

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS - PPGE3M**

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM
MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME:
NANOFILTRAÇÃO E ELETRODIÁLISE**

**Katia Fernanda Streit
Tese para obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

Porto Alegre, setembro de 2011.

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM
MEMBRANAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CURTUME:
NANOFILTRAÇÃO E ELETRODIÁLISE

Katia Fernanda Streit
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

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

Orientadora:

Prof. ^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira – UFRGS/PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gerardo Cifuentes Molina
Departamento de Engenharia Metalúrgica
Universidade de Santiago do Chile

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Universidade FEEVALE

Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof.^a Dr.^a Jane Zoppas Ferreira pela oportunidade de realizar este estudo, por sua orientação, contribuição e também pelas palavras de incentivo, sempre.

À Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes e ao Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelas sugestões e apoio; Aos técnicos Ivone, Regina, Martin e Virgínia pela disponibilidade; Aos bolsistas de iniciação científica Giovani e Gustavo pelo apoio nas tarefas; A todos os colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Matérias - LACOR - pela convivência e amizade, em especial aos queridos José Luís, Christa, Daniella, Carolina, Tatiane, Patrícia e Flávia, pelo companheirismo.

Agradeço também à Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico - IST - e à Prof.^a Dr.^a Maria Norberta Neves Correia de Pinho pela oportunidade de realizar os experimentos de nanofiltração, pelas sugestões e pelo aprendizado proporcionado durante o período de estágio em Portugal e aos colegas do IST, Ana, Vanessa, Carina e José. Ainda, agradeço ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa - ISEL - e ao Prof. Dr. Luis Miguel Minhalma pelas sugestões e apoio analítico, com ajuda das alunas Ana Catarina e Marisa, a quem também agradeço.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES - por proporcionar a bolsa de estudos que possibilitou o estágio no exterior e a conclusão deste trabalho.

Agradeço também, com muito carinho, ao meu esposo Fábio pelo amor, amizade, incentivo, paciência e apoio. E aos meus pais, por me ensinarem o real valor de muitas coisas que hoje eu prezo entre as quais, o estudo.

Enfim, a todos aqueles que fazem parte da minha vida e estão felizes com esta conquista, muito obrigada!

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORAMENTO
(2007 – 2011)

Rodrigues, M. A. S.; **Streit, K. F.**; Amado, F. D. R.; Xavier, J. L. N.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *Journal of Cleaner Production*, V. 16, p. 605-611, 2008.

Streit, K. F.; Ferreira, J.Z.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents. *Environmental Science & Technology*, V. 43, p. 9130-9135, 2009.

Streit, K. F. Korzenowski, C.; Santos, A. C.; Minhalma. L. M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Pinho, M. N. Treatment and recovery of leather and cork processing industrial wastewaters by membrane hybrid processes. In: *Euromembrane 2009*, Montpellier. p. PF.2.17, 2009.

Streit, K. F.; Gondran, E; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. NF/ED membrane hybrid process for water recovery in leather industry. In: *Citem 2010 - VII Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology*, 2010, Sintra. Caparica: Universidade Nova de Lisboa, p. 151-152, 2010.

ÍNDICE ANALÍTICO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Processo de produção de couros	23
2.1.1 Ribeira	24
2.1.2 Curtimento	26
2.1.3 Acabamento molhado.....	26
2.1.4 Pré-acabamento	27
2.1.5 Acabamento	27
2.1.6 Principais insumos químicos utilizados no processamento.....	28
2.2 Curtume e Poluição.....	29
2.3 O tratamento de efluentes de curtumes.....	31
2.3.1 Caracterização geral do efluente	35
2.4 Processos de separação com membranas	36
2.4.1 Eletrodialise.....	39
2.4.2 Nanofiltração.....	53
2.5 Membranas.....	62
2.5.1 Membranas para eletrodialise.....	65
2.5.2 Membranas para nanofiltração	70
2.5.3 O Fouling nas membranas.....	72
2.5.4 Limpeza das membranas	76
2.6 Processos de separação com membranas na indústria do couro..	79
3. PARTE EXPERIMENTAL	85
3.1 Soluções de Trabalho	85
3.2 Membranas de nanofiltração	88
3.3 Membranas de eletrodialise	89

3.4 Experimentos de Nanofiltração.....	89
3.5 Curvas Corrente Voltagem e Experimentos de Eletrodialise.....	92
3.5.1 Curvas corrente-voltagem	94
3.5.2 Experimentos de Eletrodialise.....	95
3.6 Limpeza das membranas	97
3.7 Metodologia Analítica	99
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1 Nanofiltração.....	101
4.1.1 Limpeza das membranas de nanofiltração	109
4.2 Eletrodialise	111
4.2.1 Curvas de polarização.....	111
4.2.2 Limpeza das membranas de eletrodialise	119
4.2.3 Extração percentual.....	133
4.3 Considerações finais	159
5. CONCLUSÕES	161
5.1 Dos ensaios de nanofiltração	161
5.2 Dos ensaios de eletrodialise	161
5.3 Conclusão Final:.....	162
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do beneficiamento de peles e couros	25
Figura 2 - Representação esquemática do funcionamento de uma membrana semi-permeável e comportamento do fluxo na filtração convencional e tangencial	37
Figura 3 - Esquema de uma célula de eletrodialise.	40
Figura 4 - Representação esquemática do transporte dos íons H ⁺ de acordo com o mecanismo de Grotthuss.....	42
Figura 5 - Polarização por concentração em uma membrana de eletrodialise.....	45
Figura 6 - Curva corrente-voltagem (CVC).....	46
Figura 7 - Densidade de corrente limite em uma curva corrente-voltagem.....	48
Figura 8 - Curva V_a / I versus $1 / I$ para determinação da corrente limite em uma célula de eletrodialise.	49
Figura 9 – Esquema de um módulo de nanofiltração com membranas planas	56
Figura 10 – Esquema de um módulo em espiral.....	56
Figura 11 – Módulo de nanofiltração tubular.	57
Figura 12 – Esquema de um módulo de nanofiltração com membranas de fibras ocas.....	57
Figura 13 - Perfil de concentração de soluto rejeitado na fase fluída adjacente à membrana. Estado estacionário.....	59
Figura 14 – Tipos de membranas.....	64
Figura 15 – Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions	66
Figura 16 - Estrutura de uma membrana Nafion [®]	68
Figura 17 – Membrana de nanofiltração.....	70
Figura 18 – Exemplo da determinação da permeabilidade hidráulica para uma membrana de nanofiltração.....	72

Figura 19 – Representação esquemática de <i>fouling</i> em membrana aniônica	74
Figura 20 – Membrana catiônica sem uso (A) e membrana catiônica após experimentos de ED (B).	74
Figura 21 – Micrografias de membranas de nanofiltração nova (a) e com incrustações (b).	76
Figura 22 - Imagens da membrana nova (a), membrana com incrustação (b), membrana limpa com surfactante (c) e membrana limpa com hidróxido de sódio (d).	79
Figura 23 – Esquema da instalação de nanofiltração	90
Figura 24 – Célula de nanofiltração utilizada nos experimentos.....	91
Figura 25 - Representação esquemática do sistema de bancada empregado.	92
Figura 26 - Célula de ED de bancada de cinco compartimentos.	93
Figura 27 - Célula de eletrodialise de bancada utilizada nos experimentos.....	93
Figura 28 – Representação do esquema utilizado para a medida do potencial transmembrana.	94
Figura 29 – Permeabilidade hidráulica membranas NF 200 e NF 270.....	101
Figura 30 – Variação do fluxo do permeado (V_p) da Solução Sintética 0, Solução Sintética 1 e água (PWP) versus pressão transmembrana (ΔP), para a Membrana NF 200.....	102
Figura 31 - Variação do fluxo do permeado (V_p) da Solução Sintética 0, Solução Sintética 1 e água (PWP) versus pressão transmembrana (ΔP), para a Membrana NF 270.....	103
Figura 32 – Coeficientes de rejeição de sais (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 0.....	105
Figura 33 - Coeficientes de rejeição de sais (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 1.....	106
Figura 34 - Coeficientes de rejeição de COT (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 0.....	106

Figura 35 - Coeficientes de rejeição de COT (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 1	107
Figura 36 – Coeficientes de rejeição de sais e COT em pressões transmembrana de 3,0 e 8,0 bar com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, para a membrana NF 200.	108
Figura 37 - Coeficientes de rejeição de sais e COT em pressões transmembrana de 3,0 e 8,0 bar com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, para a membrana NF 270.	109
Figura 38 – Permeabilidade hidráulica para as membranas de nanofiltração utilizadas.	110
Figura 39 - Curvas de polarização com solução de Na_2SO_4 0,02M para a membrana catiônica.....	113
Figura 40 - Curvas de polarização com solução de Na_2SO_4 0,02M para a membrana aniônica.....	113
Figura 41 - Curvas de polarização com Solução Sintética 2 para a membrana catiônica.....	114
Figura 42 - Curvas de polarização com Solução Sintética 2 para a membrana aniônica.....	114
Figura 43 - Curvas de polarização com Solução Sintética 3 para a membrana catiônica.....	115
Figura 44 - Curvas de polarização com Solução Sintética 3 para a membrana aniônica.....	115
Figura 45 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2.....	117
Figura 46 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2.....	117
Figura 47 – Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 3.....	118
Figura 48 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 3.....	118

Figura 49 - Membranas catiônica e aniônica novas do compartimento diluído.	119
Figura 50 - Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído após 400h de ensaio com a Solução Sintética 2.	120
Figura 51 – Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído após 400h de ensaio com a Solução Sintética 3.	120
Figura 52 - Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído, do ensaio com a Solução Sintética 3 após limpeza.	121
Figura 53 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica utilizada em ensaio de ED de 400h com a Solução Sintética 3, após limpeza.....	123
Figura 54 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica utilizada em ensaio de ED de 400h com a Solução Sintética 3, após limpeza.....	123
Figura 55 – Termograma da membrana catiônica nova.	125
Figura 56 - Termograma da membrana catiônica após limpeza.	125
Figura 57 - Termograma da membrana aniônica nova.	126
Figura 58 - Termograma da membrana aniônica após limpeza.	126
Figura 59 - Micrografia da membrana catiônica nova.	127
Figura 60 – EDS da membrana catiônica nova. Parte 1.	128
Figura 61 - EDS da membrana catiônica nova. Parte 2.....	128
Figura 62 – Micrografia da membrana catiônica após limpeza.....	129
Figura 63 – EDS da membrana catiônica após limpeza. Parte 1.	129
Figura 64 – EDS da membrana catiônica após limpeza. Parte 2.	130
Figura 65 – Micrografia da membrana aniônica nova.	130
Figura 66 – EDS da membrana aniônica nova. Parte 1.	131
Figura 67 - EDS da membrana aniônica nova. Parte 2.	131
Figura 68 – Micrografia da membrana aniônica após limpeza.	132

Figura 69 – EDS da membrana aniônica após limpeza. Parte 1.....	132
Figura 70 - EDS da membrana aniônica após limpeza. Parte 2.	133
Figura 71 – Variação do pH e da condutividade durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas e membranas após 400h.....	135
Figura 72 – Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas e após 400h, durante os ensaios de ED com a Sol. Sintética 2.....	136
Figura 73 – Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas e membranas após 400h.....	137
Figura 74 – Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas.	138
Figura 75 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas.....	138
Figura 76 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas após 400h.	140
Figura 77 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas após 400h.	140
Figura 78 - Variação do pH e condutividade durante os ensaios de ED com Solução Sintética 3 com membranas novas e membranas após 400h.....	142
Figura 79 - Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas e após 400h, nos ensaios de ED com a Solução Sintética 3.	143
Figura 80 - Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas e membranas após 400h.....	144
Figura 81 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas.....	145
Figura 82 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas.....	145
Figura 83 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após 400h.	147

Figura 84 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após 400h.	148
Figura 85 - Variação do pH e da condutividade durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após limpeza.	149
Figura 86 - Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas, usadas e após limpeza, durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3.....	151
Figura 87 - Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas, membranas após 400h e membranas após limpeza.....	151
Figura 88 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após processo de limpeza.	152
Figura 89 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após processo de limpeza	153
Figura 90 - Extração percentual após 5h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 (membranas novas e usadas) e com a Solução Sintética 3 (membranas novas, usadas e após limpeza).....	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais etapas do processo produtivo de curtumes e seus impactos ambientais	30
Tabela 2 - Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção e padrões de lançamento de efluentes	32
Tabela 3 – Processos de separação com membranas.....	39
Tabela 4 – Custos para as diferentes possibilidades de abastecimento de água	52
Tabela 5 – Características dos processos de separação com membranas.	54
Tabela 6 – Características dos módulos utilizados industrialmente.....	55
Tabela 7 – Resultados esperados da nanofiltração – adaptação	62
Tabela 8 – Agentes químicos utilizados na limpeza das membranas.....	77
Tabela 9 - Características médias do efluente de curtume após tratamento convencional.....	85
Tabela 10 - Características das soluções sintéticas utilizadas nos experimentos de NF.	86
Tabela 11 – Remoções obtidas após aplicação da técnica de nanofiltração para tratamento das soluções binárias e Solução Sintética 1 com a membrana NF 270.	87
Tabela 12 – Características das soluções sintéticas utilizadas nos experimentos de ED.	87
Tabela 13– Características das soluções preparadas para simular o efluente de curtume após tratamento convencional (Solução Sintética 0 e 1) e o efluente final de curtume após tratamento por nanofiltração. (Solução Sintética 2 e 3).....	88
Tabela 14 – Características das membranas de NF utilizadas.....	89
Tabela 15 – Características das membranas utilizadas nos experimentos de ED.....	89
Tabela 16 – Rejeições obtidas com as soluções binárias.	103

Tabela 17 - Coeficientes de rejeição aparente para a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1. Pressão Transmembrana 8 bar. Velocidade de circulação de alimentação 150 L.h-1.....	104
Tabela 18 – Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem	112
Tabela 19 - Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3.....	116
Tabela 20 - Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem para as membranas utilizadas nos ensaios de ED com a Solução Sintética 3.....	122
Tabela 21 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 2, com membranas novas.....	134
Tabela 22 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 2, com membranas após ensaio de 400h.	135
Tabela 23 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas novas.....	141
Tabela 24 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas após ensaio de 400h.	142
Tabela 25 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas após processo de limpeza.	149
Tabela 26 – Extração percentual após 5h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 (membranas novas e usadas) e com a Solução Sintética 3 (membranas novas, usadas e após limpeza).	155
Tabela 27 – Concentração inicial e final das soluções de trabalho.	158

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CVC	curva corrente-voltagem
COT	carbono orgânico total
Da	Dalton
DBO ₅	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
E%	extração percentual
ED	eletrodialise
EDR	eletrodialise reversa
EDTA	ácido etileno di amino tetra acético
ETE	estação de tratamento de efluentes
FEO	fotoeletrooxidação
IUP	International Union of Physical Tests
LCD	densidade de corrente limite
M	molar
MEV/EDS	microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva
MF	microfiltração
NF	nanofiltração
OI	osmose inversa
PP	polipropileno
PS	poliestireno
POA	processos oxidativos avançados
PVDF	polifluoreto de vinilideno
PVC	poli cloreto de vinila
RI	raio iônico
SST	sólidos suspensos totais
TGA	análise termogravimétrica
UF	ultrafiltração
UV	ultravioleta

V	potencial
VIS	visível
W	Watt
-R	radical orgânico
S.m ⁻²	Siemen por metro quadrado
µm	micrometro
<	menor que
>	maior que

RESUMO

O processo industrial de beneficiamento de peles e couros consome grande volume de água e gera efluentes com alto poder de contaminação e degradação do meio ambiente.

O tratamento convencional destes efluentes nem sempre é eficiente para atingir o padrão de lançamento estabelecido pela legislação ou para obter água em condições de reuso no processo produtivo.

Neste sentido, a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes de curtume é, sem dúvida, uma necessidade e um grande desafio para o setor.

Neste trabalho, foi estudada a aplicação de processos de separação com membranas como a nanofiltração (NF) e a eletrodialise (ED) no tratamento de efluentes de curtume.

A nanofiltração apresentou versatilidade para separar a fração orgânica (proteínas, taninos e outros) e parte da fração inorgânica (sais) permitindo a aplicação da eletrodialise para uma maior remoção dos sais remanescentes no efluente. O permeado produzido apresentou características compatíveis com o reuso de água nas etapas de ribeira do processo produtivo de curtumes.

A eletrodialise foi utilizada para promover uma remoção ainda maior da quantidade de sais presentes no permeado da nanofiltração, com diferentes teores de matéria orgânica. A remoção de íons obtida através da aplicação da técnica de eletrodialise apresentou comportamento linear e alcançou valores compatíveis com o reuso de água nas etapas mais críticas da produção de couros, como o tingimento e o engraxe.

As membranas utilizadas foram avaliadas e submetidas a etapas de limpeza alcalina, que permitiu recuperar as características iniciais das membranas de nanofiltração e restabelecer parte da corrente limite das membranas de eletrodialise, garantindo, assim, a continuidade dos processos.

Com este estudo, constatou-se que as técnicas de nanofiltração e eletrodialise podem contribuir para que sejam atingidos os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação e para possibilitar o reuso da água no processo produtivo do curtume minimizando, assim, o impacto ambiental relacionado ao consumo de água e geração de efluentes associado à indústria do couro.

ABSTRACT

The industrial processing of hides and skins consumes large volumes of water and generates waste with high pollution and environmental degradation.

Conventional treatment of these effluents is not always effective to comply with the environmental regulations or to obtain water with characteristics to be reused in the production process.

In this sense, the search for new technologies to treat tanning effluents is undoubtedly a need and a great challenge for the industry. In this work, the application of membrane separation processes, such as nanofiltration (NF) and electrodialysis (ED), was studied in the treatment of tanning effluents.

Nanofiltration showed versatility to separate the organic fraction (proteins, tannins, etc.) and part of the inorganic fraction (salts), allowing the application of electrodialysis for further removal of remaining salts in the effluent. The permeate produced has presented compatible characteristics with the water reuse in the beamhouse stages in the tanning production process.

The electrodialysis was used to promote a greater reduction in the amount of salt present in the nanofiltration permeate with different levels of organic matter. The removal of ions by electrodialysis showed a linear behavior and reached values which are compatible with the water reuse in the most critical stages of leather production, such as dyeing and greasing.

The membranes used were evaluated and subjected to alkaline cleaning steps, which allowed the recovery of the initial characteristics of nanofiltration membranes and the reestablishment of part of the current limit of electrodialysis membranes, thus guaranteeing the continuity of the processes.

With this study, it was found that the nanofiltration and electrodialysis techniques can contribute to comply with legal environmental standards and to allow water reuse in the tanning production process, helping to minimize the environmental impact associated to water consumption and generation of effluents related to the leather industry.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil existem, atualmente, cerca de 800 estabelecimentos ligados ao curtimento e outras preparações de couros. (1)

Embora ameaçados por problemas de defasagem cambial e pela concorrência dos países asiáticos, a produção dos curtumes brasileiros vem apresentando crescimento constante nos últimos 10 anos, tendo atingindo a marca de 45 milhões de couros produzidos em 2007, o que corresponde a, aproximadamente, 14% da produção mundial. (1, 2)

O processo industrial de beneficiamento de peles e couros é composto por várias etapas que compreendem tanto processos químicos quanto operações mecânicas e utiliza grandes volumes de água. A água, juntamente com os produtos químicos que não reagem completamente durante o processo, gera efluentes com alto poder de contaminação e degradação do meio ambiente. (3) Estes efluentes apresentam alta carga orgânica - taninos, proteínas, óleos e graxas e sólidos suspensos, dentre outros - e inorgânica - principalmente magnésio, cálcio, sódio, cromo, fósforo, nitrogênio, cloreto e sulfato - e apresentam composição química variável. O tratamento convencional destes efluentes nem sempre é eficiente e as indústrias encontram grandes dificuldades, tanto para atingir o padrão de lançamento estabelecido pela legislação, quanto para obter água em condições de reuso no processo produtivo.

Além da legislação, que se torna cada vez mais rígida em relação à proteção ambiental (4, 5), o custo e a constante escassez da água bruta tem sido motivo de preocupação para a grande maioria das empresas curtidoras, pois o volume de água utilizado no beneficiamento de peles e couros é de, aproximadamente, 1 m³ por couro produzido (6), o que gera grandes volumes de efluente a ser tratado e constitui um impacto ambiental significativo (7).

Neste sentido, a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes de curtume é, sem dúvida, uma necessidade e um grande desafio para o setor.

Os processos de separação com membranas, como a eletrodialise (ED) e a nanofiltração (NF), surgem como novas propostas ao tratamento de efluentes industriais, pois apresentam a vantagem de possibilitar o reuso da água e das substâncias químicas presentes nos efluentes (8, 9, 10), diminuindo, assim, a demanda de água bruta e a quantidade de resíduo industrial gerado.

Entre estas novas tecnologias aplicadas ao tratamento de efluentes a eletrodialise (ED) e a nanofiltração (NF) têm se mostrado promissoras (11, 12).

O LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais do PPGE3M/UFRGS é referência em pesquisas utilizando a técnica de eletrodialise (13, 14, 15, 16, 17). Em trabalho anterior desenvolvido no LACOR, foi estudada a aplicação desta tecnologia no tratamento de efluente de um curtume completo (aquele que executa todas as etapas envolvidas no beneficiamento de peles e couros, desde a pele in natura até o couro acabado), que realizava curtimento mineral com sais de cromo, utilizando a técnica de fotoeletrooxidação como pré-tratamento (18). A aplicação da eletrodialise no tratamento destes efluentes possibilitou a redução de mais de 87% nos parâmetros investigados, como DQO, DBO₅, sólidos totais, nitrogênio e fósforo, entre outros, tornando possível o reuso da água no processo de produção de couros. Na Europa, Cassano e colaboradores estudaram a nanofiltração aplicada ao tratamento de efluentes de curtume e comprovaram que a técnica foi capaz de reter grande parte da carga orgânica do efluente e reduzir a DQO em até 75% (19).

No Laboratório de Separação com Membranas, do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, referência em pesquisas utilizando as técnicas de micro, ultra e nanofiltração (20, 21, 22, 23, 24), foram conduzidos os experimentos de nanofiltração necessários a

este estudo. Embora este laboratório não trabalhe com efluente de curtume, foi possível adquirir e solidificar conhecimentos relativos à técnica de nanofiltração, bem como contribuir com o grupo de pesquisa, agregando conhecimentos relacionados à indústria do couro e à técnica de eletrodialise. Em vista disto, o desenvolvimento deste trabalho proporcionou intercâmbio de informações e conhecimento entre os grupos de pesquisa, capacitando o grupo de pesquisas do LACOR para o futuro desenvolvimento de estudos utilizando a técnica de nanofiltração.

Neste trabalho, portanto, foi estudada a aplicação das técnicas de nanofiltração (NF) e eletrodialise (ED) no tratamento de efluentes de curtume que realize curtimento vegetal. A nanofiltração foi empregada para separar a fração orgânica (proteínas, taninos e outros) e permitir a aplicação da eletrodialise para a remoção dos sais presentes na fração inorgânica do efluente, com o objetivo de possibilitar o cumprimento da legislação e o reuso da água no processo produtivo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de produção de couros

O processo de transformação da pele em couro envolve inúmeras etapas e consome grande quantidade de água e insumos químicos gerando, conseqüentemente, consideráveis volumes de efluente a ser tratado.

A pele, depois de ser retirada do animal, pode aguardar até quatro horas para ser processada sem necessidade de conservantes. Após este período é imprescindível que sejam interrompidas todas as causas que favorecem sua decomposição a fim de garantir sua integridade até o início do beneficiamento.

Os processos de conservação baseiam-se, de modo geral, na desidratação das peles visando criar condições que impossibilitem o desenvolvimento de bactérias e ação enzimática. (25)

Além da secagem, do resfriamento e da salmouragem (onde é utilizada uma solução de sal), a salga com sal grosso é o meio de conservação mais comumente empregado e, quando executada convenientemente, mantém a pele em boas condições por um ou mais anos. (26)

Com relação ao processo industrial, um curtume pode estar estruturado de modo a executar todas as etapas envolvidas no beneficiamento de peles e couros ou apenas parte delas, conforme descrito abaixo:

- Curtume Completo: executa todas as operações, desde a pele in natura até o couro acabado;

- Curtume ou Seção de Curtimento: executa as operações que compreendem a Ribeiro, desde a pele in natura, até a etapa de curtimento;

- Curtume ou Seção de Recurtimento ou Acabamento Molhado: executa as etapas de recurtimento, desde o couro curtido até a etapa de secagem;

- Curtume ou Seção de Acabamento: executa as etapas de pré acabamento e o acabamento propriamente dito.

A Figura 1 representa o fluxograma tradicional de beneficiamento de peles e couros. (27) Em seguida, é apresentada uma breve explicação sobre cada uma das etapas envolvidas no processo produtivo. Estas informações, amplamente difundidas entre os técnicos da indústria do couro, estão baseadas em literatura específica deste setor produtivo. As referências citadas são obras consideradas de extrema relevância por este setor industrial. (27, 28)

2.1.1 Ribeira

Pré-remolho - processo que visa a lavagem para remoção do sal, como preparação ao pré-descarne.

