodialise não apresentou um resultado satisfatório no tratamento das soluções contendo Zr, indicando que, nas condições de trabalho em que foram realizados os ensaios, a ED não seria aplicável ao tratamento deste novo tipo de efluente. Para um bom resultado, um rigoroso controle de pH em condições ácidas (0-1) seria indicado. Em soluções com pH entre 0 e 1, o elemento zircônio não estaria presente na sua forma precipitada, com isso, os canais de transporte iônico das membranas HDX100 e HDX200 não seriam obstruídos, promovendo, assim, o transporte esperado das espécies presentes nas soluções de trabalho. O não desenvolvimento de tratamentos nesta condição deve-se ao fato de que membranas para eletrodialise têm sua estabilidade comprometida em condições de pH extremos (pH<2 e pH>12).

Assim como a ED, o processo de microfiltração, com a membrana PVDF 0,2µm, não se apresentou como processo de separação por membranas mais apropriado para o tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos, visto que o elemento Zr foi detectado tanto no permeado, quanto no concentrado, após os ensaios de MF em modo de concentração. Realizando um balanço de massas se supôs que uma parte das espécies iônicas com zircônio, contidas na solução de alimentação, ficou retida na superfície da membrana e a outra parte foi transportada, através dos poros, até o permeado. A presença de Zr no permeado pode ser atribuída ao tipo de

transporte que atua em um processo de MF: a exclusão estereoquímica, que nada mais é do que a separação pelo tamanho de poros.

Dentre os três PSM testados a nanofiltração (NF) foi a que apresentou um melhor desempenho, tornando-se assim, um possível processo de tratamento para efluentes nanocerâmicos contendo Zr. A nanofiltração foi a única técnica que promoveu uma separação efetiva, originando duas soluções: um concentrado de Zr e F e um permeado sem a presença destas espécies. Este resultado só foi possível mantendo constante e alcalino o pH (9-10) da solução de trabalho (BN1).

Diferente da ED, a presença de precipitados na solução de trabalho não prejudicou o desempenho da membrana de nanofiltração na separação, através da rejeição, das espécies iônicas. De certa forma, a presença destes até auxiliou na concentração de flúor. Os poros da membrana obstruídos pela presença dos precipitados impediram a passagem do F, fazendo com que este retornasse ao tanque de alimentação, dando origem à solução concentrada.

Além do tamanho de poro, a presença de cargas negativas na superfície da membrana NF270 é o que a distingue da membrana de MF PVDF 0,2 μ m. Essa densidade de carga superficial existente na membrana é a responsável pela rejeição dos complexos aniônicos contendo zircônio ($Zr(OH)_5^-$), originando assim a solução concentrada com Zr.

Com base em todos os resultados pode-se dizer que a NF é um processo aplicável, no entanto, cabe ressaltar que algumas modificações são necessárias, uma delas seria a utilização de membranas de NF com densidade de carga positiva. A ideia é que com este novo tipo de membrana não seria necessário uma alcalinização do efluente e um posterior ajuste de pH para a reutilização da solução concentrada no banho nanocerâmico dentro da linha de revestimento.

7. CONCLUSÕES

Três fatores foram considerados como determinantes no desempenho efetivo dos PSM testados: pH da solução, complexação do elemento zircônio e tipo de membrana.

A eletrodialise, nas condições testadas neste trabalho, não se apresentou como um possível tratamento para os efluentes contendo o elemento zircônio em solução. A utilização de duas configurações de célula foi importante para avaliar o transporte das espécies presentes em solução através das membranas íon-seletivas. Por meio dos ensaios de ED e da avaliação dos resultados obtidos em termos de transporte iônico pelas membranas HDX100 e HDX200 constatou-se que o íon fluoreto é capaz de formar complexos tanto com carga negativa quanto positiva, já que este elemento foi encontrado no compartimento do concentrado catódico ao final dos ensaios.

A microfiltração utilizando a membrana PVDF 0,2 μ m não mostrou um bom desempenho, isto é, uma boa separação, durante os ensaios, indicando que nas condições estudadas este PSM não seria adequado para o tratamento deste novo efluente à base do ácido hexafluorzircônico. Os resultados encontrados para esse PSM indicaram que ocorreu um aprisionamento das espécies de interesse, Zr e F, tanto na superfície da membrana PVDF 0,2 μ m quanto no interior dos seus poros. A retenção das espécies nos poros da membrana pode ser considerada como mais um indicio da formação de complexos volumosos entre Zr e F.