Pré-descarne - operação mecânica, realizada em máquina de descarnar, que tem por finalidade retirar da parte inferior da pele (carnal) resíduos de gordura, restos de carne ou fibras deixados na esfolia do animal.

Remolho - processo que tem por finalidade repor a quantidade original de água da pele (60-70%) e limpá-la eliminando impurezas aderidas aos pêlos, bem como extrair proteínas e materiais interfibrilares.

Depilação/Caleiro - processo que tem como principal função remover os pêlos e o sistema epidérmico, preparando a pele para as operações posteriores.

Descarne - operação que tem por finalidade eliminar os resíduos ainda restantes após o pré-descarne.

Divisão - operação que divide a pele em duas camadas: uma superior, denominada flor e outra inferior, denominada raspa.

Desencalagem - processo que visa à remoção das substâncias alcalinas anteriormente adicionadas na etapa da depilação/caleiro.

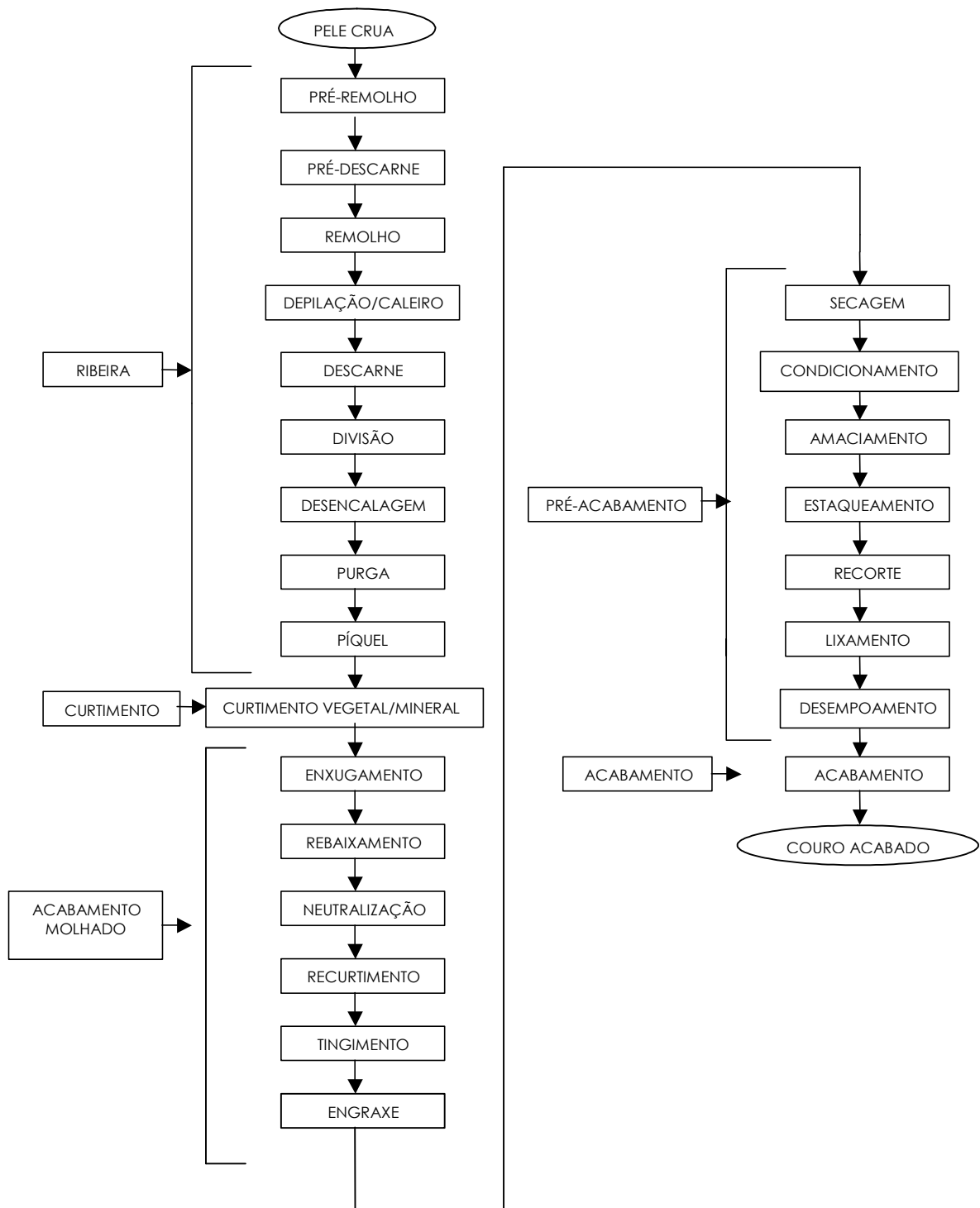


Figura 1 – Fluxograma do beneficiamento de peles e couros

Purga - processo de limpeza da estrutura fibrosa da pele por ação enzimática.

Píquel - processo salino-ácido que visa preparar as fibras colágenas para a penetração dos agentes curtentes (27, 28).

2.1.2 Curtimento

Processo que consiste na reação química de grupos terminais da proteína (tanto carboxílicos quanto amínicos), com substâncias curtentes minerais ou vegetais. Isto faz com que a pele torne-se estável, ou seja, resistente a putrefação e ação de microrganismos. A partir daí, a pele curtida passa a denominar-se couro.

No mercado global, 90% dos couros são produzidos através do curtimento mineral com uso, principalmente, de sais de cromo, em função das características de maciez, resistência mecânica e térmica proporcionadas por este curtente ao produto final. Os restantes 10% dos couros são curtidos com produtos vegetais, principalmente os compostos polifenólicos contidos nos taninos de acácia. Apesar de apresentarem resistência mecânica e térmica menores e maciez não tão pronunciada quanto os couros curtidos com cromo, os couros curtidos com taninos vegetais são mais pesados, com boa capacidade de reter gravações (estampas) e podem ser facilmente lixados (27, 28).

2.1.3 Acabamento molhado

Enxugamento - operação mecânica que visa remover o excesso de água dos couros, possibilitando a realização das etapas posteriores.

Rebaixamento - operação mecânica que visa igualar e definir a espessura do couro.

Neutralização - processo que tem por objetivo eliminar ácidos livres existentes nos couros.

Recurtimento - processo complementar ao curtimento e que define as características finais do couro.

Tingimento - processo que tem por finalidade conferir cor ao couro.

Engraxe - processo que visa dar maciez ao couro (27, 28).

2.1.4 Pré-acabamento

Secagem - operação que visa eliminar o excesso de água que o couro apresenta após o último processo em fulão.

Condicionamento - operação que tem por finalidade reumidificar os couros elevando o teor de umidade para 28% a 32%.

Amaciamento - operação mecânica que tem por objetivo conferir aos couros reumedecidos melhor flexibilidade e toque macio.

Estaqueamento - operação mecânica que visa retirar parte da elasticidade do couro, aumentando sua área útil.

Recorte - operação mecânica realizada manualmente, com facas, visando retirar dobras e partes inaproveitáveis, uniformizando o contorno do couro.

Lixamento - operação mecânica onde são executadas as devidas correções na flor (superfície do couro onde se encontravam os pêlos), com o objetivo de atenuar defeitos.

Desempoamento - operação mecânica que tem a finalidade de remover o pó proveniente do lixamento (27, 28).

2.1.5 Acabamento

Acabamento - processo que confere ao couro sua apresentação e aspecto definitivo. Pode melhorar características como brilho, toque e certas características físico-mecânicas.

Prensagem - operação mecânica que tem por objetivo garantir a adesão do acabamento conferido ao couro.

Medição - operação mecânica que visa avaliar a área dos couros para posterior comercialização (27, 28).

2.1.6 Principais insumos químicos utilizados no processamento

A indústria de curtumes utiliza uma grande diversidade de insumos no processo produtivo. Cada produto possui uma função específica e confere ao couro características como maciez, resistência e elasticidade, dentre outras. Porém, produtos diferentes podem ter funções similares e conferir ao couro características semelhantes. Assim, cabe salientar que nem todos os insumos citados são utilizados em conjunto na produção de determinado artigo. Por exemplo, a etapa de curtimento é realizada com sais de cromo, ou sais de alumínio, ou sais de titânio ou sais de zircônio ou taninos vegetais. Em alguns poucos casos é feita uma combinação de sais de alumínio e cromo mas, se um único insumo é capaz de proporcionar a característica desejada, não é prática combinar algum outro. A receita – no vocabulário da indústria – depende do artigo a ser produzido, do conhecimento do técnico e da sua familiaridade com os insumos. Em vista disto, um artigo de couro com características similares pode ser produzido através de duas receitas diferentes. Além disso, considerando custos e dificuldades com o tratamento de efluentes, alguns profissionais já estão atentos às quantidades de insumos utilizados, aplicando conceitos de produção mais limpa. Porém, para manter as características de determinados artigos e considerando os custos de produção, alguns produtos ainda não podem ser totalmente eliminados ou substituídos e continuam a impactar nas características do efluente gerado, o que reforça a necessidade de novas tecnologias para o setor.

Abaixo estão listados os principais insumos utilizados no processamento de peles e couros.

Ribeira: cloreto de sódio, tensoativos, bactericidas (geralmente à base de fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos), carbonato de sódio, sulfeto de sódio, hidróxido de cálcio, aminas, cloreto de amônio, sulfato de amônio, ácido láctico, enzimas lipolíticas, clorito e hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, bissulfito e metabissulfito de sódio, ácido fórmico e ácido sulfúrico.

Curtimento: sulfato básico de cromo, sais de alumínio, titânio e zircônio, taninos vegetais (de plantas como acácia negra, castanheiro, quebracho e tara), formiato de sódio, bicarbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio.

Acabamento molhado: sulfato básico de cromo, bicarbonato de sódio, taninos vegetais e sintéticos (fenólicos e naftalenosulfônicos), resinas (acrílicas e melamínicas), corantes, hidróxido de amônio, óleos e graxas vegetais e minerais, ácido fórmico.

Acabamento: resinas (acrílicas, uréicas, poliuretânicas e melamínicas), caseína, solventes (hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, isopropanol, etanol, acetatos de etila e butila, metiletilcetona e outros, pigmentos e corantes complexados com metais, ceras (carnaúba) e lacas à base de nitrocelulose (29).

2.2 Curtume e Poluição

A produção de couros sempre foi considerada, em nível mundial, como uma atividade de alto potencial poluidor, com geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. (30)

A Tabela 1 apresenta as principais etapas do beneficiamento de peles e couros e seus impactos ambientais.

Tabela 1 - Principais etapas do processo produtivo de curtumes e seus impactos ambientais (31).

Etapa Básica do Processo	Poluição	Impacto Ambiental Potencial
Conservação e Armazenamento das Peles – “barraca”	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo/Resíduos Sólidos	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d'água. 3. eventual contaminação do solo e de
Ribeira – limpeza e eliminação de partes e substâncias desnecessárias para o produto final	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d'água. 3. eventual contaminação do solo e de
Curtimento	1. Hídrica	1. prejuízo à qualidade dos corpos d'água.
Acabamento	1. Ar 2. Hídrica 3. Solo / Resíduos Sólidos	1. odor – incômodo ao bem estar público. 2. prejuízo à qualidade dos corpos d'água. 3. eventual contaminação do solo e de

Nota-se, pela análise da Tabela 1, que a poluição hídrica está presente em todas as etapas da produção de peles e couros pois a indústria de curtumes apresenta alto consumo de água. São necessários, em média, 1m³ de água para cada pele/couro processado gerando, normalmente, volume equivalente de efluente líquido. Por vezes, este volume pode variar em função dos processos utilizados, do gerenciamento ambiental da empresa e de outros fatores. (6, 32) Assim, pode-se concluir que, para a produção média anual de 45 milhões de couros, são consumidos 45 milhões de m³ de água e que o processo gera, conseqüentemente, igual volume de efluente. Considerando um consumo diário médio *per capita* de 180 L.dia⁻¹, este montante equivale ao consumo diário de uma população de 685.000 pessoas, ou seja, aproximadamente 50% da população de Porto Alegre que, segundo o último recenseamento realizado pelo IBGE em 2010, é de 1.409.939

habitantes. Em vista disto, pode-se perceber a importância do impacto ambiental relativo ao consumo de água e geração de efluentes pela indústria do couro.

Nos últimos anos, mesmo com uma legislação cada vez mais rigorosa visando a proteção do meio ambiente, é preocupante a presença de curtumes como responsáveis por desastres ambientais causados por lançamento irregular de efluentes líquidos. O desastre que mais repercutiu na mídia como a pior tragédia ecológica já acontecida no Estado, e que até hoje é lembrado por todos, ocorreu em outubro de 2006, quando o Rio dos Sinos, no Rio Grande do Sul, amanheceu com mais de 90 mil toneladas de peixes mortos (33). Apenas quatro anos depois, em novembro de 2010, 10 mil peixes foram encontrados mortos, tendo, outra vez, os curtumes como principais suspeitos. (34)

Embora algumas empresas estejam considerando o uso de conceitos de produção mais limpa em suas plantas, a busca por técnicas alternativas ao tratamento convencional hoje disponível é um grande desafio para o setor de curtumes. Tecnologias que possibilitem o reuso da água, como a nanofiltração e a eletrodialise, dentre outras, e que apresentem melhor eficácia no tratamento, com relação aos parâmetros estabelecidos pela legislação ambiental, permitindo devolver a água em condições de manter a integridade dos ecossistemas naturais e manter a qualidade dos couros produzidos, podem contribuir significativamente para diminuir o impacto ambiental causado pelo consumo de água e geração de efluentes na indústria de curtumes.

2.3 O tratamento de efluentes de curtumes

Com a consolidação de uma legislação de regulamentação e controle ambiental (4, 5), as indústrias passaram a tratar os efluentes gerados no processo produtivo. Em se tratando de curtumes, este tratamento consiste, basicamente, de duas etapas: tratamento primário

ou físico-químico e tratamento secundário ou biológico. No tratamento primário ocorre uma grande redução na toxicidade do efluente permitindo que o tratamento secundário opere em condições mais favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos depuradores da matéria orgânica restante (35).

No entanto, este tratamento hoje disponível e utilizado pela grande maioria das indústrias curtidoras encontra grandes dificuldades para atingir os padrões para lançamento de efluentes líquidos de forma a cumprir a legislação aplicável e retornar a água em condições tais que não prejudique os mananciais.

A Tabela 2 apresenta dados médios relacionados à carga orgânica e inorgânica gerada no beneficiamento de peles e couros. Estes dados foram compilados pela IUE (International Union of Environment) da IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists Societies) a partir de informações oriundas de vários países, inclusive do Brasil.

Tabela 2 - Frações de contaminantes de água residuária de curtume para processo convencional de produção e padrões de lançamento de efluentes (36, 4, 5).

Parâmetro	Ribeira (kg/t)	Curtimento (kg/t)	Recurtimento (kg/t)	Total (kg/t)	Efluente final (mg/L)	Lançamento	
						CONAMA 357	CONSEMA 128
DQO	135	5	20	160	5330	-	150 - 400
Cloreto	135	30	2	167	5570	-	-
Sulfeto	8	-	-	8	270	1,0	0,2
N-total	12	0,5	1	13,5	450	-	10, 15 ou 20
N-NH ₄ ⁺	3,5	0,2	0,8	4,5	150	20	20

Nota-se, pelos dados apresentados na Tabela 2 que, durante o processamento de peles e couros, a maior contribuição, em termos de carga orgânica e inorgânica, que chega à estação de tratamento de efluentes provém das etapas de ribeira (remolho, depilação/caleiro,

desencalagem, purga e píquel). (37) Pode-se observar que, no total, são gerados 160 kg de DQO, 167 kg de cloretos, 8 kg de sulfetos, 13,5 kg de nitrogênio total e 4,5 kg de nitrogênio amoniacal por tonelada de pele/couro processado o que significa, respectivamente, 5330 mg.L⁻¹, 5570 mg.L⁻¹, 270 mg.L⁻¹, 450 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹ destes compostos no efluente final (38). Para atingir os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação também apresentados na Tabela 2, é necessário que o sistema de tratamento de efluentes opere com uma eficiência mínima de 92% para DQO, 99% para sulfeto, 95% para N-total e 87% para N-amoniacal. Porém, na prática, esta eficiência dificilmente é alcançada devido a influências significativas de variações de temperatura e carga orgânica no tratamento biológico, principalmente.

Embora a resolução 128 do CONSEMA (5) estabeleça uma variação para o padrão de emissão de nitrogênio total, permitindo a opção de operação com eficiência mínima de 75% no tratamento, deve ser atendido, concomitantemente, o limite máximo de 20 mg.L⁻¹ para nitrogênio amoniacal. Pode-se notar, ainda pela análise dos dados da Tabela 2 que, mesmo atingindo uma eficiência de 75%, restariam no efluente 37,5 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal e o limite máximo de 20 mg.L⁻¹ seria extrapolado. Logo, para cumprir a legislação atual, é necessário que a estação de tratamento opere com uma eficiência que dificilmente pode ser atingida pelo tratamento convencional hoje utilizado pela maioria das empresas curtidoras.

Ainda que seja do conhecimento de muitos profissionais de curtumes que o uso de tecnologias de produção mais limpa pode contribuir significativamente para melhorar as características do efluente gerado, facilitando o seu tratamento e o atendimento dos padrões de lançamento, a maioria das indústrias utiliza, ainda, quantidades consideráveis de sais e produtos contendo altos teores de nitrogênio e encontram, assim, grandes dificuldades com o tratamento convencional.

Nos últimos anos, outras tecnologias têm sido avaliadas para o tratamento de efluentes industriais, destacando-se os processos de separação com membranas. (39, 40, 41, 42, 43). Neste contexto, técnicas de separação como a nanofiltração (NF) e a eletrodialise (ED) surgem como alternativas.

A nanofiltração apresenta a capacidade de reter matéria orgânica e alguns íons, principalmente os bivalentes, o que resulta na diminuição dos níveis de carbono orgânico, magnésio, dureza, sódio e cloretos, dentre outros (44).

A eletrodialise promove a separação de cátions e ânions em solução formando uma solução diluída e outra concentrada em espécies iônicas. (45) Outra importante característica comum à ED e à NF é a possibilidade de se efetuar a separação desejada sem a adição de quaisquer reagentes químicos.

Em trabalho anterior realizado no LACOR – PPGE3M/UFRGS, foi investigada a aplicação da técnica de eletrodialise, associada à técnica de fotoeletrooxidação, no tratamento de efluentes de curtume e os resultados mostraram remoção maior do que 98% para sódio, magnésio, cloreto, sulfato e nitrogênio amoniacal. A água obtida do tratamento através da associação das técnicas de FEO-ED apresentou características similares à água de abastecimento utilizada e, quando testado o reuso no processo produtivo, permitiu a produção de couros similares aos produzidos com a água de abastecimento, comprovando a eficácia da eletrodialise no tratamento de efluentes. (46)

Em vista disso, com a aplicação das técnicas de nanofiltração e eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume, espera-se reduzir os teores de sais e matéria orgânica - principalmente taninos - possibilitando o cumprimento da legislação atual e o reuso da água no processo produtivo (47).

2.3.1 Caracterização geral do efluente

A revisão da literatura (25,26,35,48,49) mostra que a carga inorgânica das águas residuárias de curtumes contém principalmente sódio, magnésio, cromo, cloretos, amônio, sulfeto e sulfatos e a fração orgânica – geralmente composta por taninos e proteínas, dentre outros - é expressa comumente em termos da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou, ainda, do teor de carbono orgânico total (COT).

A composição do efluente líquido de curtume é basicamente a seguinte:

- Proteínas oriundas do colágeno, dos pêlos e proteínas interfibrilares, além daquelas utilizadas nos acabamentos à base de caseína albumina;

- Gorduras da própria pele e dos óleos utilizados no engraxe;

- Tensoativos não iônicos, catiônicos e aniônicos;

- Taninos vegetais e sintéticos;

- Fungicidas e bactericidas à base de fenóis, fenóis halogenados e derivados tiazólicos;

- Resinas acrílicas, poliuretânicas, uréicas e melamínicas;

- Corantes ácidos, básicos e complexo-metálicos;

- Aminas e enzimas;

- Cloretos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, bicarbonatos, formiatos, acetatos, oxalatos, citratos, lactatos, sulfitos e metabissulfitos;

- Cromo, sódio, cálcio, magnésio, alumínio, titânio e zircônio;

- Solventes orgânicos como hidrocarbonetos alifáticos, etilglicol, isopropanol, etanol, acetatos de etila e butila, metiletilcetona e outros.

Cabe ressaltar que, após o tratamento convencional, parte destes componentes são reduzidos a níveis mínimos porém, aqueles considerados mais críticos, a exemplo dos taninos, nitrogênio e alguns sais, permanecem no efluente tratado, prejudicando os cursos d'água

nos quais são lançados e impossibilitando o reuso de água no processo produtivo.

Em vista disto optou-se, neste trabalho, por estudar o efluente de curtume que realize curtimento vegetal, com uso de taninos, pois este efluente apresenta alto grau de dificuldade para ser tratado. Taninos são compostos polifenólicos com alto peso molecular (500 a 4000 Da) e que apresentam baixa biodegradabilidade. Além disso, possuem efeito inibitório sobre os processos de lodos ativados diminuindo, significativamente, a eficiência do tratamento biológico. (50)

2.4 Processos de separação com membranas

A filtração é uma das operações unitárias mais antigas e consiste em uma operação de separação sólido/fluido. Desse modo, está sempre associada a meios filtrantes muito diversos que vão desde os pós ou granulados, filtros de papel e telas filtrantes, até meios porosos, como as membranas. (51)

Os estudos envolvendo processos com membranas remontam a meados do século XVIII sendo que no século XIX vários estudos importantes foram efetuados com relação aos mecanismos envolvidos nos processos por pesquisadores como Fick (leis da difusão), Van't Hoff (pressões osmóticas), Graham (diálise). (52)

Nos últimos cinqüenta anos o conceito de membrana associada aos processos de separação evoluiu muito no sentido das mesmas constituírem barreiras altamente seletivas, em que não só o tipo de material que as compõe, mas também as estruturas microscópicas que apresentam podem determinar diferentes interações entre membrana/solvente/soluto(s) e a ocorrência de transporte preferencial de certos componentes de uma mistura solvente/soluto(s).

Por outro lado, o modo de operação dos processos com membranas é muito diferente do modo de operação da filtração

tradicional, na qual a alimentação é administrada perpendicularmente ao filtro e há uma única corrente de saída que é a que permeou através do filtro. Na filtração convencional é necessário a interrupção do processo para limpeza ou substituição do meio filtrante. Nas separações com membranas a alimentação é administrada tangencialmente à membrana e esta se divide em duas correntes uma que permeia preferencialmente através da membrana (permeado) e outra que é retida por ela (retentado). Devido à alta velocidade ocorre o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície, o que torna esse processo mais eficiente. A Figura 2 apresenta o esquema dos diferentes funcionamentos de uma membrana semipermeável na filtração convencional e na tangencial.

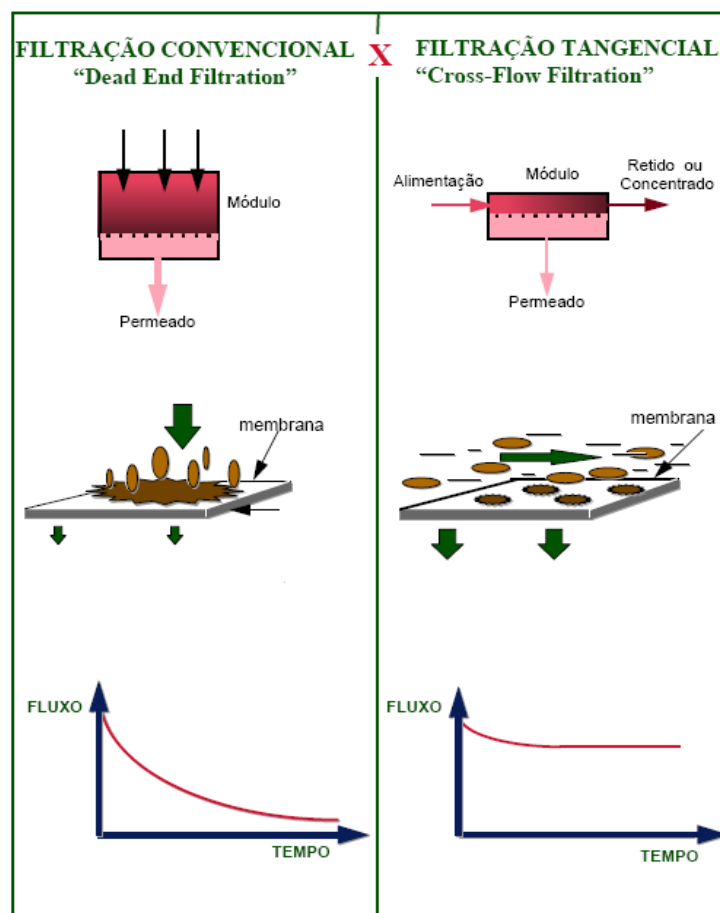


Figura 2 - Representação esquemática do funcionamento de uma membrana semipermeável e comportamento do fluxo na filtração convencional e tangencial. (52)

No fim dos anos cinquenta, com a proximidade da crise energética, intensificou-se a busca por processos mais seletivos e com menos consumo de energia a serem utilizados para a dessalinização da água que, até então, era purificada através de técnicas evaporativas com alto consumo energético. Neste contexto, os estudos concentraram-se nos processos de separação com membranas e técnicas como osmose inversa (OI) e eletrodialise (ED) surgiram como alternativa mais econômica do ponto de vista energético. A partir de então, o desenvolvimento tecnológico dos processos de separação com membranas abriu infinitas possibilidades no campo das separações industriais com aplicações nos processos de fabricação, no processamento de água para consumo humano e no tratamento de efluentes industriais. (53, 54, 55, 56)

Os sistemas de separação com membranas diferenciam-se basicamente de acordo com a força motriz envolvida no processo e são divididos em três categorias (57):

- Processos cuja força motriz é o gradiente de pressão: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa;
- Processos cuja força motriz é o gradiente de concentração: pervaporação, permeação de gases e diálise;
- Processos cuja força motriz é o gradiente de potencial elétrico: eletrodialise.

Nos processos de separação com membranas conduzidas por pressão estabelece-se uma diferença de pressão através de uma membrana que, em função do tamanho de poro, é classificada como de Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) caracterizando, assim, o processo de separação de acordo com a membrana utilizada.

No processo conduzido por potencial elétrico, a Eletrodialise (ED), a aplicação de um campo elétrico promove a migração dos íons e sua separação através de membranas íon-seletivas.

Em todos os casos a membrana atua como uma barreira semipermeável, podendo apresentar diferentes seletividades a diferentes compostos.

A Tabela 3 apresenta algumas características dos principais processos de separação com membranas.

Tabela 3 – Processos de separação com membranas. (58)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Força Propulsora
Microfiltração	ΔP (0,5 – 2atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Pressão hidrostática
Ultrafiltração	ΔP (1 – 7atm)	Colóides e macromoléculas	Água e sais solúveis	Pressão hidrostática
Nanofiltração	ΔP (5 – 25atm)	Colóides macromoléculas e íons divalentes	Água e sais solúveis	Pressão hidrostática
Osmose inversa	ΔP (15 – 80atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solventes)	Pressão hidrostática
Diálise	ΔC	Moléculas PM > 5000	Íons e orgânicos de baixo PM	Gradiente de concentração
Eletrodiálise	ΔE	Co-íons	Contra-íons	Potencial elétrico
Permeação de Gases	$\Delta P, \Delta C.$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Gradiente de concentração

Neste estudo serão aplicadas as técnicas de eletrodiálise e nanofiltração, destacadas a seguir.

2.4.1 Eletrodiálise

A eletrodiálise é uma técnica de separação que emprega membranas íon-seletivas como agente de separação. Nesta técnica, íons são transportados através das membranas íon-seletivas, de uma solução para outra, por ação do campo elétrico (59, 60, 61, 62). Este transporte origina duas novas soluções, uma mais diluída e outra mais concentrada que a original.

A Figura 3 apresenta um esquema de uma célula de eletrodialise. As membranas íon-seletivas (catiônicas e aniônicas) são dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa. Entre as membranas são colocados espaçadores, os quais têm a função de provocar um fluxo turbulento. Este tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser tratada. Os eletrodos são posicionados nas extremidades da célula e estão em contato com uma solução de enxágüe. Esta montagem recebe a denominação de *stack*.

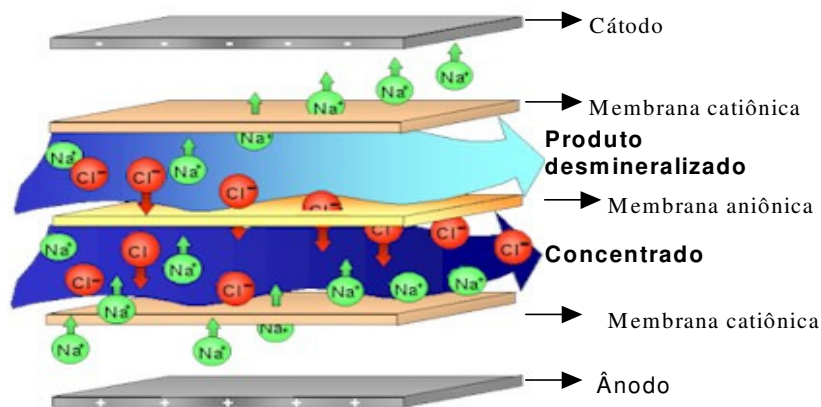


Figura 3 - Esquema de uma célula de eletrodialise. (63)

O campo elétrico aplicado origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo de migração os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica, comportamentos semelhantes acontece com os cátions. Este fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído em espécie iônica. (64, 65)

Um stack típico de eletrodialise industrial compõe-se de 200 a 500 membranas catiônicas e aniônicas (66, 67). Teoricamente, um faraday passando através de um par de membranas é capaz de transportar um equivalente grama de eletrólito de um compartimento diluído para um

concentrado. Assim sendo, a inserção de n pares de membranas irá aumentar o rendimento do processo n vezes. Do ponto de vista elétrico, tal sistema assemelha-se a um conjunto de resistores em série. A resistência elétrica total resultante compreende as contribuições dos eletrodos, das membranas e das soluções que fluem entre elas. (68) A maioria dos espaçadores usados nos stacks das plantas de eletrodiálise pertence a um destes tipos: de caminho tortuoso ou de fluxo laminar. Estas designações referem-se ao tipo de "caminho" que a solução faz nos compartimentos do stack. A velocidade de fluxo no espaçador tipo laminar é de 3 a 10 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto no de caminho tortuoso é de 15 a 50 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Devido à maior velocidade de fluxo no espaçador tipo tortuoso, a possibilidade de reduzir a deposição de sólidos suspensos é maior. (69)

O arranjo alternado das membranas descrito acima é o mais comum, mas para certos tipos de separações a unidade de eletrodiálise pode ser equipada exclusivamente com membranas catiônicas ou aniônicas (66, 70, 71).

Em uma solução contendo íons metálicos a migração dos mesmos, quando ocorre a aplicação de um campo elétrico, está baseada nas linhas de campo, sem que se verifique a preferência por determinado íon. Na realidade todos os íons presentes na solução migram ao mesmo tempo ocorrendo uma competição entre íons metálicos e, sendo assim, cada espécie iônica torna-se responsável por parte da corrente total conduzida. Os íons não são removidos de forma uniforme do interior da solução, a remoção ocorre devido às diferentes mobilidades iônicas e às diferentes cargas, havendo uma relação entre mobilidade relacionada com o raio iônico e a carga. Por exemplo, dois íons de mesma carga se diferenciarão pelo raio iônico, isto é, quanto menor o raio iônico, maior a mobilidade e dessa forma maior será a migração. Do mesmo modo, dois íons de raios iônicos muito próximos terão seu diferencial nas cargas, ou seja, quanto maior a carga maior

será a ação do campo elétrico e, conseqüentemente, a migração será superior (69).

Os íons H^+ apresentam grande mobilidade, em meio aquoso devido ao fato de possuírem menor raio atômico, permitindo dessa forma uma migração mais rápida em comparação com os demais íons. Esta migração dos íons H^+ através das membranas, quando submetidas a um campo elétrico, ocorre pelo chamado mecanismo de Grotthus. De acordo com este mecanismo os prótons migram de uma molécula de água para outra. Estes prótons, por apresentarem uma maior mobilidade e um pequeno raio atômico, atravessam com maior facilidade as membranas catiônicas, provocando alterações no pH da solução a ser tratada, diminuindo a condutividade do meio e por conseqüência aumentando a resistividade da solução. A Figura 4 mostra o transporte dos íons H^+ quando o campo elétrico é aplicado, de acordo com o mecanismo de Grotthus.

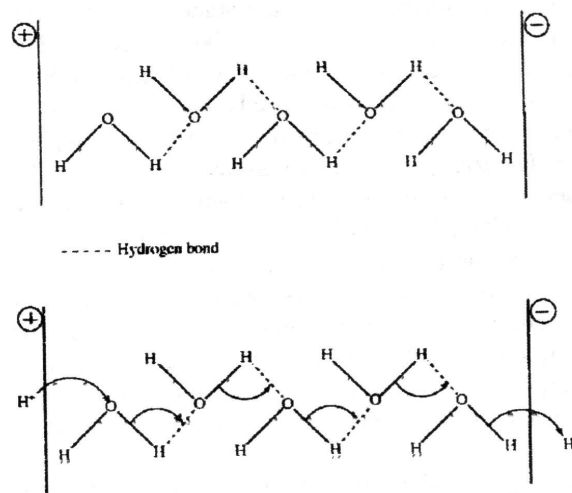


Figura 4 - Representação esquemática do transporte dos íons H^+ de acordo com o mecanismo de Grotthus (72)

2.4.1.1 Transferência osmótica da água

A Transferência osmótica da água, eletrose, refere-se à transferência de água que ocorre do compartimento diluído para o compartimento concentrado pelos efeitos de hidratação dos íons, difusão, osmose e pelos gradientes (elétrico, temperatura, pressão mecânica e concentração) através de uma membrana.

A água que faz parte da camada de solvatação dos íons que atravessam a membrana acompanha o íon no processo de passagem. Este fluxo de água é proporcional ao fluxo de íons que por sua vez é proporcional à corrente elétrica empregada.

A viabilidade econômica da eletrodialise é influenciada por esta quantidade de água transferida, pois ocorre um aumento no volume do compartimento concentrado e conseqüente diminuição da quantidade de água no compartimento diluído, afetando o volume de água que pode ser recuperado no processo. (73, 74)

2.4.1.2 Polarização por concentração e corrente limite em eletrodialise

A polarização, em eletrodialise, descreve o conjunto de fenômenos que ocorrem quando uma corrente elétrica passa, através de uma interface, a uma densidade de corrente maior do que aquela que a interface pode prontamente transmitir. (75, 76)

Em soluções diluídas, o transporte de uma espécie iônica j é descrito pela equação de Nerst-Planck (77, 78):

$$\mathbf{J}_j = (-D \nabla C_j) - (z_j F / RT) D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, D_j é o coeficiente de difusão da espécie j , C_j é sua concentração, z_j é a valência, F é a constante de Faraday, R é a

constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, ϕ é o potencial eletrostático e \mathbf{v} é o vetor velocidade do fluido. Os três termos na equação acima representam respectivamente as contribuições da difusão, migração e convecção no fluxo da espécie j , \mathbf{J}_j , na solução.

Na solução ambos os íons (cátions e ânions) transportam a corrente elétrica, porém, nas membranas, somente um dos íons pode transportar a corrente: ou o cátion ou o ânion, de acordo com o tipo de membrana.

A velocidade do transporte de íons no interior da membrana é duas vezes maior que o transporte de íons na solução (79) e esta diferença na velocidade de transporte pode ocasionar polarização na interface membrana-solução.

Como a eletrodialise normalmente apresenta células com fluxos de solução, a polarização não ocorre no seio da solução, onde seria destruída pelo fluxo turbulento, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana.

Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada estagnante a montante da membrana cai a zero. Da mesma forma, a jusante da membrana, vai ocorrer um acúmulo de íons, uma vez que estes atravessam a membrana a uma velocidade duas vezes maior do que a velocidade com a qual difundem para o seio da solução.

Quando esta situação for atingida, tem-se a *polarização por concentração* e o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons na solução. A Figura 5 mostra um esquema simplificado da polarização por concentração.

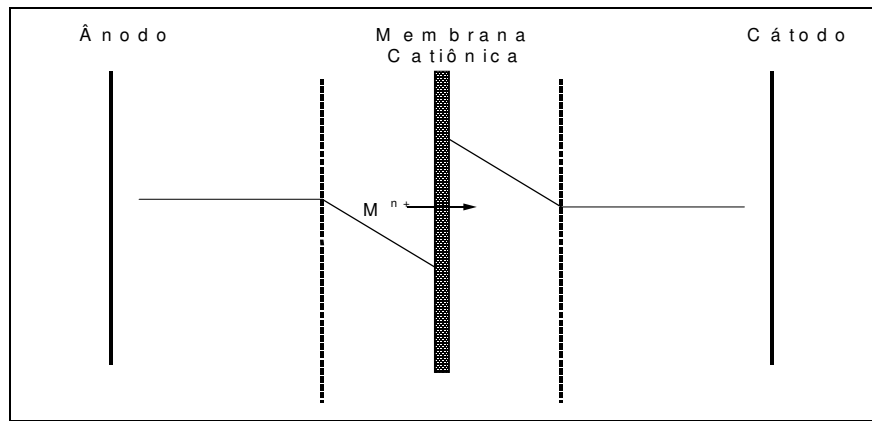


Figura 5 - Polarização por concentração em uma membrana de eletrodiálise (80)

Para diminuir ou mesmo evitar a polarização por concentração, costuma-se utilizar espaçadores entre as membranas, que são constituídos de material inerte e com geometria tal que promova um fluxo turbulento na solução. (81)

Estudos aprofundados sobre polarização por concentração foram realizados por diversos autores e podem ser classificados de acordo com o método utilizado para as medidas:

- Curvas corrente-voltagem (CVC) (82, 83)
- Curvas corrente-pH (84, 85)
- Medidas de sobrevoltagem (86)
- Determinação do índice de refração (87)
- Cronopotenciometria (88)

O valor de corrente em que ocorre a polarização por concentração é denominado corrente limite. A corrente limite é, portanto, definida como o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado por difusão. (89, 90)

Se for aplicada uma corrente acima da corrente limite a dissociação da água vai ocorrer na interface da membrana a fim de fornecer os íons necessários para o transporte elétrico. (91) Como resultado desta dissociação alguns fenômenos são observados:

- Aparecimento de um sobrepotencial de polarização opondo-se ao fluxo de corrente e aumentando a resistência elétrica do sistema e o consumo de energia;

- Alterações de pH na interface membrana-eletrólito;

-Desenvolvimento de cargas na membrana, o que pode acarretar danos irreversíveis.

2.4.1.3 Determinação da corrente limite

Um método bastante empregado para a determinação da corrente limite é aquele que relaciona a corrente aplicada ao potencial da membrana, através das curvas corrente-voltagem (CVC). (92)

Neste método, a membrana é colocada em uma célula de eletrodialise separando dois compartimentos que contêm solução de um mesmo eletrólito. O ensaio consiste em aumentos sucessivos de corrente e registro do potencial correspondente da membrana. A CVC assim obtida apresenta, tipicamente, três regiões distintas, conforme pode ser observado na Figura 6.

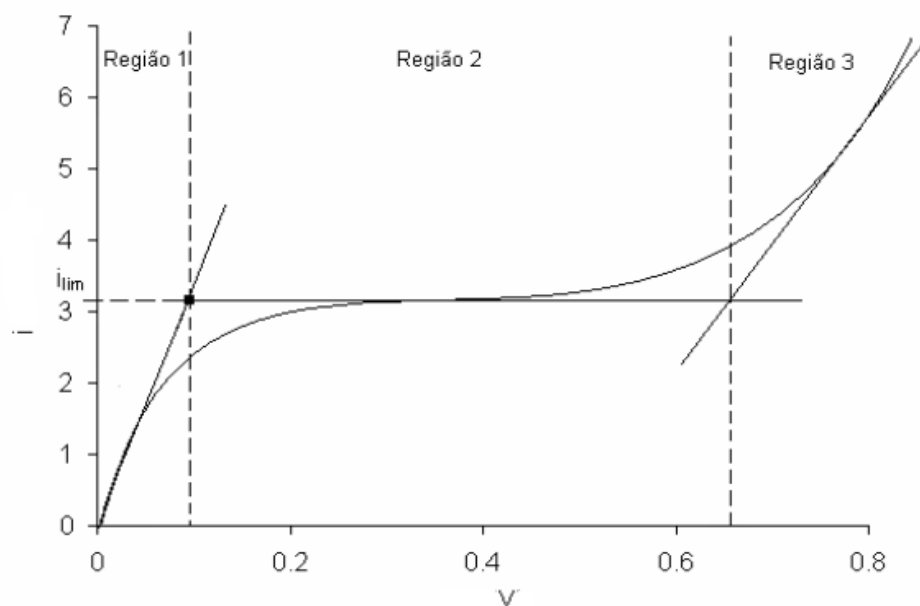


Figura 6 - Curva corrente-voltagem (CVC) (93)

Região 1: nesta região, conhecida como ôhmica, a resistência do sistema pode ser atribuída ao transporte iônico no interior da membrana. Em função disso, observa-se uma relação linear entre corrente e voltagem, para baixos valores de densidade de corrente. (91, 94)

Região 2: esta é a região da "*densidade de corrente limite*", onde a densidade de corrente varia muito pouco em relação ao potencial da membrana. Com o aumento da densidade de corrente a polarização por concentração se torna mais pronunciada, a concentração na camada limite do diluído diminui e, conseqüentemente, a resistência aumenta criando, então, um desvio do comportamento linear. Quando a densidade de corrente limite é alcançada, observa-se um patamar (platô) na curva. (95, 96)

Região 3: esta região é caracterizada por um novo aumento na densidade de corrente, que pode ser atribuído a diversos fenômenos que acompanham a polarização por concentração, como dissociação da água, convecção gravitacional e eletroconvecção. (95, 97)

Pode-se ainda observar, na curva experimental apresentada na Figura 7, que as regiões "1" e "2" são relativamente regulares enquanto que a região "3" caracteriza-se por apresentar uma grande dispersão. (91)

Após construída a CVC são traçadas retas tangentes às regiões "1" (ôhmica) e "2" (densidade de corrente limite) da curva sendo que a densidade de corrente limite é determinada pelo ponto de interseção destas duas retas (57, 98), como representado na Figura 6 e Figura 7.

A resistência da membrana também pode ser determinada através das curvas corrente-voltagem. Neste caso, a resistência é igual ao inverso da inclinação da reta que une os pontos da região 1, a região ôhmica. (99)

Outro método empregado para a determinação da corrente limite foi desenvolvido por Cowan e Brown (100) e baseia-se na relação

entre a voltagem total da célula e a corrente, através da construção de uma curva V_a / I versus $1/I$. A corrente também é aumentada ponto a ponto de modo que valores quase-estacionários de corrente e potencial são obtidos.

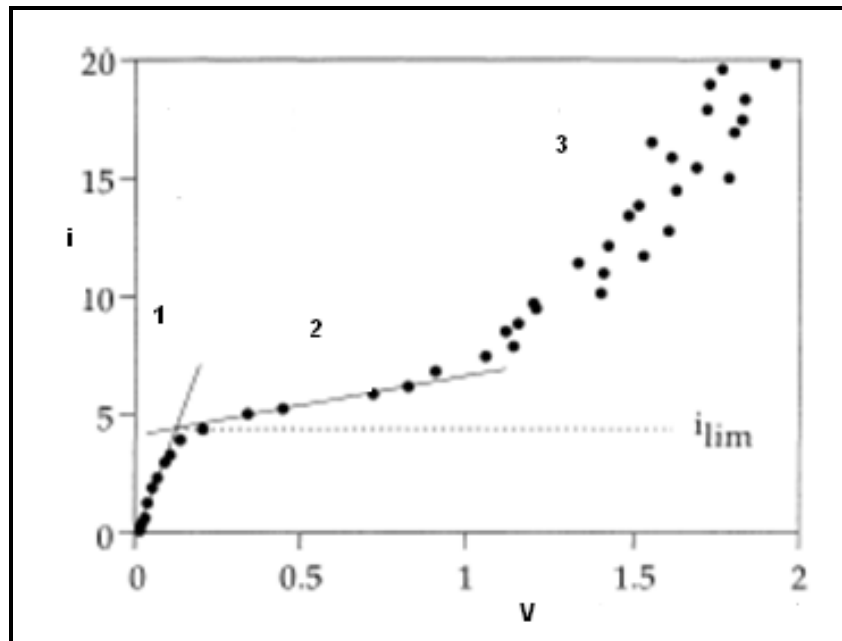


Figura 7 - Densidade de corrente limite em uma curva corrente-voltagem (98)

A curva apresenta-se linear até o ponto em que começa a ocorrer polarização por concentração. O valor de corrente correspondente ao ponto de inflexão da curva é tomado como a corrente limite para o sistema, conforme esquematizado na Figura 8.

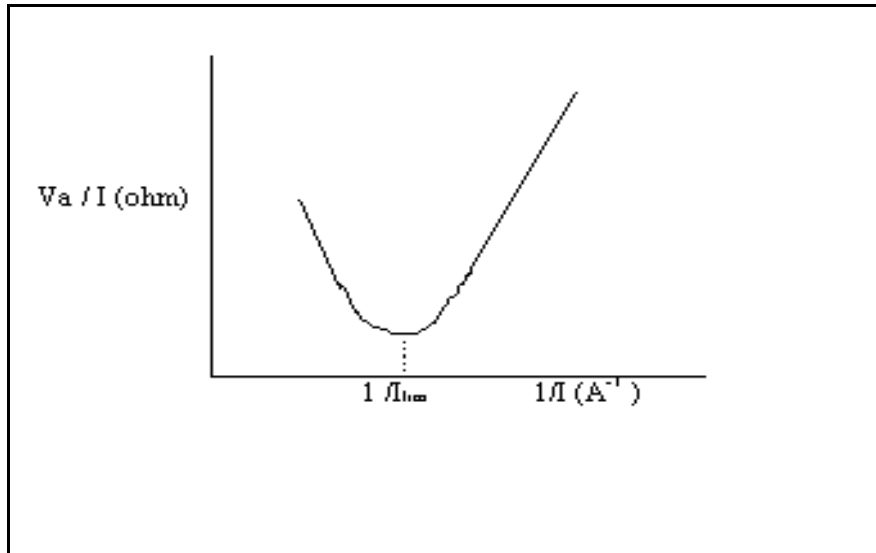


Figura 8 - Curva V_a / I versus $1 / I$ para determinação da corrente limite em uma célula de eletrodialise. (100)

Neste trabalho, a determinação da corrente limite será realizada através das curvas corrente-voltagem (CVC).

2.4.1.4 Resistência aparente

A resistência da célula de eletrodialise é a soma total de todas as resistências elétricas presentes no sistema em qualquer momento. Essas resistências elétricas chegam de ambos os lados da membrana e de contribuições da solução e podem ser vistas como um conjunto de resistores em série. A resistência aparente do sistema, R_a , pode ser calculada a partir da equação (101):

$$R_a = V_a A / n I \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, V_a é a voltagem total observada entre os dois eletrodos, A é a área do par de membranas efetivamente empregada, n é o número de pares de membranas e I é a corrente que passa pelo sistema.

A resistência aparente de um “stack” é calculada considerando-se a diferença de potencial total observada entre os eletrodos. As resistências de soluções dependem do tipo, concentração e temperatura do eletrólito e espessura do compartimento da solução. A resistência das soluções diluídas, concentradas e das membranas aumenta se for verificada a presença de moléculas orgânicas pesadas, que causam um impedimento no fluxo da corrente. Resistências verdadeiras do sistema (R_t) diferem das resistências aparentes por não incluir resistências originadas dos potenciais dos eletrodos. Os valores determinados de ($R_a - R_t$) não são simples de serem obtidos, pois são complexos os mecanismos de interação entre as reações dos eletrodos e das sobrevoltagens. Devido a essa dificuldade, resistências aparentes de sistemas são usadas. A R_t aproxima-se cada vez mais de R_a à medida que o número de pares de células aumenta. (73)

2.4.1.5 Eficiência do processo de eletrodialise

Duas grandezas são utilizadas para identificar a eficiência de um processo de eletrodialise: a extração percentual e a eficiência de corrente.

Extração percentual:

A extração percentual de cada espécie iônica da solução é calculada usando a seguinte expressão (102):

$$E\% = ((M_i^0 - M_i^t) / M_i^0) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: M_i é a massa da espécie i e o subscrito 0 e t refere-se ao tempo do início e do final do ensaio, respectivamente.

A transferência de massa em eletrodialise pode ser descrita por várias relações matemáticas (103, 104).

Eficiência de corrente:

Pela análise da eficiência de corrente, pode ser determinada a relação entre a corrente aplicada, o consumo de energia e o transporte iônico. Não se pode garantir que um aumento da densidade de corrente conduza a um aumento de rendimento do processo, considerando-se apenas a extração percentual efetuada. É importante levar em conta a energia consumida. A eficiência de corrente, E_c é definida como apresentada na equação (105):

$$E_c = ZF\Delta n / is\Delta t \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, Z é a valência do íon, F é a constante de Faraday (96500 Coulombs), Δn é a variação do número de mols de íons transferidos durante o tempo de ensaio Δt (segundos), s é a área ativa da membrana (cm^2) e i é a densidade de corrente aplicada ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

2.4.1.6 Aspectos econômicos

Os custos do processo de eletrodialise dependem, em grande parte, do investimento para uma planta de capacidade desejada e da troca periódica das membranas cuja frequência pode variar conforme o tipo de efluente a ser tratado. Um dos principais aspectos que devem ser considerados para dimensionar a capacidade da planta de eletrodialise é a remoção de íons, que está diretamente ligada a fatores como: área de membrana, fluxo da solução e tempo de operação.