A nanofiltração, com a membrana NF270, exibiu os melhores resultados dentre os PSM testados, tornando-se assim um processo possivelmente aplicável no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico, desde que haja um controle do pH em condições alcalinas. Os dados observados nas análises de F e Zr nos testes de NF em três diferentes pH confirmam também a existência de complexos de F com cargas positivas e negativas, como já mencionado na ED e na MF.

A alcalinização da solução de trabalho, com controle de pH, e a carga superficial negativa da membrana de nanofiltração NF270 foram os fatores determinantes para que a nanofiltração apresentasse os resultados satisfatórios encontrados. Sabendo-se que em condições ácidas a solução de trabalho apresenta apenas íons complexos contendo o elemento zircônio carregados positivamente, a substituição da membrana NF270 por uma membrana de nanofiltração com carga superficial positiva eliminaria a etapa de alcalinização do processo, tornando assim a NF um processo mais rápido e econômico.

8. TRABALHOS FUTUROS

Com base nos dados apresentados durante todo o desenvolvimento desta tese, pode-se dizer que a nanofiltração, dentro dos PSM testados, apresentou melhor desempenho. Mas para tornar este processo um tratamento realmente aplicável para efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico outros experimentos com este tipo de PSM devem ser realizados.

Algumas sugestões de novos experimentos, trabalhos futuros, seriam a realização do processo de nanofiltração com a mesma membrana, NF270, no entanto com uma velocidade tangencial superior àquela utilizada, isto é, maior que 200 L.h^{-1} . A utilização de uma velocidade tangencial superior poderia, talvez, promover uma remoção dos precipitados que se acumulam sobre a superfície da membrana ao longo dos experimentos de nanofiltração. Essa remoção de precipitados, “limpeza” da superfície da membrana, levaria a um maior rendimento, eficiência, em termos de volume de permeado e solução concentrada ao final do processo de nanofiltração. Outra sugestão de trabalho seria a utilização de uma membrana de nanofiltração com carga superficial positiva durante o processo de nanofiltração. Com uma membrana para nanofiltração com carga superficial positiva não seria necessária a alcalinização do efluente. Este fato torna-se importante, pois elimina o uso de reagentes durante o processo tornando-o mais econômico.

9. TRABALHOS PUBLICADOS

Durante o desenvolvimento desta tese foram publicados os seguintes trabalhos:

1. Carolina de Moraes da Trindade, Vicente Guedes Ferreira, Marco Antônio Siqueira Rodrigues and Andréa Moura Bernardes, **Behavior of fluoride, chloride and sulfate anions present in a nanoceramic bath during the electrodialysis process**, Membrane Process for Industrial Pollution Control with Water and Products Recovery, Lisboa, Portugal, 2013.

2. Carolina de Moraes da Trindade, Vicente Guedes Ferreira and Andréa Moura Bernardes, **Influence of pH on the Recovery by Electrodialysis of Zirconium and Fluoride from Wastewaters of Nanoceramic Process**, II Simpósio de Processos de Separação com Membranas, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

3. Carolina da Trindade, Alexandre Giacobbo, Vicente Ferreira, Marco Rodrigues & Andréa Bernardes, **Membrane Separation Processes applied to the treatment of effluents from Nanoceramic Coating Operations**, Desalination and Water Treatment, (2014), aceito para publicação, DOI:10.1080/19443994.2014.911703