A energia requerida no processo de eletrodialise é a soma da energia elétrica requerida para transferir os íons de uma solução para outra, através das membranas, e da energia requerida para bombear as soluções através da unidade de eletrodialise. (106)

Estudos conduzidos por Jucá e Carvalho (107) a cerca do dimensionamento de uma planta de eletrodialise comprovaram que, de maneira geral, a concentração de íons implica intimamente no consumo de energia gasto para a remoção, ou seja, quanto maior a

concentração de íons, maior será o consumo energético. Os autores também realizaram comparações relativas ao custo para fornecer água potável, para uma população do nordeste do Brasil através do abastecimento com carro pipa, água mineral e, a partir de água salobra, utilizando as técnicas de eletrodialise e osmose inversa. Os dados são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que a técnica de eletrodialise pode ser bastante competitiva neste sentido, apresentando o menor custo para a finalidade em questão.

Tabela 4 – Custos para as diferentes possibilidades de abastecimento de água (107)

Possibilidades de abastecimento de água	Custo de 20 litros (R\$)
Eletrodialise	0,44
Osmose inversa	0,62
Água mineral (comércio local)	3,00
Água de carro Pipa	1,00

2.4.1.7 Limitações da técnica de eletrodialise

A técnica de eletrodialise está sujeita as seguintes restrições (108):

- O uso de soluções não aquosas deve ser analisado com cuidado, para não prejudicar as membranas, Contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos são toleráveis.

- Cuidados devem ser tomados para evitar precipitações de hidróxidos ou sais insolúveis (*scaling*).

- A quantidade de sólidos suspensos deve ser preferencialmente menor que 1ppm.

- Eletrólitos de alto peso molecular (detergentes ou abrillantadores) devem ser controlados, pois podem causar o *fouling* nas membranas.

- A temperatura da solução deve ser preferencialmente, menor que 60° C, dependendo da composição das membranas.

O desenvolvimento de novas membranas ou a modificação destas tem sido alvo de estudos para melhoria do processo de eletrodialise. (109, 110)

2.4.2 Nanofiltração

A nanofiltração é um processo de separação com membranas intermediário entre a osmose inversa e ultrafiltração. É utilizada, normalmente, na separação de solutos orgânicos de baixo peso molecular (200 – 2000 Da) e na desmineralização parcial de correntes líquidas, para a remoção de sais polivalentes (111).

Os mecanismos de transporte que ocorrem na nanofiltração são os de difusão (tal como na osmose inversa), a exclusão molecular (tal como na ultrafiltração) e também interações eletrostáticas que levam à remoção seletiva dos íons polivalentes. A Tabela 5 apresenta alguns exemplos de substâncias retidas na nanofiltração e nos demais processos de separação com membranas, para efeitos de comparação.

Embora a constituição da membrana seja determinante na eficiência do processo de separação, os parâmetros de operação e a dinâmica de circulação da alimentação podem influenciar nos fenômenos de transporte que ocorrem na fase fluida determinando a eficiência global destes processos.

Tabela 5 – Características dos processos de separação com membranas. (52)

CARACTERÍSTICAS	MF	UF	NF	OI
Raio de poro (nm)	100 - 10 ⁴	1 - 100	0,5 - 5	-
Peso Molecular (Da)	-	1000 - 10 ⁶	200 - 2000	10 - 100
Pressões Transmembrana (bar)	0,1 - 1	0,5 - 10	10 - 40	40 - 100
Mecanismo de transporte	Exclusão por tamanho de partículas	Exclusão molecular/ Difusão	Exclusão molecular/ Difusão/ Interações eletrostáticas	Difusão
Aplicações	Remoção de Bactérias/ Clarificação	Esterilização/ Separação macromoléculas	Separação sais polivalentes/ pequenos solutos	Separação de sais e microsolutos

A utilização, em escala industrial, de operações de separação como a nanofiltração requer extensas áreas de membrana que devem estar configuradas em arranjos compactos, porém com uma significativa área de membrana por unidade de volume. Para isto, os sistemas são projetados em módulos. Cada módulo é constituído usualmente por um invólucro, suportes para as membranas e por um conjunto de condutos que asseguram a distribuição da alimentação e o recolhimento da corrente de permeado. O uso de sistemas modulares torna as operações de separação com membranas extremamente versáteis, permitindo o arranjo em paralelo ou em série de diferentes módulos (112). Com isto é possível aumentar ou diminuir a área total de membrana e, em caso de manutenção, permitir a substituição de um determinado módulo e não de toda a instalação.

Conforme Ribeiro, (113) os diferentes tipos de módulos utilizados industrialmente são os de pratos planos, tubulares, em espiral e os de fibras ocas. Nestes módulos a alimentação passa tangencialmente à membrana, permitindo assim a remoção de material acumulado na superfície.

A Tabela 6 apresenta algumas características dos diferentes tipos de módulos utilizados industrialmente.

Tabela 6 – Características dos módulos utilizados industrialmente. (113)

Características	Pratos Planos	Tubular	Espiral	Fibras Ocas
Compactação (m ² /m ³)	400 – 600	20 – 30	800 – 1000	600 – 1200
Preço	Elevado	Muito elevado	Baixo	Muito baixo
Facilidade de Limpeza	Boa	Excelente	Boa	Má
Controle da transferência de massa adjacente à membrana	Razoável	Muito bom	Pobre	Muito mau
Aplicações	MF tangencial, UF, NF, OI	MF, UF e NF de baixa pressão	UF, NF, OI	OI

O processo em pratos planos tem diversas variantes empregadas na indústria. Nestas placas existem pequenas ranhuras por onde flui o permeado depois de passar através da membrana. O permeado chega a um tubo central, na pilha de placas, por onde é coletado, conforme pode ser observado na Figura 9.

O módulo em espiral, apresentado na Figura 10, é constituído por um envoltório de membrana em torno de uma matriz de fibra de vidro. Esta matriz é ligada a um tubo perfurado que está em uma extremidade do envoltório. Toda a estrutura do envoltório da membrana é enrolada em torno do tubo e o conjunto é inserido em um cilindro. A solução escoia sobre a membrana e o permeado flui para um sistema coletor, através do tubo interno. Os cilindros são dispostos em série de modo que a solução de alimentação pode fluir através de um grande número de membranas.

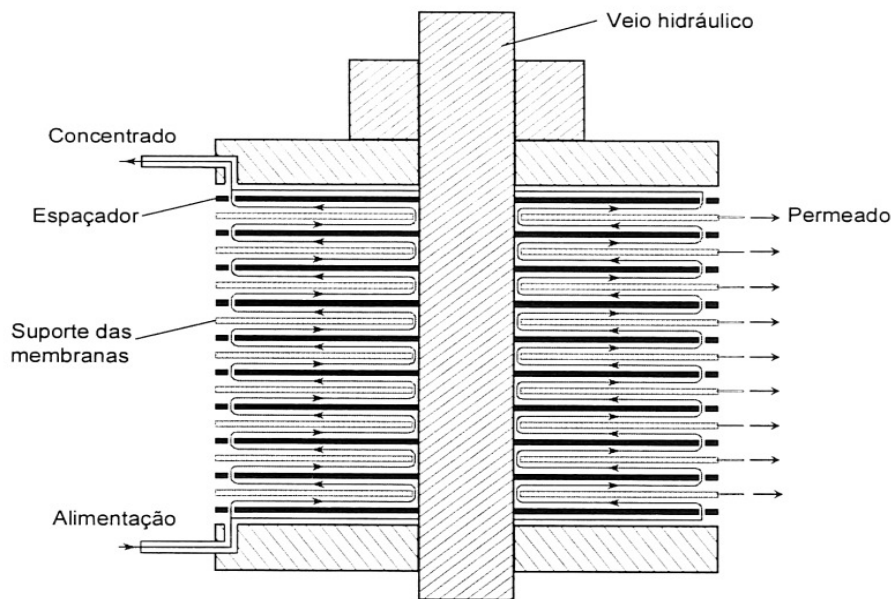


Figura 9 – Esquema de um módulo de nanofiltração com membranas planas. (113)

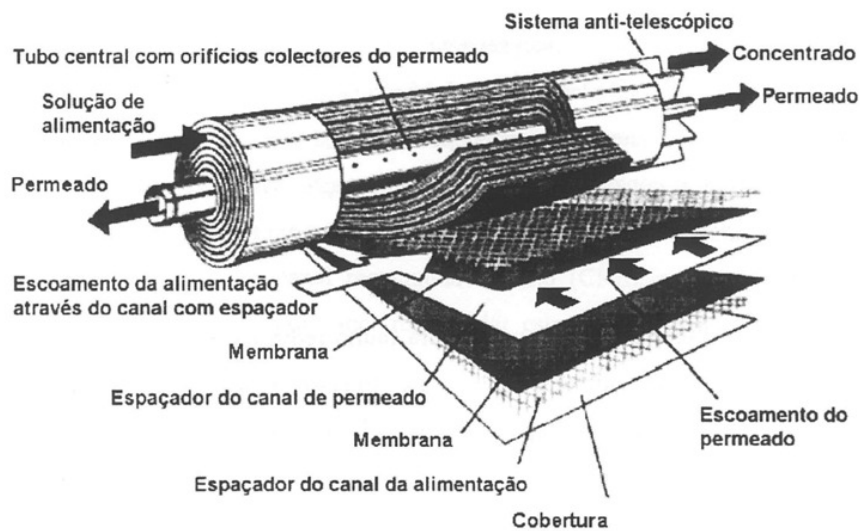


Figura 10 – Esquema de um módulo em espiral. (114)

Os dispositivos tubulares consistem de feixes paralelos de tubos de paredes rígidas, porosos ou perfurados, revestidas pela membrana. A alimentação escoar no interior dos tubos e o permeado goteja na superfície externa, sendo recolhido em dutos apropriados. A Figura 11 apresenta o esquema de um módulo de nanofiltração do tipo tubular.

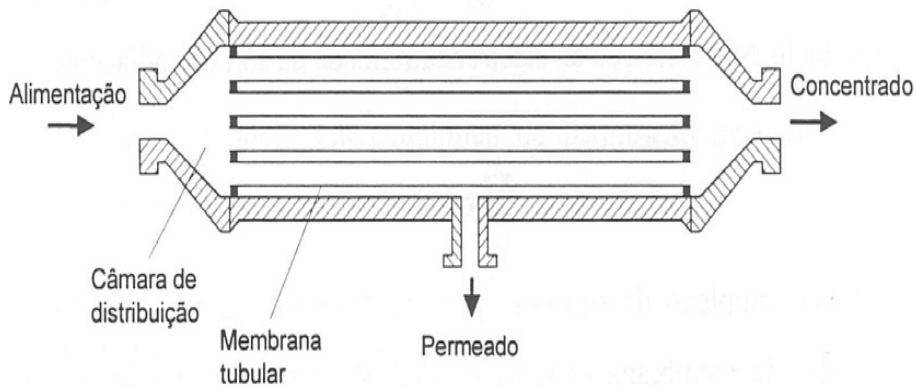


Figura 11 – Módulo de nanofiltração tubular. (113)

O processo de fibras ocas é constituído por fibras com um diâmetro externo de 25 μm a 250 μm e uma espessura de parede de 5 μm a 50 μm , conforme mostra a Figura 12. A solução flui através dos núcleos abertos das fibras e o permeado escoo para fora, através da base das fibras, e então é coletado.

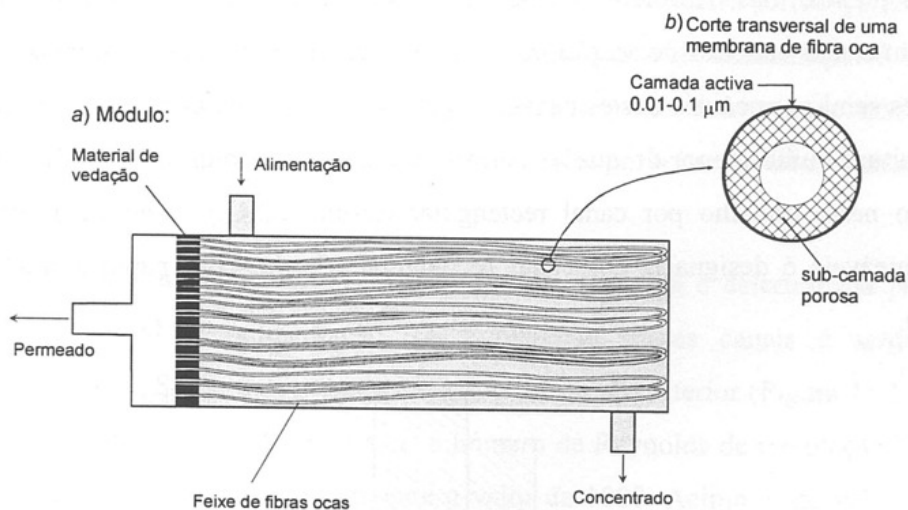


Figura 12 – Esquema de um módulo de nanofiltração com membranas de fibras ocas. (114)

Neste trabalho, os experimentos de nanofiltração foram realizados com membranas planas, em instalação de bancada disponível no Laboratório de Separação com Membranas do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, onde foi executada esta etapa do estudo.

2.4.2.1 Polarização por concentração na nanofiltração

Na técnica de eletrodialise, conforme já mencionado no item 2.4.1.2 - Polarização por concentração e corrente limite em eletrodialise - a polarização por concentração ocorre quando a corrente aplicada é maior do que a corrente limite, ocasionando acúmulo de íons na camada limite posterior à membrana e diminuindo a eficiência do processo. De forma semelhante, na nanofiltração, a polarização por concentração também ocorre pelo aumento de concentração de soluto, porém na camada anterior à membrana, devido à rejeição durante o processo de separação. Na nanofiltração a alta concentração de soluto retido provoca um aumento da pressão osmótica na interface membrana/solução de alimentação, diminuindo a força motriz efetiva, o que provoca uma queda no fluxo de permeado e conseqüente queda na eficiência do processo. (115)

A rejeição parcial de solutos e/ou a permeação preferencial do solvente, pode levar à acumulação de material na superfície da membrana.

Em estado estacionário, o fluxo convectivo de um soluto "A" vindo do seio da alimentação, ocorre em simultâneo com o fluxo difusivo de soluto "A" rejeitado na interface alimentação/membrana para o seio da alimentação. Este fenômeno de desenvolvimento de um perfil de concentrações do soluto rejeitado, acumulado na superfície da membrana, até ao seio da alimentação, é denominado polarização por concentração.

A Figura 13 representa esquematicamente esta situação, onde C_{Ab} , C_{Am} e C_{Ap} são as concentrações de soluto na alimentação, na superfície da membrana e no permeado, respectivamente, sendo J_p o fluxo de permeado e δ a espessura de uma camada sub-laminar onde se desenvolve o perfil de concentrações de soluto.

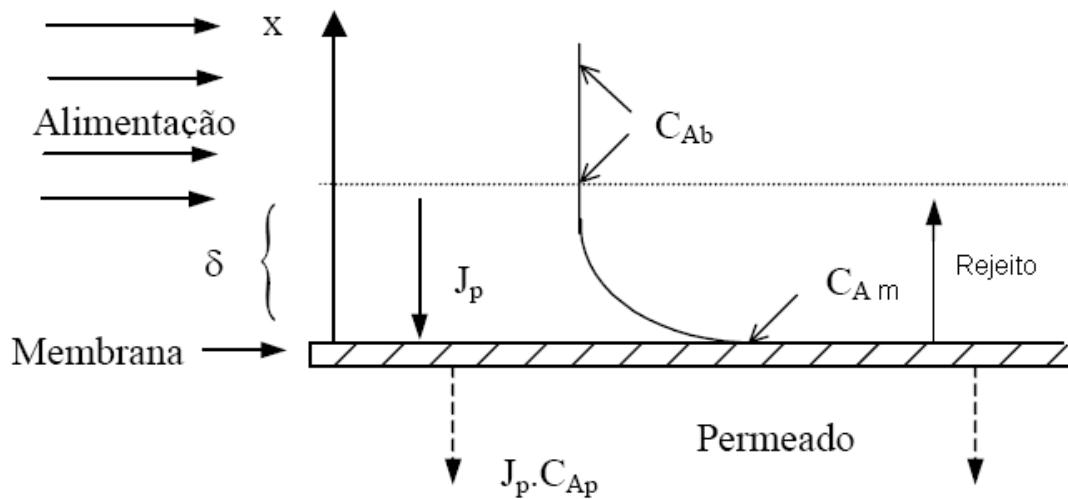


Figura 13 - Perfil de concentração de soluto rejeitado na fase fluída adjacente à membrana. Estado estacionário.

O fenômeno de polarização por concentração é inerente a todos os processos de separação com membranas, apresentando-se como um dos principais fatores limitantes da sua atuação, pois leva ao declínio dos fluxos de permeado. A polarização por concentração está associada às condições de operação e às características da membrana e é tanto mais importante quanto maiores forem a velocidade de permeação, a concentração dos solutos e a rejeição das membranas. Os fluxos iniciais podem ser restabelecidos através de uma limpeza mecânica ou química (116).

2.4.2.2 Parâmetros operacionais

Os principais parâmetros de operação que afetam o fluxo de permeado na nanofiltração são a pressão, a temperatura, a concentração de alimentação e a velocidade tangencial (117).

O fluxo de permeado é diretamente proporcional à pressão aplicada e inversamente proporcional à viscosidade. A viscosidade pode ser controlada pela concentração de sólidos na alimentação e pela temperatura.

Sob condições restritas, a elevação da pressão ou da temperatura acarreta aumento no fluxo de permeado. Entretanto, a utilização de pressões elevadas pode ocasionar a compactação da camada de gel, aumentando a colmatação da membrana (118).

O aumento na concentração de alimentação afeta a viscosidade, a densidade e a difusividade da solução de alimentação, ocasionando decréscimo no fluxo de permeado.

Em geral, temperaturas mais elevadas proporcionam maiores fluxos de permeados em regiões em que existe controle de pressão e de transferência de massa. O efeito da temperatura decorre da redução ocasionada na viscosidade do fluido e na mobilidade das moléculas, ou seja, na difusividade. (119)

O aumento da velocidade tangencial incrementa a taxa de permeação por provocar maior turbulência. A turbulência, proveniente de agitação ou bombeamento do fluxo, promove a desorganização na concentração de solutos na superfície da membrana e reduz a espessura da camada limite. Esse constitui um dos métodos mais simples e efetivos de se controlar o efeito da polarização por concentração (120).

A configuração também afeta o desempenho das membranas. Alto desempenho quanto ao fluxo de permeado e retenção do soluto desejado deve ser balanceado pela sua maior propensão à

colmatação, custo, facilidade de limpeza e substituição das membranas (121).

2.4.2.3 Eficiência do processo de nanofiltração

A eficiência de um sistema de nanofiltração é tipicamente determinada pela vazão do produto e pelos coeficientes de rejeição. Estes parâmetros são, principalmente, influenciados pela pressão, temperatura, taxa de recuperação de água e concentração na corrente de alimentação. Na prática existe, normalmente, uma sobreposição de dois ou mais efeitos. (122)

Os coeficientes de rejeição são calculados conforme a Equação 5, onde A refere-se ao parâmetro e CA alim e CA perm são as concentrações do parâmetro na alimentação e no permeado, respectivamente.

$$fA = (CA\ alim - CA\ perm) / CA\ alim \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

A vazão de permeado cai durante a vida útil da membrana de forma lenta e permanente devido à compactação e hidrólise contínuas da membrana. Para se manter o fluxo constante, deve-se aumentar a pressão de alimentação continuamente o que, por sua vez, pode compactá-la ainda mais. Normalmente, a área da membrana é superdimensionada visando manter a pressão de operação o máximo possível constante aumentando, assim, a vida útil da membrana.

A taxa de rejeição de sais aumenta, como regra geral, com o seu grau de dissociação, carga iônica, peso molecular, força da ponte de hidrogênio e com o grau de ramificações moleculares das membranas

(123). A Tabela 7 apresenta uma expectativa dos resultados que podem ser alcançados utilizando uma membrana de nanofiltração.

Tabela 7 – Resultados esperados da nanofiltração – adaptação (123).

PARÂMETRO	MEMBRANA DE NANOFILTRAÇÃO
Diâmetro das partículas removidas (nm)	0,5 a 2
Remoção de sólidos suspensos	média
Redução de cor (%)	98
Remoção de orgânicos dissolvidos (%)	93 a 98
Remoção de orgânicos voláteis (%)	média
Remoção de óleos e graxas (%)	> 97
Remoção de dureza (%)	67
Remoção de inorgânicos dissolvidos (%)	20 a 80

2.5 Membranas

O termo membrana é definido como uma fase permeável ou semipermeável que permite a passagem de certas espécies e restringe o movimento de outras. (124)

Em geral, membranas são camadas finas que podem ter estruturas diferentes, mas que têm em comum características de seletividade no transporte para diferentes componentes.

Os materiais normalmente utilizados para a confecção das membranas podem ser:

- Poliméricos: acetato de celulose, polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, polieterimida, policarbonato e outros;
- Não poliméricos: cerâmica, carbonos, óxidos metálicos e metais, entre outros.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas.

As características da superfície da membrana, que está em contato com a solução problema, é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta. (125)

As membranas podem ter significantes diferenças estruturais, mas todas têm em comum a característica da seletividade no transporte para diferentes componentes (126).

Na

Figura 14 são apresentados os esquemas para os diferentes tipos de membranas.

O fluxo do material através da membrana varia de acordo com a estrutura e é favorecido pela variação da força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico ou temperatura.

Nos últimos anos houve um crescimento significativo do uso industrial de processos de separação por membranas em aplicações como purificação de água, tratamento de efluentes, biotecnologia e nanotecnologia, entre outras.

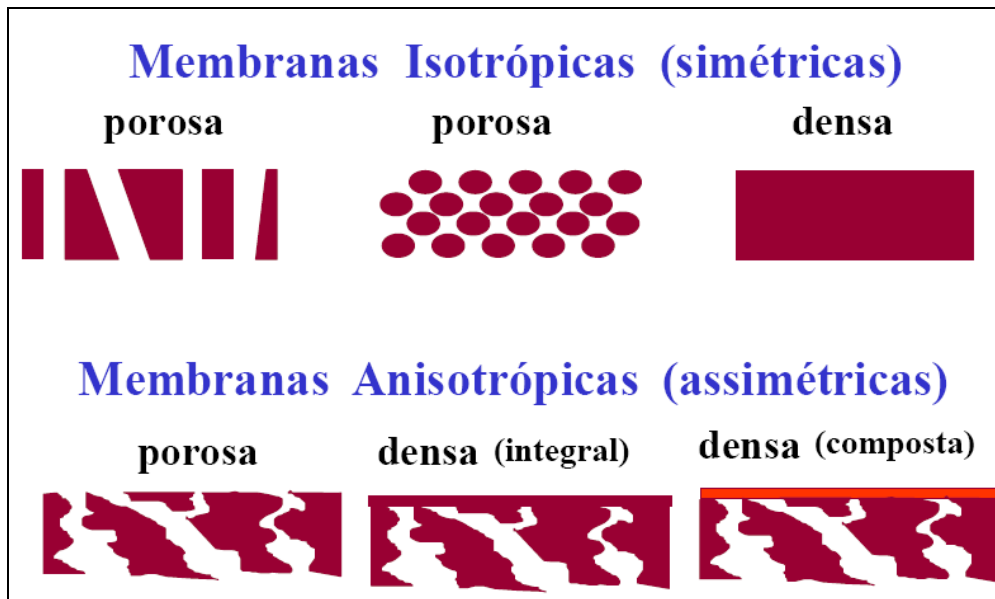


Figura 14 – Tipos de membranas (127).

Atualmente, os principais usos industriais dos processos com membranas encontram aplicações nas seguintes áreas:

- Biotecnologia e farmacêutica: separação de substâncias termolábeis, desidratação de etanol, purificação de enzimas, fracionamento de proteínas, esterilização de meios de fermentação, bio-reatores a membranas; (128)

- Alimentícia e bebidas: concentração de leite, concentração do soro de queijo, concentração de sucos de fruta, clarificação de vinhos e cervejas, desalcoolização de vinhos e cervejas; (129)

- Medicina: rim artificial (hemodiálise), pulmão artificial (oxigenadores), ar enriquecido em oxigênio, esterilização de soluções injetáveis, dosagem controlada de remédios; (130)

- Tratamento de águas: dessalinização de águas, eliminação de traços de orgânicos, tratamento de esgotos municipais, desmineralização de águas para caldeiras, água ultrapura para indústria eletrônica; (131)

- Tratamento de despejos industriais: separação água/óleo, recuperação de índigo e PVA (têxtil), recuperação de proteínas

(laticínio), tratamento águas e efluentes (papel e celulose, galvanoplastia, curtumes). (132)

Avanços na tecnologia de desenvolvimento de membranas, especialmente os novos materiais, podem impulsionar ainda mais o uso desta tecnologia, tornando-a mais competitiva.

Dentre os vários tipos de membranas fabricados, destacam-se as membranas desenvolvidas principalmente para os processos de osmose inversa, eletrodiálise, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e células de combustível. (133)

2.5.1 Membranas para eletrodiálise

As membranas utilizadas em eletrodiálise são denominadas íon-seletivas e são constituídas por sistemas sólidos eletrocarregados quimicamente ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reações de reticulação em polímeros não funcionalizados (134).

Estas membranas são efetivamente resinas de troca iônica em forma laminar, tendo como principal característica a propriedade de diferenciar os íons migrantes pelo sinal de sua carga.

Em conseqüência dessa permeseletividade, a membrana trocadora de íons possui um tempo útil maior de operação em comparação com as resinas pois estas, após um determinado período de utilização sofrem saturação e necessitam um tratamento para regeneração (135, 136).