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹H. Strathmann, **Introduction to Membrane Science and Tecchnology**, Wiley – VCH, Weinheim, 473p. 2011.
- ² R. W. Baker, **Membrane Technology and Applications**, 3ed., United Kingdom, 575p. 2012.
- ² R. W. Baker, **Membrane Technology and Applications**, 3ed., United Kingdom, 575p. 2012.
- ³ A. C. Habert, C. P. Borges, R. Nobrega, **Processo de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro, E:papers, 181p. 2006.
- ³ A. C. Habert, C. P. Borges, R. Nobrega, **Processo de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro, E:papers, 181p. 2006.
- ⁴ J. L. Diel, **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**, 2010, 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ⁵ A. M. Bernardes, M. A. S. Rodrigues, J. Z. Ferreira, **Electrodialysis and Water Reuse**, Novel Approaches, Springer, 2013.
- ⁶ K. F. Streit, **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**, 2011, 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ⁷ S. Ripperger, J. Altmann, **Crossflow microfiltration – state of the art**, Sep. Purf. Technol. 26 (2002) 19-31.
- ⁸ D. Arsand, **Eletrodialise: uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes líquidos**, Cruz Alta: UNICRUZ, 2005. p. 39-71
- ⁹ S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, **Concentration Polarization phenomenon during the nanofiltartion of multi-ionic solutions: influence of the filtrated solution and operating conditions**, Water Res. 47 (2013) 2260-2272.
- ¹⁰ Y. Tanaka, **Concentration Polarization in ion exchange membrane electro dialysis**, J. Memb. Sci. 57 (1991) 217-235.

-
- ¹¹ E. Nagy, E. Kulcsára, A. Nagy, **Membrane mass transport by nanofiltration: Coupled effect of the polarization and membrane layers**, J. Memb. Sci. 368 (2011) 215-222.
- ¹² A. I Cavaco Morão, A. M. Brites Alves, V. Geraldts, **Concentration polarization in a reverse osmose/nanofiltration plate-and-frame membrane module**, J. Memb. Sci. 325 (2008) 580-591.
- ¹³ A. Giacobbo, **Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes**, 2010, 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ¹⁴ K. S. Spiegler. **Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces**, Desalination. 9 (1971) 367-385.
- ¹⁵ K. Bouhidel, S. Benslimane, **Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electrodialysis**, Desalination. 199 (2006) 67-69.
- ¹⁶ T. Benvenuti, **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**, 2012. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ¹⁷ C. Korzenowski, **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na na degradação da membrana catiônica**, 2007. 230p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ¹⁸ S. Ripperger, J. Altmann, **Crossflow microfiltration – state of the art**, Sep.Purif. Technol. 26 (2002) 19-31.

-
- ¹⁹ **Plantas de eletrodialise**. Disponível em: <http://portuguese.alibaba.com/product-free / electro dialysis-for-waste-water-100598857.html>. Acessado em 28/04/2014.
- ²⁰ P. Tsiakis, L. G. Papageorgiou, **Optimal Design of an Electrodialysis Brackish Water Desalination Plant**, Desalination 173 (2005) 173-186.
- ²¹ **Desmineralizadores** . Disponível em: <http://www.quimica.com.br/pquimica/noticias-2/desmineralizacao-da-agua-empresa-nacionaliza-eletrodialise-russa>. Acessado em 26/04/2014.
- ²² **Desmineralizadores**. Disponível em: <http://www.hidrodex.com.br>. Acessado em 26/04/2014.
- ²³ F. D. R. Amado, **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais**, 2006, 143p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ²⁴ Z. Zhao, J. Zheng, B. Peng, Z. Li, H. Zhang , C. C. Han, **A novel composite microfiltration membrane: Structure and performance**, J. Memb. Sci. 439 (2013) 12–19.
- ²⁵ H. Rezaei, F. Z. Ashtiani, A. Fouladitajar, **Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey**, Desalination. 274 (2011) 262–271.
- ²⁶ Y. El Rayess, C. Albasi, P. Bacchin, P. Taillandier, M. Mietton-Peuchot, A. Devatine, **Analysis of membrane fouling during cross-flow microfiltration of wine**, Innovative Food Sci. Emerging Technol. 16 (2012) 398–408.
- ²⁷ M. Nilsson, G. Tragardh, K. Ostergren, **The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance**, J. Memb. Sci. 312 (2008) 97-106.