A Figura 15 apresenta o diagrama esquemático da estrutura de uma membrana trocadora de cátions.

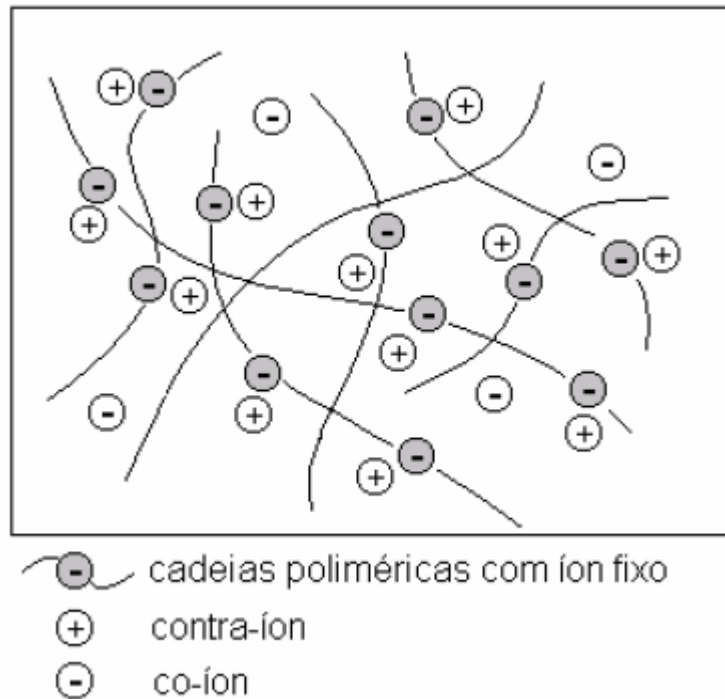


Figura 15 – Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions (93).

As membranas íon seletivas utilizadas em eletrodialise devem possuir algumas propriedades que demonstrem a sua eficiência no processo. Entre estas propriedades destacam-se (137):

- Alta permeseletividade: refere-se à capacidade que a membrana possui de deixar passar alguns íons mais facilmente que outros; uma membrana trocadora de íons deve ser altamente permeável aos contra-íons (íons de carga contrária à membrana), mas deve ser impermeável aos co-íons (íons de carga igual à membrana). O número de transporte e as concentrações dos íons são os parâmetros utilizados para calcular a permeseletividade.

- Baixa resistência elétrica e térmica. Quanto menor for a resistência elétrica à passagem de íons, menor o consumo de energia do processo.

- Alta resistência mecânica e estabilidade dimensional: a caracterização mecânica das membranas íon seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional,

tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. A capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional, mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações do transporte de componentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como sua força motriz.

- Devem ser flexíveis e resistentes, permitindo o manuseio, devem ter baixo grau de inchamento e não podem sofrer expansão ou contração com variações de temperatura.

- Alta resistência química: as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa de pH de 0 a 14, e na presença de agentes oxidantes.

- Baixa difusão de água: a membrana deve ter uma estrutura morfológica de modo que não seja possível a passagem de qualquer íon através dela por difusão.

Aperfeiçoar as propriedades das membranas íon-seletivas é ainda um desafio, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades geralmente têm efeitos opostos. Um alto grau de reticulação aumenta a resistência mecânica, mas também aumenta a resistência elétrica, enquanto que uma alta concentração de grupos de troca iônica na matriz polimérica baixa a resistência elétrica, mas ocorre uma diminuição na estabilidade mecânica. (138)

Na membrana seletiva a cátions, os ânions são fixados na matriz polimérica e a eletroneutralidade é obtida com cátions móveis (contra-íons) no interstício do polímero. Os ânions móveis (co-íons) são parcialmente excluídos da matriz polimérica. Este tipo de exclusão é referido como exclusão de Donnan em homenagem ao trabalho pioneiro de F.S. Donnan. Devido à exclusão de co-íons na membrana trocadora de cátions, a qual transporta grupos fixos carregados negativamente, os cátions carregam toda a corrente elétrica através da

membrana. Na membrana seletiva a ânions, cargas positivas são fixas sobre a matriz polimérica excluindo os cátions, assim a corrente é principalmente carregada pelos ânions (135).

Os seguintes íons são usados como cargas fixas nas membranas seletivas comerciais (139):

- Membranas catiônicas (seletivas a cátions): $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{HPO}_2^-$, $-\text{ASO}_3^{2-}$, $-\text{SeO}_3^-$.

- Membranas aniônicas (seletivas à ânios): $-\text{NH}_3^+$, $-\text{RNH}_2^+$, $-\text{R}_2\text{NH}^+$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$, $-\text{R}_2\text{S}^+$.

Estes diferentes grupos iônicos afetam significativamente a seletividade e a resistência elétrica da membrana, pois as características de dissociação destes grupos em função do pH são diferentes (140).

As membranas catiônicas são permeáveis a cátions e repelem os ânions, e o contrário acontece com as membranas aniônicas que repelem os cátions. As membranas devem ser resistentes à osmose e impermeáveis à água sob uma pressão hidrostática (141).

Uma das membranas comerciais mais conhecidas e utilizadas em aplicações eletroquímicas é a Nafion[®], que tem sido alvo de muitos estudos em função de sua alta condutividade elétrica e boa estabilidade química, térmica e mecânica (142, 143). A Figura 16 apresenta um esquema da sua estrutura.

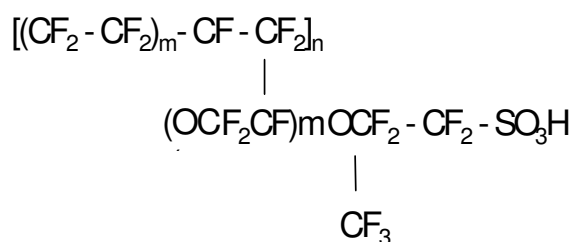


Figura 16 - Estrutura de uma membrana Nafion[®] (144).

De acordo com os fabricantes, as membranas trocadoras de íons apresentam características diferentes, como a espessura e a capacidade de troca iônica. Por isso, podem promover diferentes índices de recuperação de íons.

Durante a operação do sistema de eletrodialise, vários fatores podem afetar o processo de transferência de íons através da membrana (145):

- Afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, que está diretamente relacionado à constante de dissociação dos grupos e à valência dos íons;

- Concentração de grupos de troca.
- Valência dos íons;
- Para íons de mesma valência, o raio iônico;
- Concentração do eletrólito;
- Hidrofobicidade da membrana;
- Grau de reticulação;
- Morfologia.

Nos últimos anos, um dos fatores que mais tem despertado interesse nos pesquisadores é a separação de espécies de mesma carga e valência. Esta questão não é apenas importante do ponto de vista industrial, mas também acadêmico, tendo como objetivos a preparação de membranas que apresentem permeseletividade para íons específicos. (146)

Neste trabalho, para os experimentos de eletrodialise, serão utilizadas as membrana HDX 100 (catiônica) e HDX 200 (aniônica) fornecidas pela Hydrodex.

2.5.2 Membranas para nanofiltração

Segundo alguns autores, as membranas de nanofiltração surgiram a partir de estudos que visavam promover modificações em membranas comerciais de osmose inversa, com intuito de melhorar a eficiência de separação (147). Outros acreditam que, na intenção de se obter membranas de ultrafiltração com poros cada vez menores, tenham surgido as membranas de nanofiltração (148). A Figura 17 apresenta o detalhe de uma membrana de nanofiltração.

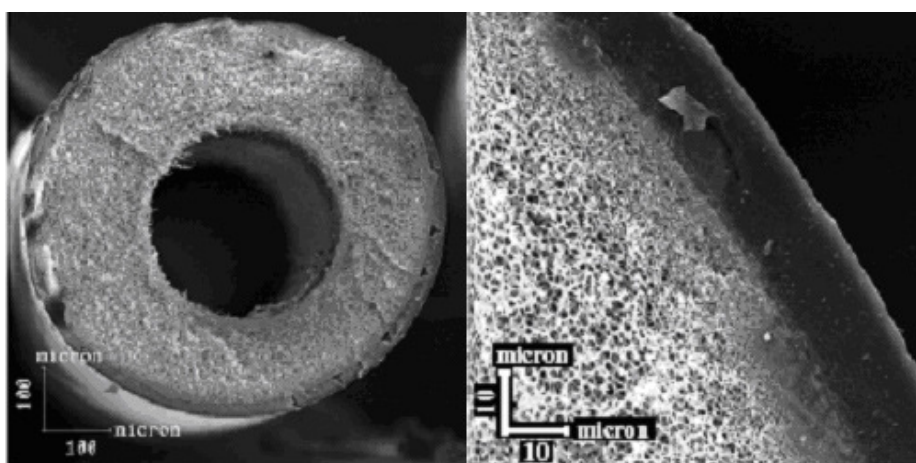


Figura 17 – Membrana de nanofiltração (149).

Uma característica importante das membranas de nanofiltração é a rejeição diferenciada frente a íons. Tipicamente, separações de sais mono e divalentes e de solutos orgânicos com massa molar superior a 1000 Da necessitam de membranas com propriedades de seletividade entre a ultrafiltração e a osmose inversa, características das membranas de nanofiltração.

As membranas utilizadas em nanofiltração devem apresentar algumas propriedades que demonstrem a sua eficiência no processo. Entre estas propriedades destacam-se (150):

- Estabilidade mecânica, biológica e química frente a solventes e oxidantes;

- Alta retenção de solutos orgânicos e sais divalentes;
- Alto fluxo de água;
- Resistência à compactação e ao cloro.

As membranas de nanofiltração são consideradas porosas, com tamanho de poro na ordem de nanômetros. Vários mecanismos estão envolvidos nos processos de separação que utilizam este tipo de membrana. Estudos indicam que a separação ocorre principalmente por:

- Efeito da exclusão por tamanho;
- Interações eletrostáticas;
- Diferenças de difusibilidade e solubilidade;
- Diferenças de energia superficial
- Exclusão dielétrica.

Em vista disso, a rejeição de solutos com massas molares semelhantes pode ser muito diferente, pois a exclusão não se dá apenas em função do tamanho das partículas.

Geralmente, íons multivalentes são rejeitados mais facilmente que íons monovalentes e, ainda, íons são rejeitados de maneira mais efetiva que moléculas pequenas (baixa massa molar) que não apresentam carga (151).

Acredita-se que a habilidade das membranas de nanofiltração na desmineralização parcial ou seletiva de soluções salinas se baseia não somente na separação por tamanho, mas também na presença de funções químicas em sua estrutura, capazes de apresentar carga positiva ou negativa. Em função da carga presente e da estrutura porosa do meio, estas membranas são capazes de promover separações muito específicas com grande eficiência (147).

Embora a membrana seja o principal objeto de estudo, diversos outros fatores interferem no processo de separação, tais como pressão, temperatura e concentração na alimentação, dentre outros.

Neste trabalho, para os experimentos de nanofiltração, serão utilizadas as membranas NF 200 e NF 270 fornecidas pela Filmtec.

2.5.2.1 Permeabilidade hidráulica das membranas

A capacidade de permeação de uma membrana à água pura é chamada de permeabilidade hidráulica, L_p , e representa a quantidade de água permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão transmembrana.

A determinação experimental da permeabilidade hidráulica é feita representando o fluxo volumétrico de permeado de água pura, J_p , em função da pressão transmembrana aplicada, ΔP . A declividade da reta entre estas duas grandezas, passando pela origem representa a permeabilidade hidráulica, conforme mostra a Figura 18.

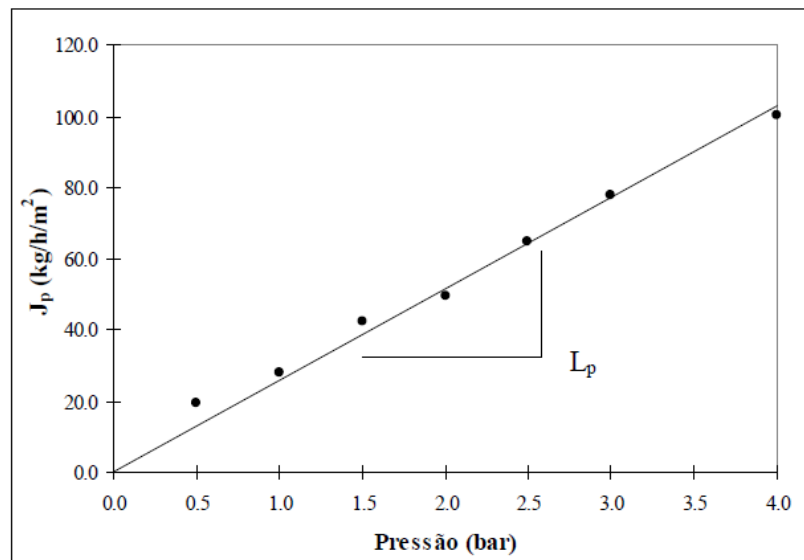


Figura 18 – Exemplo da determinação da permeabilidade hidráulica para uma membrana de nanofiltração. (52)

2.5.3 O Fouling nas membranas

Uma das principais limitações dos processos de separação com membranas é o *fouling*, que causa a diminuição da eficiência do processo ao longo do tempo.

O *fouling* é um depósito sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, causado por quaisquer espécies que possam aderir na

superfície da membrana, diminuindo a capacidade da difusão dos íons pela mesma (152). Estas espécies podem ser macromoléculas presentes na água ou oriundas da precipitação de colóides na superfície das membranas.

Os parâmetros físicos do soluto que interferem na formação do *fouling* são: a carga, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade. A precipitação na membrana é governada pela solubilidade do soluto, e a adsorção é afetada pelas interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o soluto e a superfície da membrana. Além disso, o tamanho da molécula também influencia o *fouling*. Uma molécula grande se move mais lentamente na membrana e bloqueia o caminho para outros íons por um tempo maior, ou até mesmo definitivamente, em comparação com moléculas menores (153).

A obstrução da membrana também pode ser causada por microrganismos (*biofouling*). A diferença fundamental entre o *fouling* e o *biofouling* é a natureza dinâmica do processo. Enquanto diferentes formas de *fouling* refletem a deposição passiva de materiais orgânicos e inorgânicos na superfície da membrana, o *biofouling* é um processo dinâmico de colonização microbial e crescimento. (154).

Em situações extremas o *fouling* é irreversível fazendo com que o desempenho da membrana não possa ser restaurado, nem mesmo após a etapa de limpeza (155). Se isto ocorrer, as membranas devem ser substituídas freqüentemente e o custo desta substituição, bem como do maior consumo energético causado pelo *fouling*, deve ser considerado no consumo total do processo (156).

O *scaling* é causado pela precipitação de sais insolúveis na superfície da membrana, devido às oscilações de pH do meio. (157)

Em eletrodialise, o *scaling* pode ser mais facilmente controlado enquanto que o *fouling* e o *biofouling* exigem maior atenção. O *fouling*, particularmente, é um problema particular no caso de membranas aniônicas, pois os colóides são tipicamente de carga negativa. Esta obstrução causa um aumento na resistência e, algumas vezes, provoca

perda da seletividade da membrana. A Figura 19 representa um depósito de espécie negativa sobre a superfície de uma membrana aniônica.

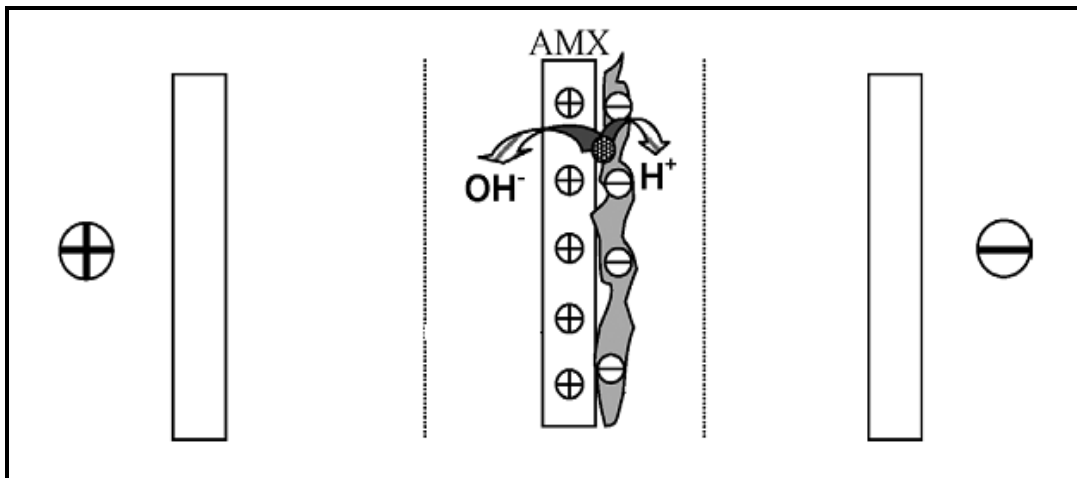


Figura 19 – Representação esquemática de *fouling* em membrana aniônica (158).

Em conseqüência do aumento da resistência, uma elevação no consumo de energia do processo também é verificada.

A Figura 20 mostra a microscopia óptica de uma membrana catiônica original, sem uso (A), e a mesma membrana após experimentos de eletrodialise de solução contendo cloreto de cálcio e carbonato de sódio (B), com a formação de “scaling”.

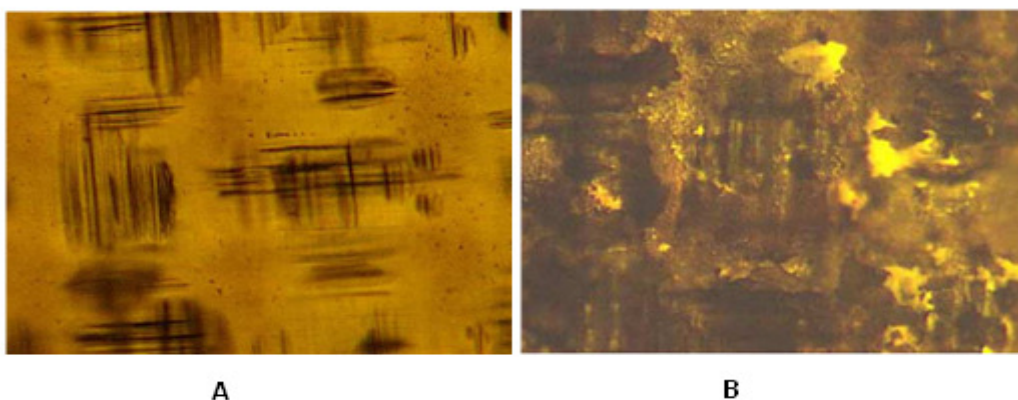


Figura 20 – Membrana catiônica sem uso (A) e membrana catiônica após experimentos de ED (B). (157)

Na nanofiltração a adsorção ou deposição de material na superfície da membrana ou, ainda, no interior dos poros, cria uma resistência adicional ao fluxo de massa através do meio levando, em consequência, a uma diminuição na permeabilidade hidráulica, ou seja, a uma queda no fluxo de permeado. (159)

Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling*, *biofouling* e *scaling* no processo de nanofiltração são descritos a seguir: (160)

- Depósito de materiais em suspensão:

A concentração de moléculas de soluto acumuladas próximo à superfície da membrana pode tornar-se tão elevada que, além do efeito de polarização por concentração, formará uma camada de gel ou torta. Isto acontece principalmente com macromoléculas, como as proteínas. Solutos de baixo peso molecular como os sais, podem atingir o limite de solubilidade e precipitar na superfície da membrana formando o *scaling*;

- Adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros:

Isto ocorre devido às interações físico-químicas do soluto com o material da membrana, causando uma diminuição efetiva no diâmetro desses poros e provocando queda no fluxo de permeado e aumento na rejeição da membrana;

- Entupimento de poros por moléculas/partículas em suspensão:

Ocorre devido à ação mecânica de bloqueio de poros por moléculas/partículas em suspensão que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior dependendo de sua morfologia;

- Crescimento microbiológico:

Ocorre devido ao acúmulo e adsorção de microrganismos na superfície da membrana.

A Figura 21 apresenta as micrografias de uma membrana de nanofiltração nova (a) e com incrustações (b).

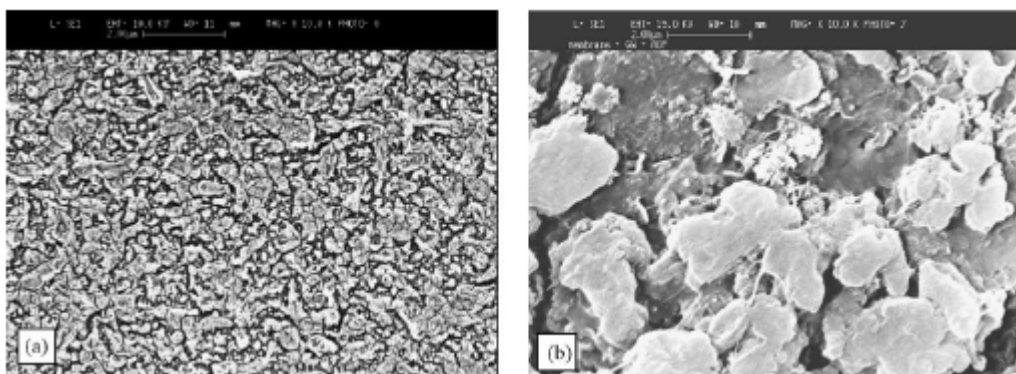


Figura 21 – Micrografias de membranas de nanofiltração nova (a) e com incrustações (b). (161)

Conforme discutido acima, os problemas operacionais causados pelo *scaling* são semelhantes aos causados pelo *fouling* e *biofouling* sendo que os mesmos cuidados com relação à limpeza e substituição das membranas devem ser observados.

Pode-se evitar os fenômenos de *scaling*, *fouling* e *biofouling* através do controle do pH do meio, pré-tratamento das soluções e dosagem de biocidas, por exemplo. No entanto, como nem sempre é possível evitar a formação destes fenômenos, é importante definir processos de limpeza periódicos a fim de prolongar a vida útil das membranas e garantir a eficiência do processo.

2.5.4 Limpeza das membranas

Até pouco tempo atrás, a maioria dos estudos relacionados à limpeza das membranas para remoção das incrustações causadas por *scaling*, *fouling* e *biofouling* limitavam-se à limpeza física, utilizando a inversão do fluxo, ou enxágües com água para a remoção das incrustações (162). Porém, como a limpeza física nem sempre é eficiente, hoje em dia, muitos pesquisadores que utilizam os processos de separação com membranas para as mais diversas finalidades, têm se

dedicado ao estudo da limpeza química das membranas com auxílio de agentes ácidos ou alcalinos e até mesmo a técnica de ultrassom vem sendo objeto destes estudos (163, 164).

A limpeza química das membranas deve ser realizada periodicamente, em intervalos de tempo definidos, para prevenir ou retardar a formação das incrustações ou deve ser programada com o objetivo de restabelecer as características iniciais de operação, como o fluxo e a permeabilidade.

Os principais agentes químicos utilizados na limpeza das membranas são as bases, os ácidos, os quelantes e os surfactantes. A Tabela 8 apresenta os agentes mais comumente utilizados para a limpeza química e suas reações usuais.

O hidróxido de sódio é eficiente na remoção do *fouling* e *biofouling* causado por matéria orgânica natural. O restabelecimento da permeabilidade da membrana tende a crescer com a concentração de hidróxido utilizada, respeitando-se os limites da membrana.

Tabela 8 – Agentes químicos utilizados na limpeza das membranas (165).

Agente	Exemplo	Reação
Base	Hidróxido de sódio (NaOH)	Hidrólise e solubilização, saponificação
Oxidante	Hipoclorito (HClO) Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Oxidação e desinfecção
Ácido	Ácido clorídrico (HCl) Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) Ácido nítrico (HNO ₃)	Solubilização
Quelato ácido	Ácido cítrico	Quelação
Quelato alcalino	EDTA	Quelação
Surfactantes	-	Emulsificação, dispersão e condicionamento da superfície

Dentre os oxidantes, o uso do hipoclorito encontra algumas limitações, pois membranas de polipropileno (PP) não são resistentes ao cloro e, além disso, seu emprego pode gerar compostos orgânicos clorados que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. A oxidação degrada os grupos da matéria orgânica natural para grupos cetona, carboxila e aldeído, o que os torna mais suscetíveis a hidrólise em níveis de pH elevado. Isto pode explicar porque a combinação de oxidantes e agentes alcalinos tende a ser mais eficaz do que o uso somente de oxidantes, especialmente quando incrustações orgânicas estão presentes.

A limpeza ácida visa eliminar cátions multivalentes, formadores do *scaling*, como os sais de dureza e os hidróxidos metálicos. Os ácidos minerais, predominante o clorídrico (HCl) e o sulfúrico (H₂SO₄) são comumente utilizados, devido a seu baixo custo, e são eficazes até níveis de pH de 1,0 para PS e PVDF, abaixo do qual problemas de integridade das membranas podem surgir.

Embora ácidos minerais fortes possam dissolver depósitos, os ácidos orgânicos como o cítrico e o oxálico são mais eficientes na remoção do *scaling*. O ácido cítrico produz o efeito “tampão” e tem boas propriedades quelantes apresentando menor risco de dano por efeito do pH, quando comparado com os ácidos minerais.

O EDTA fornece uma capacidade adicional de quelação para metais como o cálcio.

Estudos conduzidos por Song e colaboradores (161), com relação à limpeza das membranas, mostraram que a limpeza alcalina é mais eficiente para remover incrustações causadas por matéria orgânica. A Figura 22 apresenta imagens da membrana nova (a), membrana com incrustação (b), membrana limpa com surfactante (c) e membrana limpa com hidróxido de sódio (d). Pode-se observar que a imagem da membrana que passou pela limpeza alcalina (d) é muito semelhante à imagem da membrana nova (a), o que demonstra o resultado satisfatório do processo de limpeza utilizado.

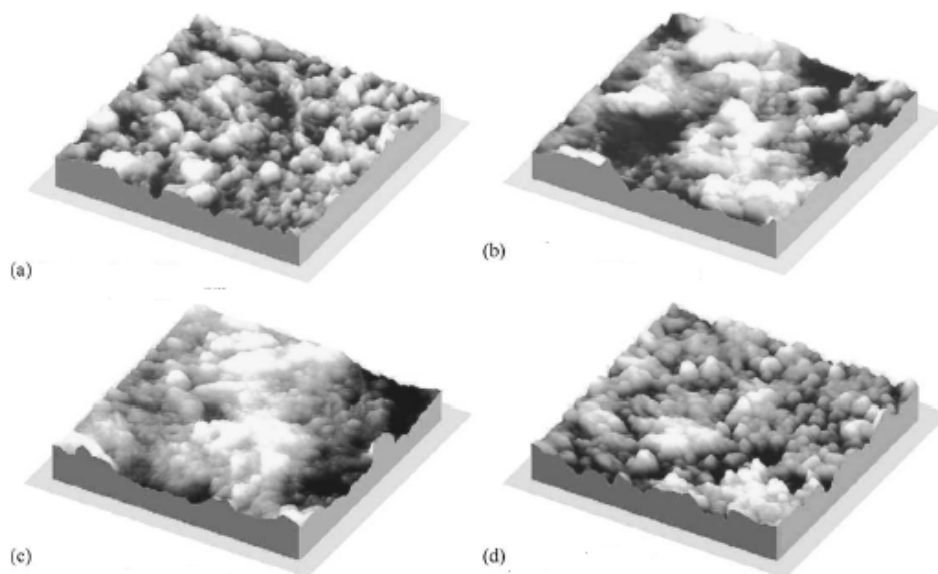


Figura 22 - Imagens da membrana nova (a), membrana com incrustação (b), membrana limpa com surfactante (c) e membrana limpa com hidróxido de sódio (d). (161)

A escolha dos agentes de limpeza, bem como a concentração e a temperatura de trabalho é um fator crítico e deve considerar a composição da membrana e as características das incrustações que devem ser removidas. Combinações incompatíveis de agentes de limpeza com a membrana podem levar à diminuição da vida útil ou até mesmo causar danos irreversíveis às membranas. (165).

Neste trabalho, tanto para a nanofiltração quanto para a eletrodialise, optou-se por utilizar limpeza alcalina para remover a incrustação das membranas.

2.6 Processos de separação com membranas na indústria do couro

Na década de 70, a técnica de eletrodialise encontrava uma das suas primeiras aplicações na indústria do couro através dos estudos de Mellon e colaboradores (166) que utilizaram-na para a separação de

eletrólitos em peles salgadas ou piqueladas avaliando, com auxílio da eletrodialise, o conteúdo de sal e ácido destas peles.

A partir daí, com intuito de recuperar a água e os produtos químicos para posterior reutilização no processo produtivo, outros processos de separação com membranas vêm sendo introduzidos no setor de curtumes, principalmente nos últimos anos, em consequência de uma exigência cada vez maior em termos de cuidados com o meio ambiente e também de preocupações de ordem econômica.

Além da eletrodialise, processos de separação com membranas aplicados à indústria do couro como a micro, ultra e nanofiltração e também a osmose inversa, têm sido objeto de interesse para diversos grupos de pesquisa.

Rao Raghava e colaboradores (167) utilizaram a técnica de ED para recuperar sais de cromo e outros sais neutros de banhos residuais de curtimento. Neste estudo observaram extração percentual na ordem de 90% para cloreto e 50% para sulfato enquanto que a concentração de cromo permaneceu praticamente estável, sugerindo que o transporte de espécies do tipo Cr (III) através das membranas utilizadas pode ser negligenciado. Para evitar o fouling das membranas os autores utilizaram EDTA ($1\text{kg}/\text{m}^3$) e também inverteram, periodicamente, a polaridade dos eletrodos, fazendo uso da eletrodialise reversa (EDR). Desta forma, mostraram ser possível a recuperação de cromo, além de sais neutros e água. Este fato constitui uma grande vantagem em relação ao processo convencional de recuperação de cromo que consiste em uma precipitação química do cromo na forma de hidróxido seguida de filtro-prensagem e posterior dissolução ácida, no qual ainda restam por recuperar os sais neutros, a água e pequenas quantidades de cromo.

Venerus (168) investigou a técnica de UF para recuperar e reciclar sal, salmoura e óleos utilizados ou gerados nas operações de conservação e descarte de peles cruas.

Fabiani e colaboradores (169) utilizaram a microfiltração seguida da ultrafiltração para recuperar e reutilizar banhos de curtimento alcançando um nível de recuperação de cromo em solução de 28%, com baixa quantidade de matéria orgânica remanescente.

Vulliermet e Aloy (170) também estudaram o emprego da NF para recuperação de banhos de curtimento vegetal e mineral em laboratório e, a partir disto, utilizaram, com sucesso, esta técnica para recuperação de banhos de curtimento ao cromo em escala industrial.

Alves e Pinho (171), do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, utilizaram a ultrafiltração para a remoção de cor de banhos residuais de tingimento. Embora enfrentando limitações por problemas de polarização por concentração e fouling, atingiram valores de remoção de cor superiores a 70%. Neste estudo o permeado foi utilizado para etapas de lavagem posteriores ao tingimento.

Scholz e Lucas (172) testaram a filtração com membranas (MF, UF, NF e OR) para recuperar quatro tipos diferentes de banhos de processo: depilação, píquel, curtimento vegetal e curtimento mineral trazendo a possibilidade de "descarga zero" mais próxima à realidade e mostrando claramente os benefícios e a viabilidade econômica da aplicação de processos com membranas na recuperação de insumos químicos de curtumes.

Viero e colaboradores (173) estudaram a UF e a NF na remoção de dureza e DQO de banhos de recurtimento atingindo resultados de remoção de 54% e 50%, respectivamente.

Estudos de Cassano e colaboradores (174) mostraram a aplicação de UF para recuperação de banhos de caleiro e desengraxe, propondo a utilização desta mesma técnica para banhos de remolho, desencalagem, purga e píquel. Mostraram ainda a associação da UF com NF para recuperação de banhos de curtimento ao cromo e sinalizaram a possibilidade do uso da NF para banhos de curtimento vegetal e OR para banhos de tingimento. Estes pesquisadores estudaram também o uso da NF para recuperação de taninos e água

de banhos residuais de curtimento vegetal reaproveitando os taninos como agentes curtentes e a água permeada para lavagens (175). As peles curtidas com o tanino recuperado apresentaram características similares às aquelas curtidas com o processo vegetal convencional e foi possível, ainda, reduzir em até 75% a DQO do efluente.

Suthanthararajan e sua equipe (176) instalaram em um curtume na Índia, uma planta piloto compreendendo pré-filtros, oxidação fotoquímica, abrandador, MF, NF e OR. As unidades de NF e OR trabalharam com pH na faixa de 7,0 – 8,5 e temperatura variando de 25-30°C. A capacidade da planta de OR foi de 1 m³ de efluente tratado de curtume por hora. Todas as unidades que precederam a unidade de OR atuaram como pré-tratamento, removendo os sólidos suspensos residuais, matéria orgânica, cálcio e magnésio minimizando, com isto, o *fouling* das membranas. O rejeito, contendo alta concentração de sais, foi submetido à evaporação solar. Com esta prática os autores obtiveram remoção de sólidos dissolvidos totais na ordem de 98%.

Ahmed e colaboradores (177) utilizaram a técnica de nanofiltração para a remoção de sulfetos de banhos das etapa de ribeira, alcançando uma remoção de 100% para sulfetos, 99% para turbidez e 48% para condutividade.

Chandan Das e colaboradores (178) estudaram a recuperação de cromo de banhos residuais de curtimento através da técnica de NF seguida por OR, atingindo valores de retenção de cromo entre 91% e 98% com a NF e 98,8% e 99,7% com a OR. As concentrações de cromo e DQO no permeado após a OR ficaram dentro dos limites permitidos para lançamento de efluentes. Em outro estudo (179), aplicaram NF seguida de OR para recuperação do banho residual de remolho onde apontaram a possibilidade de o material retido na OR, rico em cloreto de sódio, ter reuso na etapa de píquel.

Fababuj-Roger e equipe (180) investigaram a aplicação da UF seguida de OR após o tratamento físico-químico convencional e observaram uma diminuição significativa nos valores de cor e turbidez

após a UF. No entanto, perceberam que a DQO somente apresentou redução significativa após a OR. Os pesquisadores explicaram este fato com base no tamanho de poro das membranas uma vez que, no estudo, a DQO era constituída principalmente de proteínas hidrolizadas de baixo peso molecular e agentes redutores inorgânicos que permearam através da membrana de UF.

Piá e colaboradores (181) investigaram a aplicação da nanofiltração para a recuperação de sais e da água de banhos da etapa de píquél, com objetivo de reuso da água recuperada na etapa de remolho. Os couros produzidos com o permeado da nanofiltração apresentaram características similares àquele produzido com a água de abastecimento normal da empresa, comprovando o êxito do reuso.

Prabhavathy e De (182) estudaram a aplicação da nanofiltração e osmose inversa, precedidas de etapas de sedimentação e coagulação, para tratamento de efluentes provenientes da etapa de engraxe e conseguiram atingir valores de DQO entre $117 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e $174 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, ficando abaixo do valor de $250 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ estabelecido pela legislação em questão.

Em trabalho realizado no LACOR – PPGE3M/UFRGS, Streit (46) estudou a aplicação da técnica de eletrodialise, associada à técnica de fotoeletrooxidação, no tratamento de efluentes de curtume e alcançou eficiência de remoção maior do que 98% para sódio, magnésio, cloreto, sulfato e nitrogênio amoniacal. A água obtida do tratamento através da associação das técnicas de FEO-ED apresentou características similares à água de abastecimento utilizada e, quando reusada no processo produtivo, permitiu a produção de couros similares aos produzidos com a água de abastecimento, comprovando a eficácia da eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume.

Em outro trabalho, realizado no Laboratório de Separação com Membranas do Instituto Superior Técnico, da Universidade Técnica de Lisboa, Streit (183) estudou a aplicação da nanofiltração no tratamento de efluentes de curtume e alcançou coeficientes de rejeição de 94%

para carbono orgânico total, 99% para polifenóis (taninos), 56% para condutividade, 59% para nitrogênio total e 48% para nitrogênio amoniacal.

Pode-se notar, pela revisão da literatura, que cada vez mais os processos de separação com membranas encontram aplicação na indústria do couro.

Em vista disso, este trabalho pretende estudar a aplicação das técnicas de nanofiltração e eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume, com intuito de reduzir os teores de matéria orgânica - principalmente taninos - e sais, possibilitando o cumprimento da legislação atual e o reuso da água no processo produtivo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Soluções de Trabalho

Os experimentos foram realizados, no mínimo, em duplicata utilizando-se soluções sintéticas com o objetivo de simular prováveis composições de efluente de curtume:

- Após o tratamento convencional (Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1);

- Após o pré-tratamento por nanofiltração (Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3).

Para o preparo da Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, inicialmente foram estudadas as características aproximadas de um efluente de curtume após tratamento convencional, no Brasil, obtidas a partir da média de 20 dados aleatórios fornecidos por um laboratório acreditado pelo INMETRO, segundo a norma ABNT-NBR/ISO/IEC 17025:2005, especializado em análise de águas residuais de curtume. A média dos dados fornecidos está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Características médias do efluente de curtume após tratamento convencional.

Parâmetro	Concentração
DQO	100 - 400 mgO ₂ .L ⁻¹
Nitrogênio Total	20 - 300 mg.L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	20 - 250 mg.L ⁻¹
Condutividade	1 - 12 mS.cm ⁻¹

De acordo com as composições apresentadas na Tabela 10, a Solução Sintética 0 e a Solução Sintética 1 foram preparadas utilizando-se sais para simular a fração inorgânica e uréia, peptona de soja e

tanino para simular a fração orgânica presente no efluente. A fonte de nitrogênio na Solução Sintética 0, além do cloreto de amônio, é um composto de baixo peso molecular, a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), enquanto que na Solução Sintética 1 é um composto de alto peso molecular, a peptona de soja, que representa as proteínas degradadas durante o processamento das peles. O tanino, composto por moléculas de polifenóis de alto peso molecular, é utilizado como curtente e apresenta baixa biodegradabilidade, diminuindo a eficiência do tratamento biológico, conforme já comentado no item 2.3.1 – Caracterização geral do efluente.

Tabela 10 - Características das soluções sintéticas utilizadas nos experimentos de NF.

Componente	Concentração (g.L ⁻¹)	
	Sol. Sintética 0	Sol. Sintética 1
NH ₄ Cl	0,76	0,40
Na ₂ SO ₄	3,00	1,50
MgCl ₂	4,00	2,00
Uréia	0,21	-
Peptona de soja	-	0,50
Tanino	0,30	0,30

Para o preparo da Solução Sintética 2, as características do efluente de curtume após o pré-tratamento por nanofiltração foram obtidas experimentalmente, no Laboratório de Processos de Separação por Membranas do IST – Instituto Superior Técnico – da Universidade Técnica de Lisboa, em Portugal. Para tanto, foi aplicada a técnica de nanofiltração para tratamento da Solução Sintética 1, com peptona de soja, que melhor simulava o efluente de curtume após tratamento convencional, ainda com a presença de proteínas. Para o preparo da Solução Sintética 2 foi considerada a remoção obtida com a membrana NF 270, que apresentou os melhores resultados nos experimentos de

nanofiltração. Os dados da remoção obtida com a nanofiltração da Solução Sintética 1 estão apresentados na Tabela 11.

Para o preparo da Solução Sintética 3, utilizou-se uma quantidade de matéria orgânica (representada neste estudo por peptona e tanino) aproximadamente dez vezes maior do que a contida na Solução Sintética 2, com o intuito de avaliar a influência da quantidade de matéria orgânica na eficiência dos experimentos de ED.

Tabela 11 – Remoções obtidas após aplicação da técnica de nanofiltração para tratamento das soluções binárias e Solução Sintética 1 com a membrana NF 270.

Solução Sintética 1	Remoção obtida f(%)
COT	94
Polifenóis	99
Condutividade	52
N. Total	59
N. Amoniacal	48

A partir das remoções obtidas nos experimentos de nanofiltração, as Soluções Sintéticas 2 e 3 foram preparadas conforme concentrações apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Características das soluções sintéticas utilizadas nos experimentos de ED.

Componente	Concentração (g.L ⁻¹)	
	Sol. Sintética 2	Sol. Sintética 3
NH ₄ Cl	0,40	0,40
Na ₂ SO ₄	1,50	1,50
MgCl ₂	2,00	2,00
Peptona de soja	0,03	0,25
Tanino	0,003	0,03

As soluções sintéticas assim preparadas foram caracterizadas em termos de DQO, COT, condutividade, nitrogênio total e amoniacal, sódio, magnésio, cloreto e sulfato. Esta caracterização está apresentada na Tabela 13. Embora a Solução Sintética 0 e a Solução Sintética 1 tenham apresentado valor de DQO superior à média dos dados pesquisados, optou-se por utilizá-las assim, de modo a simular uma situação ainda mais crítica em termos de matéria orgânica.

Tabela 13 – Características das soluções preparadas para simular o efluente de curtume após tratamento convencional (Solução Sintética 0 e 1) e o efluente final de curtume após tratamento por nanofiltração. (Solução Sintética 2 e 3).

Parâmetro	Concentração			
	Sol. Sint. 0	Sol. Sint. 1	Sol. Sint. 2	Sol. Sint. 3
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	492	907	28,0	312
COT (mg.L ⁻¹)	130	290	15,0	140
N total (mg.L ⁻¹)	240	270	112	123
N amoniacal (mg.L ⁻¹)	230	99,0	51,0	88,0
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	10,0	8,35	4,88	4,67
Sódio (mg.L ⁻¹)	1050	950	413	458
Magnésio (mg.L ⁻¹)	1025	998	335	365
Cloreto (mg.L ⁻¹)	3405	3342	819	840
Sulfato (mg.L ⁻¹)	2070	1989	761	770

3.2 Membranas de nanofiltração

Para os experimentos de nanofiltração foram utilizadas as membranas comerciais compósitas NF 200 e NF 270, fornecidas pela Filmtec (Dow Química - EUA). As características das membranas, obtidas do catálogo do fabricante, são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 – Características das membranas de NF utilizadas.

Membrana	Composição	T máxima (°C)	P máxima (bar)	pH
NF 200	Poliamida	45	41	3 - 10
NF 270	Poliamida	45	41	3 -12

3.3 Membranas de eletrodialise

Para os experimentos de eletrodialise foram utilizadas membranas comerciais chinesas HDX 100 (catiônica) e HDX 200 (aniônica) fornecidas pela Hydrodex. As características destas membranas são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Características das membranas utilizadas nos experimentos de ED (184).

Parâmetro	Unidade	HDX100 CATIÔNICA	HDX200 ANIÔNICA
Contenção de água	%	35 – 50	30 - 45
Capacidade de troca iônica	mol.kg ⁻¹ (seca)	≥2,0	≥1,8
Resist. Superf. Membrana (0,1 mol NaCl)	Ohm.cm ⁻²	≤ 20	≤ 20
Penetração Seletiva (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥90	≥89
Resistência de Ruptura	MPa	≥ 0,6	≥ 0,6
Grau de expansão	%	≤ 2	≤ 2
Permeabilidade de água	mL.h.cm ⁻²	≤0,1 (abaixo de 0,2 MPa)	≤0,2 (abaixo de 0,035 MPa)

3.4 Experimentos de Nanofiltração

Os experimentos de nanofiltração foram realizados no Laboratório de Processos de Separação por Membranas do IST – Instituto Superior Técnico – da Universidade Técnica de Lisboa, em Portugal. Foram

utilizadas células planas de laboratório conforme esquema apresentado na Figura 23. Cada célula é constituída por duas partes destacáveis separadas por uma placa porosa que serve de suporte para uma membrana plana, conforme mostrado na Figura 24.

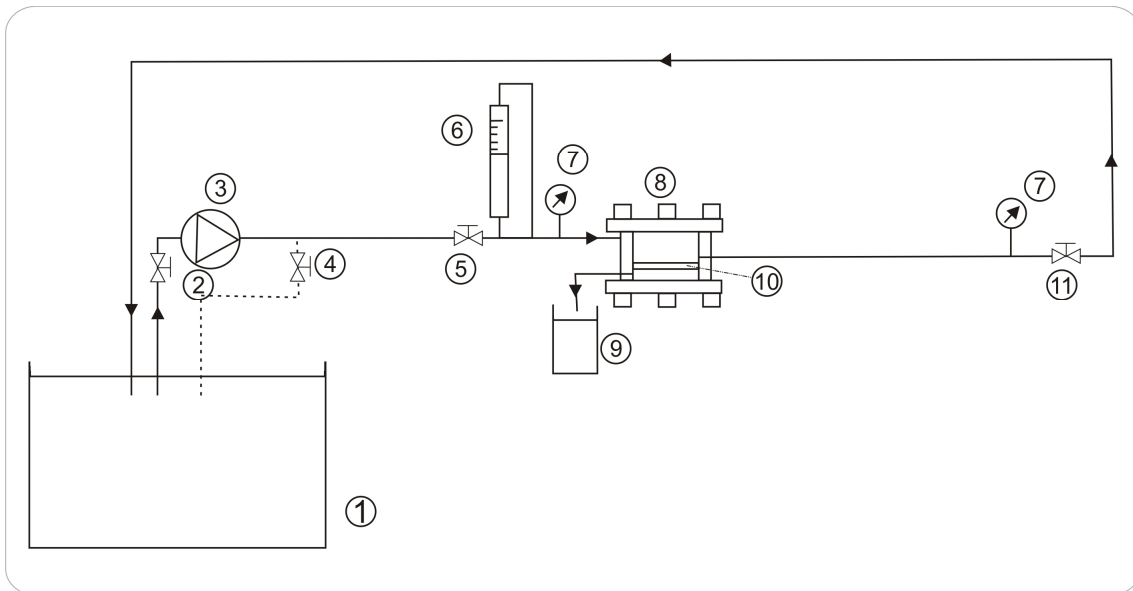


Figura 23 – Esquema da instalação de nanofiltração (185). 1–Alimentação; 2–Válvula de dois estágios; 3–Bomba; 4 e 5- Válvula de dois estágios; 6–Rotâmetro; 7–Manômetro; 8–Célula NF; 9–Saída do permeado; 10-Membrana; 11–Válvula reguladora de pressão.

A área superficial de membrana era de 13,2 cm². A temperatura da alimentação foi mantida entre 20 °C e 25 °C, em todos os experimentos. As membranas foram primeiramente compactadas através da circulação de água pura (condutividade <1μS.cm⁻¹) sob pressão de 8,0 bar durante 3h. Este passo tem como objetivo eliminar quaisquer efeitos posteriores de alterações da estrutura da membrana devido à pressão e que possam refletir no decréscimo do fluxo de permeado nos ensaios posteriores.



Figura 24 – Célula de nanofiltração utilizada nos experimentos.

Experimentos com as Soluções Binárias, Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1 foram conduzidos em modo de recirculação total, ou seja, o concentrado e o permeado foram recirculados ao tanque de alimentação de modo a preservar as características iniciais da solução de alimentação. Isto só foi possível pela configuração da instalação de NF utilizada, na qual o volume de permeado de cada célula é mínimo (mL) quando comparado com o volume da alimentação (5L) devido à pequena área superficial de membrana (13,2 cm²). Teve-se também o cuidado da quantidade de permeado recolhida como amostra ser a mínima possível de modo a não afetar a concentração da alimentação. Os ensaios foram realizados com velocidade de 150L.h⁻¹ e 8,0 bar de pressão transmembrana, para avaliar os coeficientes de rejeição (f).

O tempo de estabilização para cada experimento foi de 30 min. As amostras iniciais da solução de alimentação foram retiradas após este tempo de estabilização.

A concentração de sais nas Soluções Binárias foi obtida através de uma curva de calibração da condutividade versus concentração de sal.

Experimentos de nanofiltração com a Solução Sintética 0 e Solução sintética 1 também foram conduzidos com variação das condições operacionais de velocidade (100, 150 e 200 L.h⁻¹) e pressão transmembrana de 1 a 8 bar. Os experimentos foram avaliados em termos de extração percentual e com relação ao fluxo em função da pressão transmembrana.

3.5 Curvas Corrente Voltagem e Experimentos de Eletrodialise

Para a construção das curvas corrente-voltagem e para os ensaios de eletrodialise utilizou-se o esquema geral apresentado na Figura 25 com uma célula de bancada de cinco compartimentos e área de membrana de aproximadamente 16 cm², conforme demonstrado na Figura 26 e Figura 27.

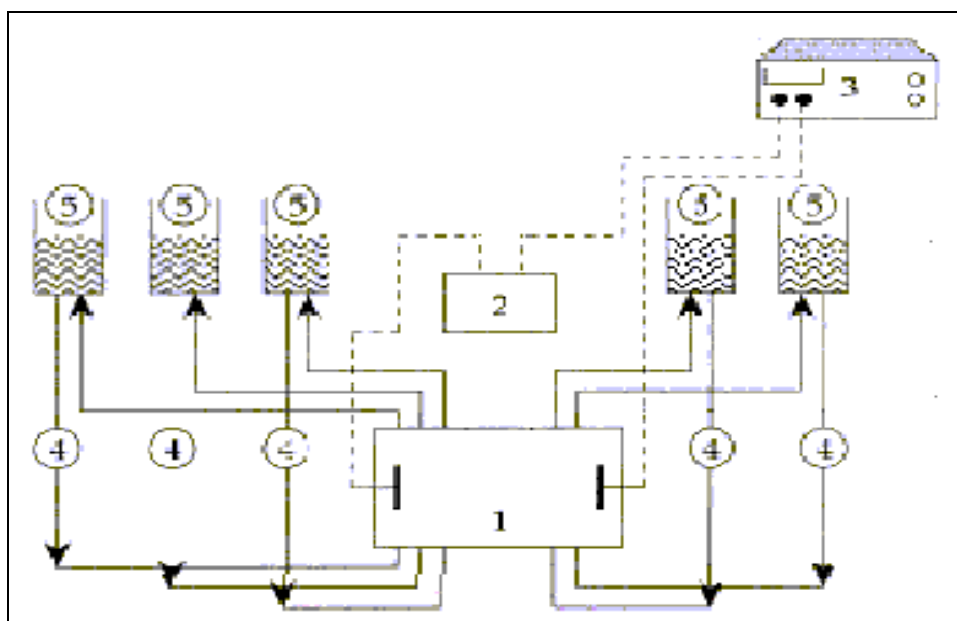


Figura 25 - Representação esquemática do sistema de bancada empregado. 1- célula de ED; 2-Miliamperímetro; 3- Fonte de corrente; 4- Eletrodo de pH; 5- Reservatório. (46)

Como cátodo e ânodo utilizou-se uma chapa de titânio revestida com óxido de titânio e rutênio na proporção de 70/30, com área efetiva de aproximadamente 20 cm². Nos eletrodos foi utilizada uma solução de sulfato de sódio 0,02M, que proporcionou condutividade semelhante às soluções de trabalho utilizadas.