-
- ²⁸ M. Chandramowleeswaran, K. Palanivelu, **Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electro dialysis**, Desalination. 201(2006) 164-174..
- ²⁹ J. A. Moraes, **Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono**, 2010, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ³⁰ A. S. Hamdy, M. Farahat, **Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys**, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2834–2840.
- ³¹ P. Droniou, W.E. Fristad, J. Liang, **Nanoceramic-based conversion coating: ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating system**, Organic Finishing, (2005) 41-43.
- ³² D. Chidambaram, C. R. Clayton, G. P. Halada, **The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys**, Electrochim. Acta 51 (2006) 2862–2871.
- ³³ R. Moore, B. Dunham, **Zirconization: The future of coating pretreatment processes**, Metal Finishing. (2008) 46-55.
- ³⁴ F.O. George, P. Skeldon, G.E. Thompson, **Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al–Cu alloys**, Corros. Sci. 65 (2012) 231–237.
- ³⁵ Q. Li , X. Zhong, J. Hu, W. Kang, **Preparation and corrosion resistance studies of zirconia coating on fluorinated AZ91D magnesium alloy**, Progress Org. Coat. 63 (2008) 222–227.
- ³⁶ F. Andreatta, A. Turco, I. Graeve, H. Terryn, L. Fedrizzi, **SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 Aluminium alloy**, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 668-7685.

-
- ³⁷ R. L. Ibáñez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, **Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet**, Surf. Coat. Technol.202 (2008) 2408–2412.
- ³⁸ J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. deWit, J.M.C.Mol, H. Terryn, **Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces**, Surf. Coat. Technol. (2013) aceito para publicação.
- ³⁹ N. B. Dahotre, S. Nayak, **Nanocoatings for engine application**, Surf. Coat. Technol. 194 (2005) 58– 67.
- ⁴⁰ A. Yi, W. Li , J. Du, S. Mu, **Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy**, Surf. Sci.258 (2012) 5960 – 5964.
- ⁴¹ P. Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, **Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films**, Mater. Sci. Eng. B97 (2003) 106-110.
- ⁴² C. M. Halmenschlager, **Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise**, 2009, 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – PPGE3M/UFRGS, Porto Alegre.
- ⁴³ P. Manivasakan, A. Karthik, V. Rajendran, **Mass production of Al₂O₃ and ZrO₂ nanoparticles by hot-air spray pyrolysis**, Powder Technol. 234 (2013) 84–90
- ⁴⁴ P. Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova, N. Starbov, **Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films**, Mater. Sci. Eng. B97 (2003) 106-110.
- ⁴⁵ R. López Ibáñez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, D. Leinen, **Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel**, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6368–6372

-
- ⁴⁶ G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusmà, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Di Maggio, **Zirconia primers for corrosion resistant coatings**, Surf. Coat. Technol, 201 (2007) 5822–5828.
- ⁴⁷ Y. Tamar, D. Mandler, **Corrosion inhibition of magnesium by combined zirconia silica sol–gel films**, Electrochim. Acta. 53 (2008) 5118–5127.
- ⁴⁸ H. E. Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. S. Alvani, H. Sameie, R. Salimi, **A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating**, Progress Org. Coat. 77 (2014) 322–330.
- ⁴⁹ H. E. Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. S. Alvani, H. Sameie, R. Salimi, **Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study**, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4132–4139.
- ⁵⁰ R. Ugas-Carrión, F. Sittner, C.J. Ochs, S. Flege, W. Ensinger, **Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures**, Thin Solid Films 517 (2009) 1967–1969.
- ⁵¹ **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acessado em: 15/01/2014.
- ⁵² Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz: **Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung-AbwV) - Anhang 40 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung**. Disponível em: http://www.gesetze-im-internet.de/abwv/anhang_40_45.html. Acessado em 29/04/2014.
- ⁵³ J. Stodollick, R. Femmer, M. Gloede, T. Melin, M. Wessling, **Electrodialysis of itaconic acid: A short-cut model quantifying the electrical resistance in the overlimiting current density region**, J. Memb. Sci. 453, (2014) 275–281.

-
- ⁵⁴ V. V. Nikonenko, A.V.Kovalenko, M. K. Urtenov, N. D. Pismenskaya, J. Han, P. Sistat, G. Pourcelly, **Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives**, *Desalination* 342, (2014) 85-106.
- ⁵⁵ T. Benvenuti, R.S. Krapf, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, **Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis**, *Sep. Purif. Technol.* (2014), aceito para publicação.
- ⁵⁶ Y. Lorrain, G. Pourcelly, C. Gavach, **Influence of cations on the proton leakage through anion-exchange membranes**. *J. Memb. Sci.* 110, (1996) 181-190.
- ⁵⁷ K. Jorgensen, **Inorganic Complex**. Academic Press. 220p. London. 1963.
- ⁵⁸ M. M. Jones, **Elementary coordination Chemistry**. Prentice – Hall, 473p. 1964
- ⁵⁹ K. Akhtar, W. Akhtar, A. Khalid, M. **Removal and recovery of zirconium from its aqueous solution by *Candida tropicalis***, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 108-117.
- ⁶⁰ P. Zamora, L. Cornejo-Ponce, M. I. M. S. Bueno, J. W. Martins, **Zirconium and hafnium determination by energy dispersive X-ray fluorescence with solid phase preconcentration**, *Talanta*. 44 (1997) 811-816.
- ⁶¹ Y.K. Agrawal, S. Sudhakar, **Extraction, separation and preconcentration of zirconium**, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 111-119.
- ⁶² H. N. Bhatt, M. Amin, **Removal of zirconium(IV) from aqueous solution by *Coriolus versicolor*: Equilibrium and thermodynamic study**, *Ecological Engineering* 51 (2013) 178– 180.
- ⁶³ G. Guo, Y. Chen, W. Ying, **Thermal, spectroscopic and X-ray diffractive analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values**, *Materials Chem. Phys.* 84 (2004) 308-314.

-
- ⁶⁴ R. L. Davidovich, D. V. Marinin, V. Stavila, K. H. Whitmire, **Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium**, *Coord. Chem. Reviews.* 257 (2013) 3074-3080.
- ⁶⁵ T. Sata, T. Sata, W. Yang, **Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis**, *J. Memb. Sci.* 2006 (2002) 31-60.
- ⁶⁶ T. Sata, **Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions**, *J. Memb. Sci.* 167 (2000) 1-31.
- ⁶⁷ T. Sata, **Effect of hydrophobicity of ion exchange groups of anion-exchange membranes on permselectivity between two anion**, *Journal Physical Chem.* 99 (1998) 12875-12882.
- ⁶⁸ A. Giacobbo, A.M. Bernardes, M. N. de Pinho, **Nanofiltration for recovery of low molecular weight polysaccharides and polyphenols from winery effluents**, *Sep. Sci. Technol.* (2013) accepted to publication
- ⁶⁹ K.F. Streit, J. Zoppas Ferreira, A.M. Bernardes, M.N. De Pinho, **Ultrafiltration/Nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents**, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9130-9135.
- ⁷⁰ C. Korzenowski, M. Minhalma, A. M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, M. N. Pinho, **Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewater**, *Sep. Purif. Technol.* 76 (2011) 303-307
- ⁷¹ M. Dalvani, N. E. Benes, G. Bargeman, D. Stamatialis, M. Wessling, **A method for characterizing membrane during nanofiltration at extreme pH**, *J. Memb. Sci.* 363 (2010) 188-194.
- ⁷² J. Luo, Y. Wan, **Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review**, *Journal of Membrane Science* 438 (2013) 18–28.

-
- ⁷³ S. Déon, P. Dutournié, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, **Concentration Polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: influence of the filtrated solution and operating conditions**, *Water Res.* 47 (2013) 2260-2272
- ⁷⁴ H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi, **Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite**, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 66-73.
- ⁷⁵ Y.K. Agrawal, S. Sudhakar, **Extraction, separation and preconcentration of zirconium**, *Sep. Purif. Technol.* 27 (2002) 111-119.
- ⁷⁶ . Guo , Y. Chen, W. Ying, **Thermal, spectroscopic and X-ray diffractational analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values**, *Mater. Chem.Phys.* 84 (2004) 308-314.
- ⁷⁷ C. Korzenowski, B.O. Miguel, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, E.C.N.F. Duarte, M.N. De Pinho, **Removal of anionic surfactants by nanofiltration**, *Desalination Water Treat.* 44 (2012) 269-275.
- ⁷⁸ M. Mättäri, T. Pekuri, M. Nyström, **NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry**, *J. Memb. Sci.* 242 (2004) 107-116.