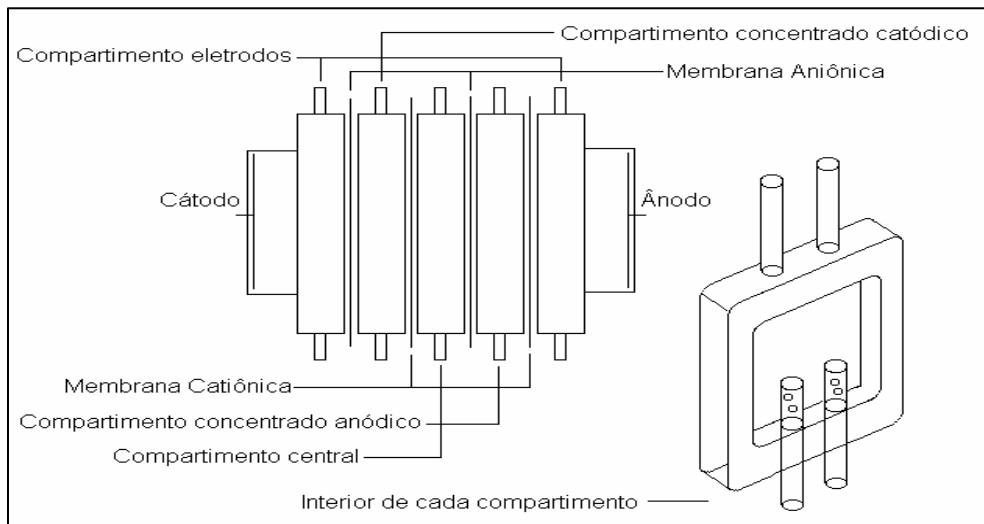


Figura 26 - Célula de ED de bancada de cinco compartimentos. (46)

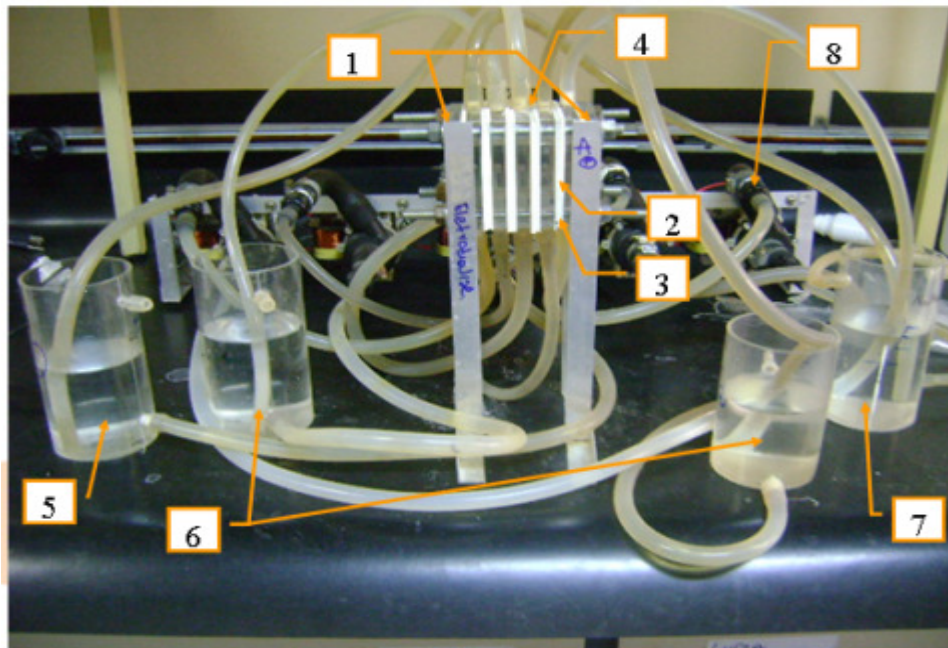


Figura 27 - Célula de eletrodiálise de bancada utilizada nos experimentos. 1-Eletrodos; 2-Espaçadores; 3-Membranas; 4-Fios de platina; 5-Compartimento Diluído; 6-Compartimento Concentrados Cátodo e Ânodo; 7-Compartimento Eletrodos; 8-Bombas.

3.5.1 Curvas corrente-voltagem

As curvas corrente-voltagem para as membranas aniônica e catiônica foram realizadas com a Solução Sintética 2 e com a Solução Sintética 3 e também com uma solução de sulfato de sódio com a mesma condutividade destas soluções, ou seja, solução de sulfato de sódio 0,02M.

As membranas foram equilibradas na solução de trabalho por, no mínimo, 24 horas antes da realização das curvas.

Utilizou-se uma fonte de corrente constante para aplicar incrementos sucessivos de corrente elétrica em intervalos de dois minutos. Ao final de cada intervalo foram registrados dados de corrente aplicada e potencial da membrana. A diferença de potencial entre as duas interfaces da membrana (aniônica e catiônica) foi medido através de multímetros conectados a fios de platina, conforme apresentado na Figura 28. Também foram registrados os valores de potencial total da célula.

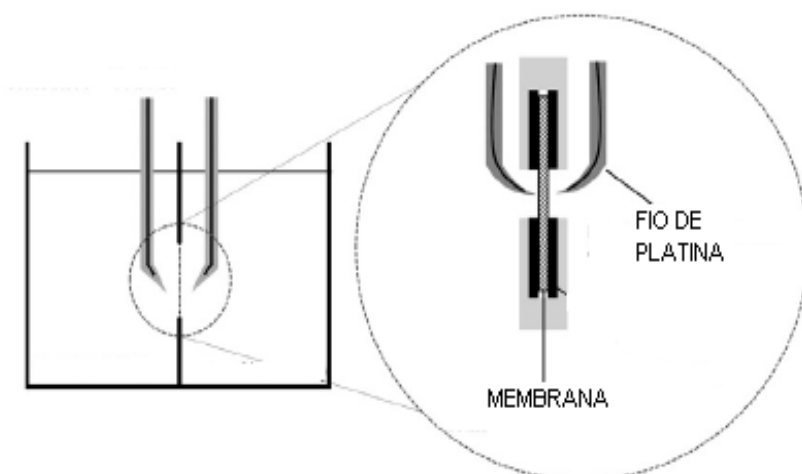


Figura 28 – Representação do esquema utilizado para a medida do potencial transmembrana. (154)

3.5.2 Experimentos de Eletrodialise

Para a realização dos ensaios de eletrodialise as membranas foram equilibradas na solução de trabalho correspondente por um período mínimo de 24h antes da realização dos mesmos.

No início do ensaio colocou-se 600 mL da solução de trabalho a ser estudada (Solução Sintética 2 ou Solução Sintética 3) no reservatório do compartimento central e nos reservatórios dos compartimentos anódico e catódico. Nos reservatórios dos compartimentos dos eletrodos foi utilizado 600mL de solução de Na_2SO_4 0,02M. A seguir, acionou-se as bombas por aproximadamente 20 minutos, com aplicação de 40 mA de corrente. O valor de 40 mA corresponde à corrente limite obtida a partir da avaliação das curvas de polarização realizadas com as soluções de trabalho, conforme descrito em 2.5.1.3 – Determinação da corrente limite; 3.6.1 – Curvas corrente-voltagem e 4.2.1 – Curvas de polarização. Após este tempo, substituiu-se a solução de trabalho dos três compartimentos centrais por uma nova porção de 600 mL da Solução Sintética 2 ou Solução Sintética 3 e acionou-se as bombas por 10 minutos, sem aplicação de corrente elétrica, com objetivo de fazer a solução circular por todo o sistema. Depois disto, retirou-se 20 mL de amostra do compartimento diluído. Esta foi considerada a amostra inicial. Em seguida, através da fonte de corrente, passou-se a aplicar 40 mA de corrente elétrica durante todo o tempo determinado para o ensaio. Os controles de pH e condutividade foram realizados de 30 em 30 minutos e as amostras para avaliação do transporte de íons, também de 20 mL, foram retiradas de 1 em 1 hora, de acordo com o tempo de duração do ensaio de eletrodialise, que foi de 5 horas para todos os experimentos que tinham por objetivo avaliar a extração percentual de íons.

3.5.2.1 Ensaio para avaliação de envelhecimento das membranas

Para avaliar o comportamento das membranas, com relação à matéria orgânica, e o desempenho do sistema de eletrodialise durante o tratamento do efluente simulado pela Solução Sintética 2 ou Solução Sintética 3, realizou-se um ensaio de eletrodialise com duração de 400h. Este tempo foi estabelecido em função de trabalho anterior realizado no LACOR, que também estudou o desgaste das membranas de eletrodialise. (186)

Para este ensaio foi utilizada a mesma instalação de bancada apresentada nas Figuras 25, 26 e 27, utilizando-se as mesmas membranas e eletrodos.

As membranas foram equilibradas na Solução Sintética 2 ou Solução Sintética 3 por um período mínimo de 24h. Após, colocou-se 5 litros desta solução no reservatório do compartimento central (diluído) e 600 mL nos reservatórios dos compartimentos anódico e catódico. No reservatório do compartimento dos eletrodos (os reservatórios dos eletrodos foram juntados no mesmo compartimento para efeitos deste ensaio) foi utilizado 600mL de solução de Na_2SO_4 0,02M. A seguir, acionou-se as bombas e aplicou-se 40 mA de corrente. Foram realizados controles de pH, condutividade, potencial das membranas e potencial total da célula ao longo das 400 h de ensaio. O ensaio foi realizado em modo de recirculação total para estudar a influência da matéria orgânica sobre as membranas.

Ao longo do tempo observou-se que a condutividade da solução dos eletrodos baixava, em função do transporte dos íons dos eletrodos que migravam para os compartimentos concentrados anódico e catódico, o que ocasionava um aumento do potencial total do sistema. Desta forma, foi necessário adicionar quantidades de Na_2SO_4 suficientes para restabelecer a condutividade inicial da solução dos eletrodos sempre que este fato era observado, para dar continuidade ao ensaio.

Da mesma forma, no decorrer do ensaio, observou-se que as condutividades das soluções dos compartimentos concentrados anódico e catódico aumentava, devido à migração de íons do compartimento diluído e também dos eletrodos para estes compartimentos. Então, periodicamente, foi necessário retirar uma porção de solução destes compartimentos e substituir este volume por água destilada para, assim, diminuir a condutividade a fim de não prejudicar o transporte ao longo do ensaio.

Com relação ao compartimento diluído, sempre que a condutividade atingia valor em torno de $0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$, a ponto de elevar o potencial total do sistema, a solução do compartimento diluído era substituída por nova porção de Solução Sintética 2 ou Solução Sintética 3, conforme o caso, de forma a restabelecer a condutividade e dar continuidade ao ensaio.

Ao final de 400h a célula foi aberta para avaliação das membranas.

3.6 Limpeza das membranas

Para a limpeza das membranas de nanofiltração utilizou-se uma solução de surfactante alcalino (Ultrasil® - Henkel Alemanha) na concentração de 5%. A solução de detergente foi colocada no tanque de alimentação da instalação de nanofiltração de modo a recircular por todo o sistema, sem aplicação de pressão, por 30 minutos. Após, a solução de limpeza foi descartada e passou-se a recircular água destilada por todo o sistema, em porções de 5L, a fim de enxaguar a instalação e remover o residual de surfactante. Optou-se por monitorar o pH das porções de enxágüe, após recirculação de 30 minutos, e comparar o valor com o pH inicial da água destilada utilizada. Enquanto o valor do pH das porções permaneceu maior do que o valor do pH

inicial da água destilada seguiram-se os enxágües, até que o pH da porção de enxágüe, após recirculação de 30 minutos, atingisse o mesmo valor do pH inicial da água destilada utilizada garantindo, assim, a remoção total do surfactante utilizado. Foram necessárias 6 porções, de 5L cada, para o enxágüe da instalação. Cabe salientar que a remoção total do surfactante considerando o equilíbrio do pH foi necessária para evitar interferências nas condições do estudo e possibilitar a avaliação das membranas. Na prática, durante a operação contínua de uma planta de nanofiltração, pode ser utilizado apenas um enxágüe para remover os resíduos da limpeza e, ainda, este enxágüe pode ser feito com o próprio permeado que, após, pode retornar à alimentação, evitando gastos desnecessários de água limpa e permitindo a continuidade do processo.

Para a limpeza das membranas de eletrodialise utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio na concentração de 35 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹, respectivamente, com o objetivo de potencializar a ação alcalina para a remoção da matéria orgânica. As membranas aniônica e catiônica foram imersas nesta solução por um período de 30 minutos. A seguir, as membranas foram retiradas da solução e enxaguadas com água destilada e, depois, deixadas de molho também em água destilada. Após 30 minutos de molho, realizou-se a medida do pH da água deste molho e comparou-se com o valor do pH inicial da água destilada utilizada na limpeza das membranas. Enquanto o valor do pH permaneceu maior que o valor do pH inicial da água destilada, substituiu-se a água destilada do molho por nova porção e deixou-se as membranas novamente em contato com a água por 30 minutos, repetindo-se o processo até que o pH da água de molho das membranas atingisse o mesmo valor do pH inicial da água destilada utilizada na limpeza das mesmas. Foram necessários 90 minutos, divididos em três molhos de 30 minutos cada um, para que houvesse equiparação do valor de pH e o processo de limpeza fosse encerrado. Na limpeza das membranas de eletrodialise também foi necessária a

remoção total da solução de limpeza, a fim de evitar sua interferência nas condições do estudo e possibilitar a avaliação das membranas. Vale ressaltar que, na operação contínua de uma planta de eletrodialise, pode ser utilizado apenas um enxágüe para remover os resíduos da limpeza e, ainda, este enxágüe pode ser feito com a própria água do compartimento diluído, evitando gastos desnecessários de água limpa e permitindo a continuidade do processo.

Para avaliar a eficácia do processo de limpeza das membranas de nanofiltração foram realizados ensaios para determinar a permeabilidade hidráulica das mesmas. Estes valores foram comparados com os valores de permeabilidade obtidos para as membranas novas para fins de avaliação do processo de limpeza.

Para avaliar o processo de limpeza das membranas de eletrodialise observou-se visualmente o aspecto das mesmas, foram realizados ensaios de TGA e MEV/EDS e também se utilizou as membranas limpas em experimentos de eletrodialise com duração de 5h.

3.7 Metodologia Analítica

As análises foram realizadas nos laboratórios da Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico – IST, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – ISEL, na Central Analítica da Universidade Feevale e nos laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: LACOR – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais; LAPOL – Laboratório de Materiais Poliméricos e CME – Centro de Microscopia, de acordo com as seguintes metodologias:

TOC: através de equipamento analisador de carbono orgânico total marca Analytical Aurora modelo 1030 previamente calibrado com hidrogenofalato de potássio na faixa de 10 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹;

Polifenóis: através da técnica de absorção molecular na região do UV – VIS utilizando ácido tânico como padrão na faixa de 0,0 a 250 mg.L⁻¹;

Nitrogênio total: titulometria, de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20^a Ed., 2005;

Condutividade: medida direta com condutivímetro;

pH: medida direta com peagômetro;

DQO: refluxo aberto e titulometria, de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20^a Ed., 2005;

Sódio, nitrogênio amoniacal, magnésio, cloreto, e sulfato: através de cromatografia iônica em equipamento marca Dionex modelo ICS 3000;

TGA: através de analisador termogravimétrico marca TA Instruments modelo TGA 2050 no intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, sob atmosfera de gás nitrogênio.

MEV/EDS: através de microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva marca JOEL modelo 5800.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Nanofiltração

As membranas utilizadas nos experimentos da nanofiltração foram caracterizadas em termos de permeabilidade hidráulica. O fluxo de água permeada através da membrana foi medido em pressões de 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 bar e a permeabilidade hidráulica da membrana foi obtida pela declividade da reta fluxo versus ΔP , conforme descrito em 2.5.2.1 – Permeabilidade hidráulica das membranas. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para as membranas NF 200 e NF 270.

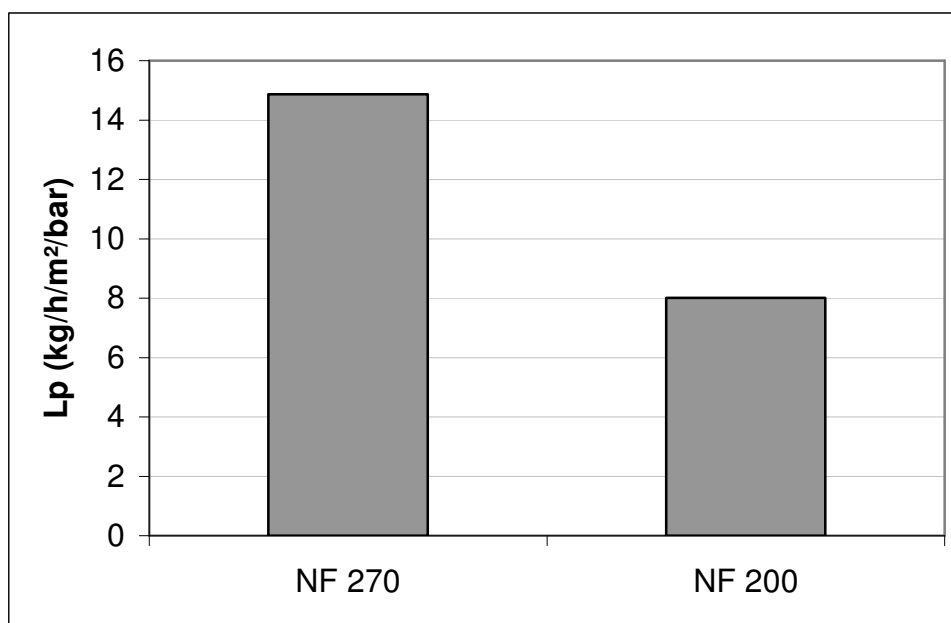


Figura 29 – Permeabilidade hidráulica para as membranas NF 270 e NF 200.

A Figura 30 e Figura 31 apresentam os fluxos de permeação versus a pressão transmembrana durante os ensaios de NF com as membranas NF 200 e NF 270, respectivamente, com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1. Pode-se notar que a relação fluxo versus pressão transmembrana é linear para ambas as soluções e que os valores obtidos para a Solução Sintética 1 foram sempre mais baixos do que

aqueles obtidos para a Solução Sintética 0, pois a Solução Sintética 1 possui um componente de alto peso molecular, a peptona de soja. Os fluxos de permeação para ambas as Soluções Sintéticas foram menores do que aqueles relativos à água pura (PWP), considerando a mesma pressão transmembrana, para as duas membranas estudadas. Esta queda no fluxo de permeação em relação à água pura é devida aos componentes das Soluções Sintéticas, que vão sendo retidos pela membrana de nanofiltração como, neste caso, tanino, peptona e alguns sais. Todavia, o comportamento linear do fluxo versus pressão transmembrana sugere que a polarização por concentração não afetou as membranas nas condições deste estudo. No entanto, ao longo do uso, as substâncias retidas pela membrana podem contribuir para uma possível formação de *fouling*, *biofouling* e *scaling*, tendo como consequência a queda no fluxo de permeado.

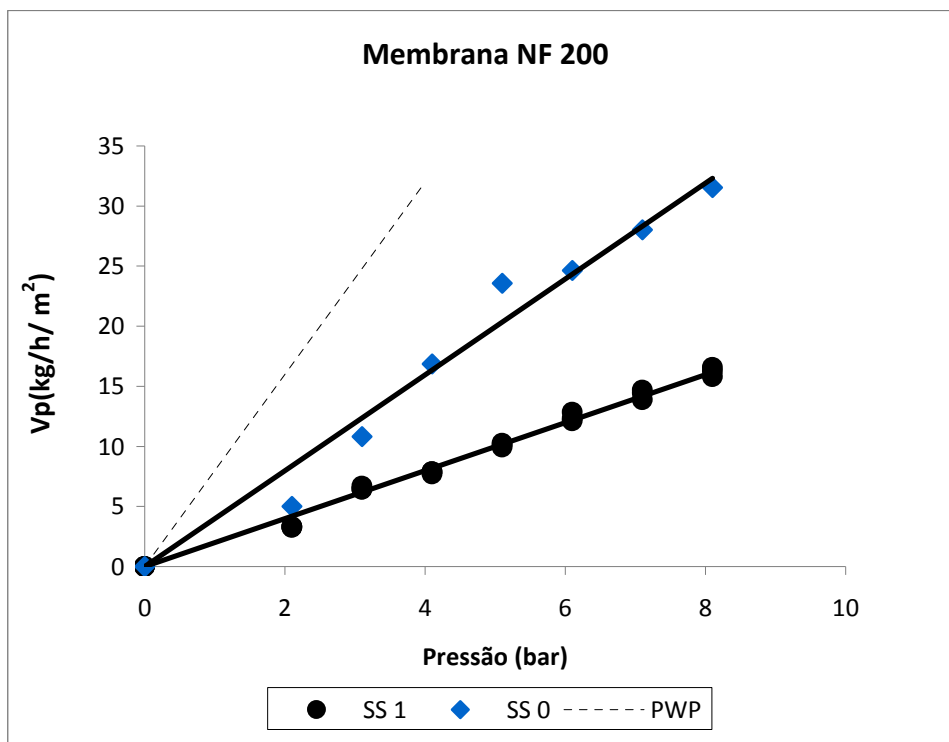


Figura 30 – Variação do fluxo do permeado (V_p) da Solução Sintética 0, Solução Sintética 1 e água (PWP) versus pressão transmembrana (ΔP), para a Membrana NF 200.

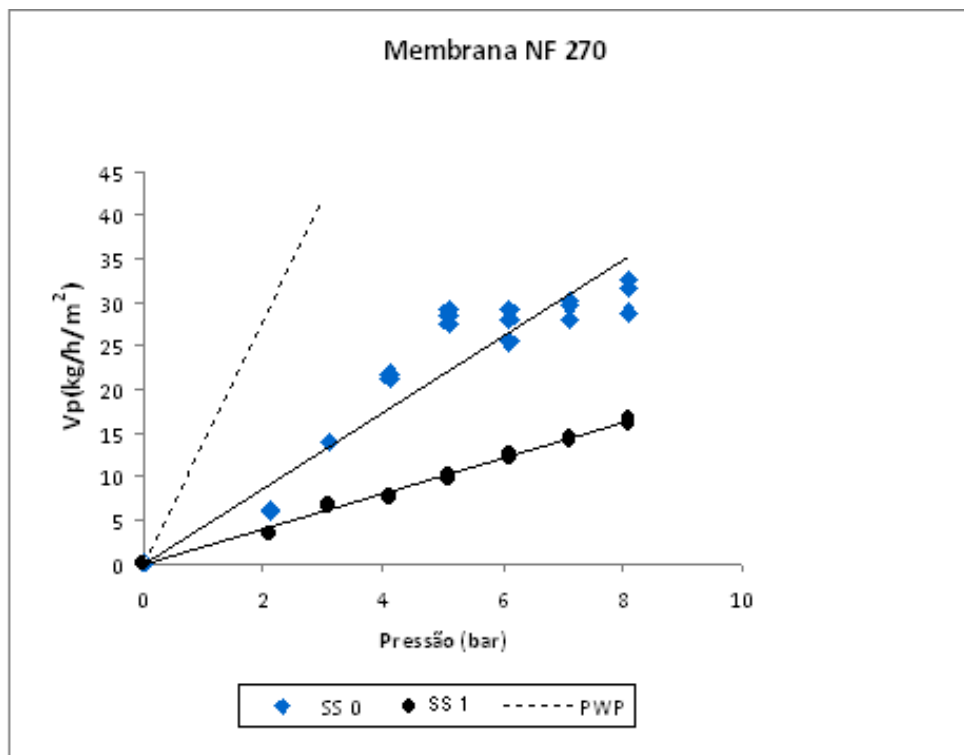


Figura 31 - Variação do fluxo do permeado (V_p) da Solução Sintética 0, Solução Sintética 1 e água (PWP) versus pressão transmembrana (ΔP), para a Membrana NF 270.

A Tabela 16 apresenta as rejeições obtidas nos experimentos de nanofiltração realizados com velocidade de 150 L.h^{-1} e $8,0 \text{ bar}$ para as soluções binárias dos componentes da Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1. Os sais foram avaliados através de medidas de condutividade, utilizando curvas de calibração de condutividade versus concentração do sal. Uréia, peptona e tanino foram avaliados através de medidas de COT e tanino também foi avaliado pelo teor de polifenóis.

Tabela 16 – Rejeições obtidas com as soluções binárias.

Membrana	Rejeições (%)							
	NaCl	NH ₄ Cl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CO(NH ₂) ₂	Peptona	Tanino	Tanino (polifenóis)
NF 200	50	92	81	80	8	88	100	97
NF 270	48	59	100	94	0	89	100	97

Os dados apresentados na Tabela 16 mostram que as rejeições para a Uréia, composto de baixo peso molecular, foram muito baixas (8%) para a membrana NF 200 e nula para a membrana NF 270. Já para a peptona, composto de alto peso molecular, as rejeições foram de aproximadamente 90% com ambas as membranas. Os sais monovalentes foram parcialmente rejeitados enquanto que a rejeição dos sais bivalentes alcançou valores de 80% para a membrana NF 200 e valores próximos a 100% para a membrana NF 270.

A Tabela 17 apresenta as rejeições em termos de COT, polifenóis, condutividade, nitrogênio total e amoniacal para a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, obtidas nos experimentos de nanofiltração com velocidade de 150 L.h⁻¹ e pressão de 8 bar.

Observa-se que as rejeições para nitrogênio amoniacal foram semelhantes para ambas as membranas com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, enquanto que para nitrogênio total as rejeições obtidas com a Solução Sintética 0 foram menores do que com a Solução Sintética 1. As rejeições de sais, avaliadas pela medida da condutividade, e polifenóis (taninos) também foram semelhantes para ambas as Soluções e membranas. Conforme a expectativa, a rejeição em termos de COT foi maior com a Solução Sintética 1 devido à contribuição da peptona.

Tabela 17 - Coeficientes de rejeição aparente para a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1. Pressão Transmembrana 8 bar. Velocidade de circulação de alimentação 150 L.h⁻¹.

Membrana	f (%) COT	f (%) Polifenóis	f (%) Condutividade	f (%) N total	f (%) N amoniacal
NF 200 (SS 0)	81	99	57	30	38
NF 270 (SS 0)	78	99	58	25	48
NF 200 (SS 1)	94	99	56	58	37
NF 270 (SS 1)	94	99	52	59	48

As Figuras 32 a 35 mostram, em função da pressão transmembrana, os coeficientes de rejeição para sais (condutividade) e COT. Para ambas as membranas, ocorreu um aumento na rejeição de sais com o aumento da pressão transmembrana, atingido valores próximos de 60% à pressão de 8,0 bar, conforme apresentado anteriormente na Tabela 17. Com relação ao COT, os coeficientes de rejeição são praticamente independentes da pressão transmembrana para ambas as Soluções Sintéticas. Para a Solução Sintética 0 a rejeição de COT atingiu valores médios em torno de 73% para ambas as membranas, enquanto que para a Solução Sintética 1 o valor médio de rejeição de COT foi de 92%, para as duas membranas estudadas.

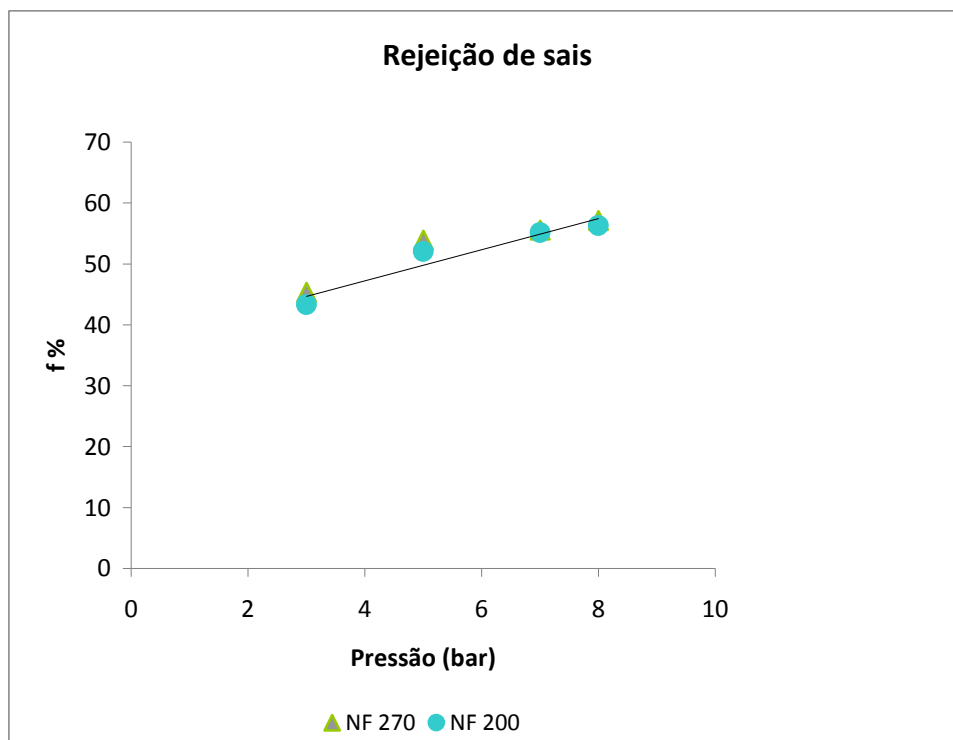


Figura 32 – Coeficientes de rejeição de sais (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 0.

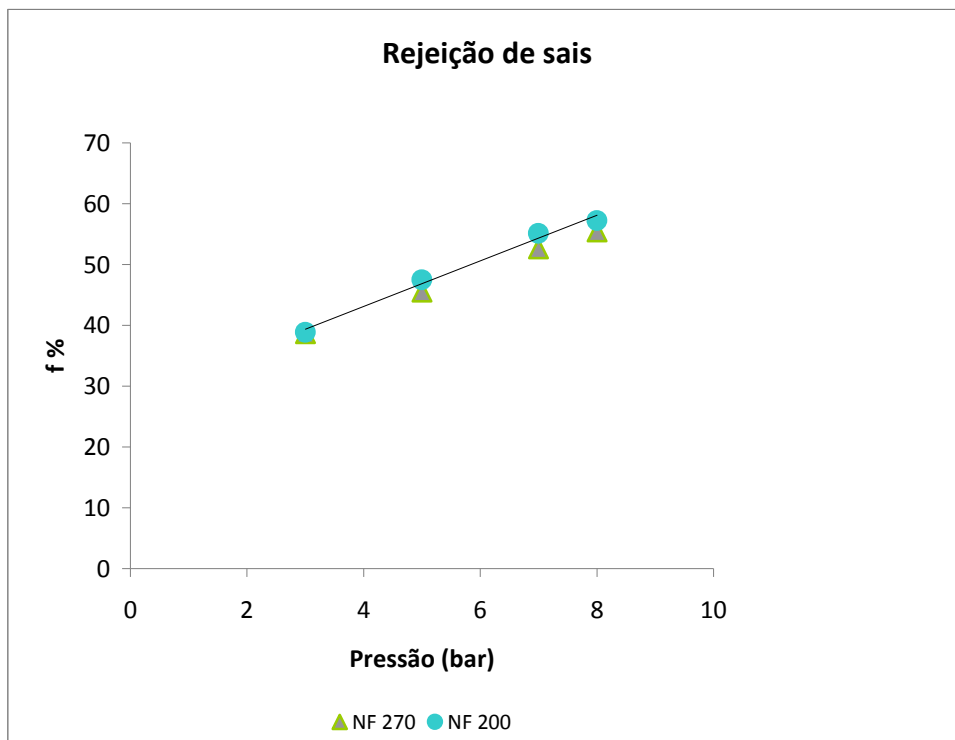


Figura 33 - Coeficientes de rejeição de sais (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 1.

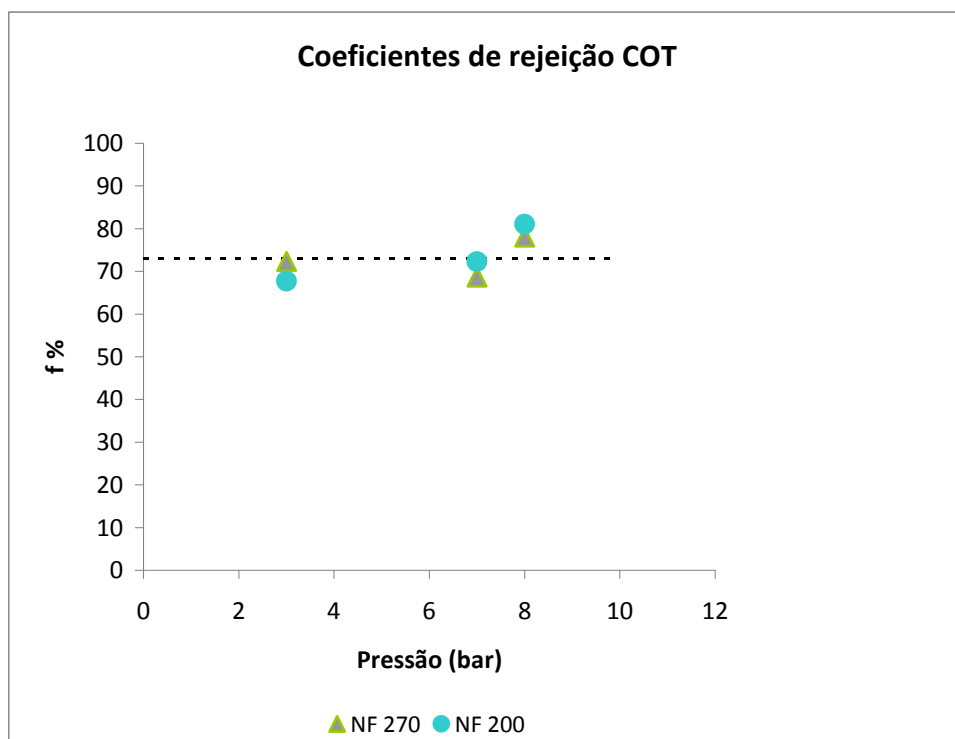


Figura 34 - Coeficientes de rejeição de COT (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 0.

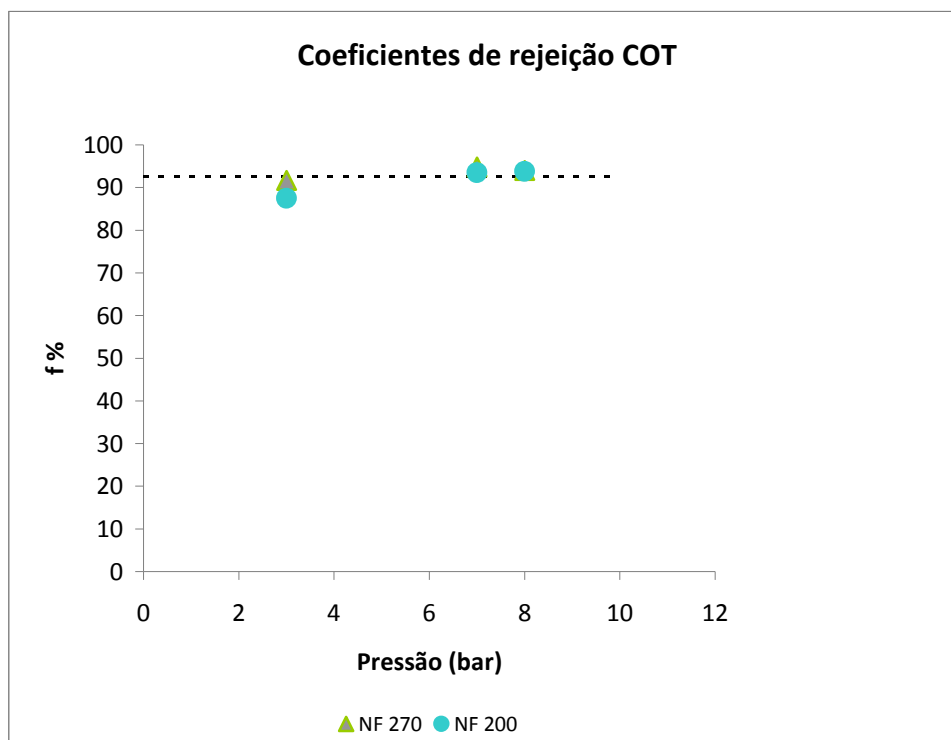


Figura 35 - Coeficientes de rejeição de COT (f) versus pressão transmembrana (ΔP) para a Solução Sintética 1.

As Figuras 36 e 37 mostram os coeficientes de rejeição de sais e COT, nas pressões de 3,0 e 8,0 bar. É possível identificar o fracionamento das porções orgânica e inorgânica da Solução Sintética 0 e da Solução Sintética 1, pois se observa que ocorreu o enriquecimento do concentrado em termos de orgânicos (COT) e do permeado em termos de inorgânicos (sais).

Com base na rejeição de sais obtida nos experimentos de nanofiltração, o teor médio de condutividade remanescente no permeado da Solução Sintética 1, com peptona, foi de aproximadamente $4,8 \text{ mS.cm}^{-1}$, conforme apresentado anteriormente na Tabela 13.

Este valor, segundo alguns autores (187, 188), já é um valor compatível com o reuso de água em determinadas etapas do processamento de peles e couros, a exemplo do remolho, depilação e caleiro que, por terem como finalidade a limpeza prévia (grosseira) das peles para remoção de sal, sujidades, pêlos e material interfibrilar

(conforme descrito em 2.2.1 - Ribeira) não exigem, necessariamente, o uso de água pura. Porém, em algumas outras etapas, como o curtimento e especialmente o recurtimento, o tingimento e o engraxe, onde o processo de osmose é fundamental para a difusão uniforme dos produtos no couro, a qualidade da água utilizada reflete diretamente o aspecto do produto final. (187) Desta forma, torna-se necessário uma remoção ainda maior dos sais presentes no permeado da nanofiltração, através do uso de técnicas como a eletrodialise, a fim de permitir o reuso do efluente também nas etapas consideradas mais críticas do beneficiamento, sem prejuízo na qualidade das peles e couros.

Em vista disto e com base nos resultados apresentados, comprovou-se que a técnica de nanofiltração apresenta a versatilidade necessária, em termos de membranas e características operacionais, para a retenção seletiva da fração orgânica e permeação de parte da fração inorgânica do efluente possibilitando o tratamento posterior por eletrodialise (ED) com fins de reuso no processo industrial de curtumes.

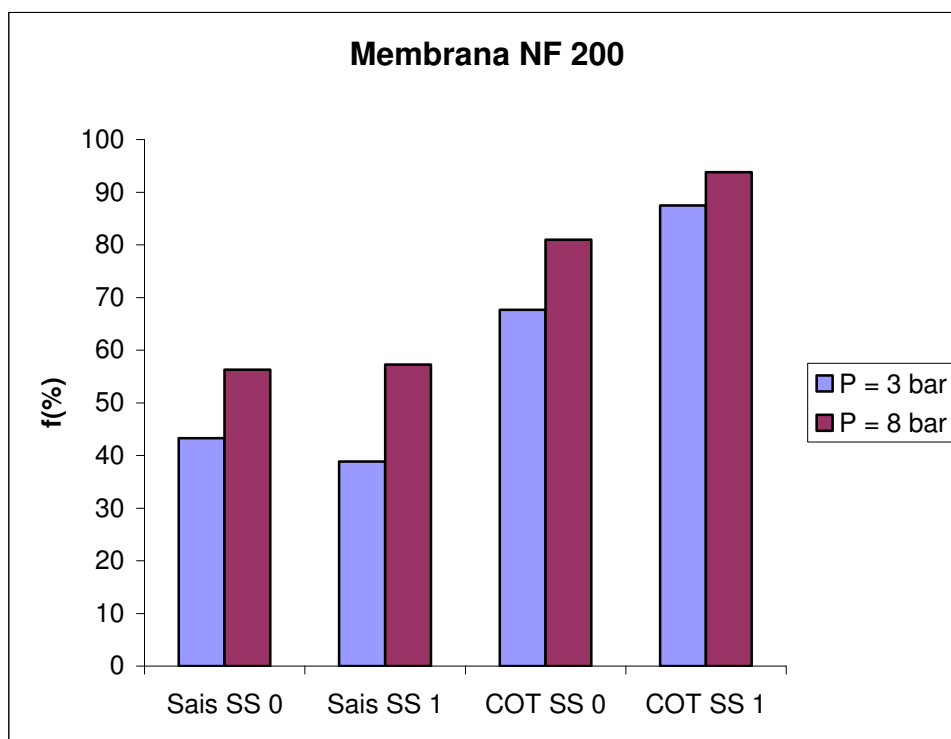


Figura 36 – Coeficientes de rejeição de sais e COT em pressões transmembrana de 3,0 e 8,0 bar com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, para a membrana NF 200.

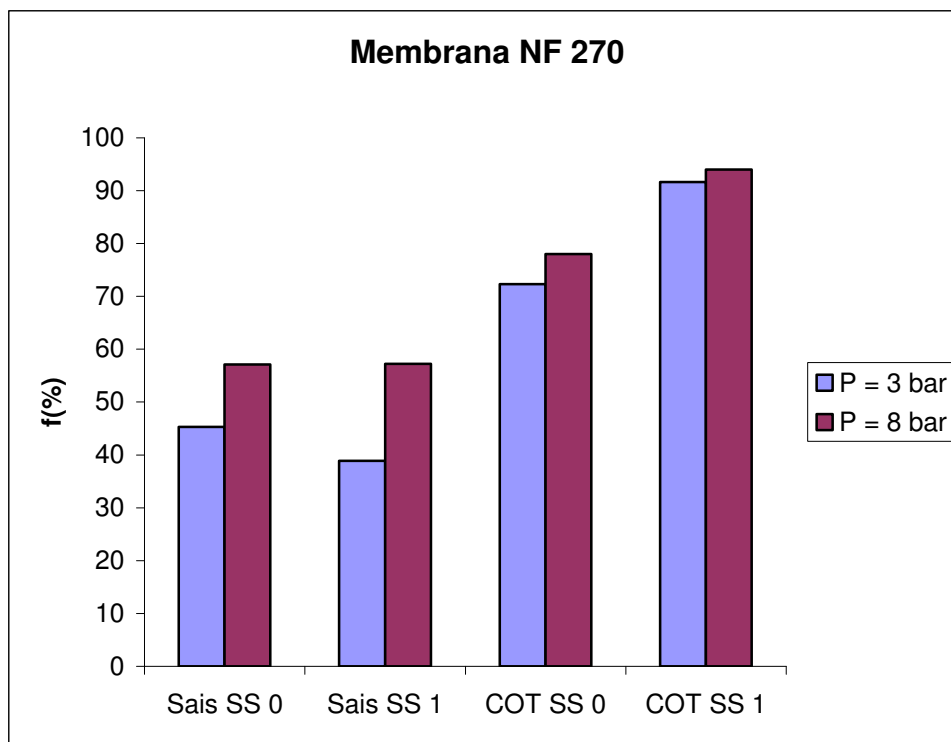


Figura 37 - Coeficientes de rejeição de sais e COT em pressões transmembrana de 3,0 e 8,0 bar com a Solução Sintética 0 e Solução Sintética 1, para a membrana NF 270.

4.1.2 Limpeza das membranas de nanofiltração

A Figura 38 mostra as permeabilidades hidráulicas das membranas novas, das membranas após o ensaio de nanofiltração e depois da limpeza.

Pode-se observar que houve uma queda significativa no valor da permeabilidade hidráulica para as membranas, após o ensaio de nanofiltração com a Solução Sintética 1 (SS1). Esta queda é devida às substâncias retidas pela membrana e à possível formação de *fouling*, *biofouling* e *scaling*.

No entanto, após a etapa de limpeza com o surfactante Ultrasil® foi possível restabelecer a permeabilidade hidráulica das membranas

alcançando valor idêntico de permeabilidade para a membrana NF 200 e valor ligeiramente superior para a membrana NF 270.

Em vista disto, comprovou-se que a formação de *fouling*, *biofouling* e/ou *scaling* não danificou as membranas e que é possível garantir a continuidade do processo de nanofiltração bem como prolongar a vida útil das membranas programando etapas de limpeza periódicas de modo a evitar queda significativa nos fluxos de permeado. Na prática, a etapa de limpeza pode ser programada, em intervalos adequados, de modo a prevenir a queda no fluxo do permeado. Ou ainda, a partir do controle sistemático do fluxo, sempre que uma queda significativa for detectada, pode-se realizar a limpeza com o objetivo de restabelecer o fluxo do permeado e garantir a eficácia do processo. Desta forma, é possível tratar um efluente de curtume através de técnicas de separação com membranas, reter a fração orgânica e garantir a vida útil das membranas.

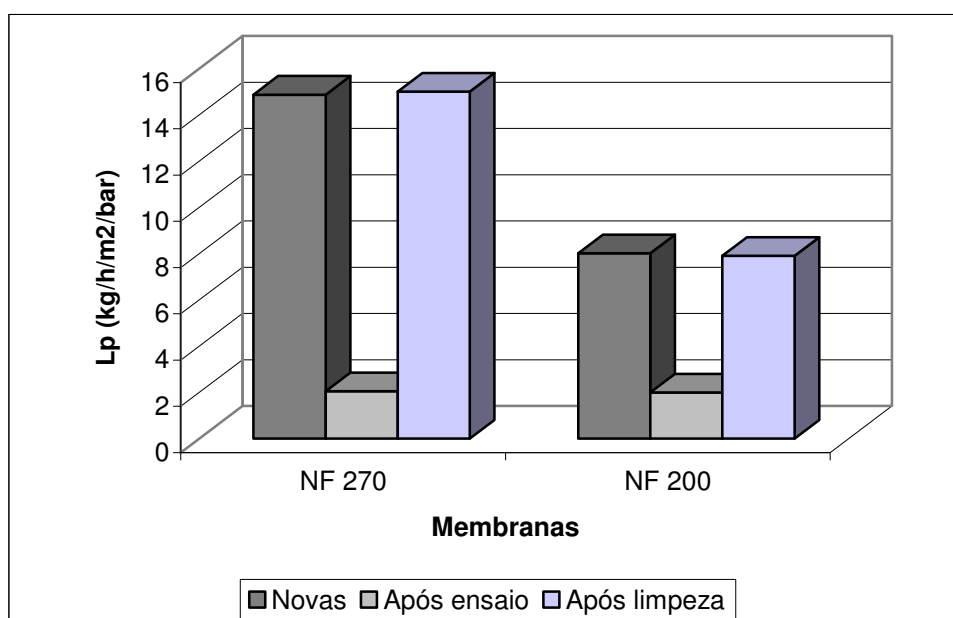


Figura 38 – Permeabilidade hidráulica para as membranas de nanofiltração utilizadas.

4.2 Eletrodialise

4.2.1 Curvas de polarização

Foram traçadas curvas de polarização com as membranas novas e com as membranas usadas para determinar a corrente limite aplicada nos ensaios e também avaliar a influência da matéria orgânica no valor da corrente limite em eletrodialise.

4.2.1.1 Curvas com membranas novas

As Figuras 39 a 44 mostram as curvas de polarização obtidas para as membranas catiônica e aniônica novas, com Solução de Sulfato de Sódio 0,02M (condutividade similar às soluções de trabalho) e com as Soluções Sintéticas 2 e 3. Pode-se observar que todas as curvas apresentaram as três regiões características, conforme já descrito no item 2.4.1.3 - Determinação da corrente limite. A Tabela 18 apresenta o valor aproximado de corrente limite obtido de cada uma das curvas corrente-voltagem. Com base nos valores obtidos, foi estabelecido o valor de corrente de 40 mA a ser aplicado durante os ensaios de eletrodialise. Este valor de corrente foi estabelecido, pois, conforme comentado em 2.4.1.2 - Polarização por concentração e corrente limite, a literatura recomenda que os experimentos de eletrodialise sejam conduzidos abaixo da corrente limite a fim de se evitar problemas decorrentes da polarização por concentração. Como o menor valor de corrente limite encontrado para as Soluções de Trabalho foi de 75 mA, optou-se por fixar o valor de corrente em 40 mA, que foi aplicado em todos os ensaios.

Tabela 18 – Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem

Membrana Nova	Solução	Corrente Limite
Catiônica	Na ₂ SO ₄ 0,02M	150 mA
Aniônica	Na ₂ SO ₄ 0,02M	150 mA
Catiônica	Sol. Sintética 2	180 mA
Aniônica	Sol. Sintética 2	150 mA
Catiônica	Sol. Sintética 3	160 mA
Aniônica	Sol. Sintética 3	75 mA

Pode-se observar que a Solução Sintética 2 apresentou valores de corrente limite semelhantes aos valores obtidos com a solução de Sulfato de Sódio (150 mA), e até mesmo valor superior para a membrana catiônica (180 mA), sugerindo que a matéria orgânica remanescente nesta solução, após a aplicação da nanofiltração, não interfere significativamente no valor da corrente limite.

Em contrapartida, a Solução Sintética 3, que contém teor de matéria orgânica aproximadamente dez vezes maior do que a Solução Sintética 2 apresentou, para a membrana aniônica, valor de corrente limite notadamente inferior (75 mA) àquele obtido com a solução de Sulfato de Sódio (150 mA). Este fato pode ser explicado em função do *fouling* das membranas que, conforme comentado anteriormente em 2.6.3 - O *fouling* nas membranas - depende diretamente da carga das membranas. Substâncias inorgânicas geralmente causam *fouling* em membranas catiônicas enquanto substâncias orgânicas, em geral carregadas negativamente, provocam o *fouling* em membranas aniônicas. Neste trabalho, o conteúdo orgânico das Soluções Sintéticas é composto por peptona de soja e tanino, que apresentam cargas negativas e, portanto, são responsáveis pelo *fouling* da membrana aniônica. O *fouling* causou um aumento na resistência da membrana e conseqüente queda no valor da corrente limite.

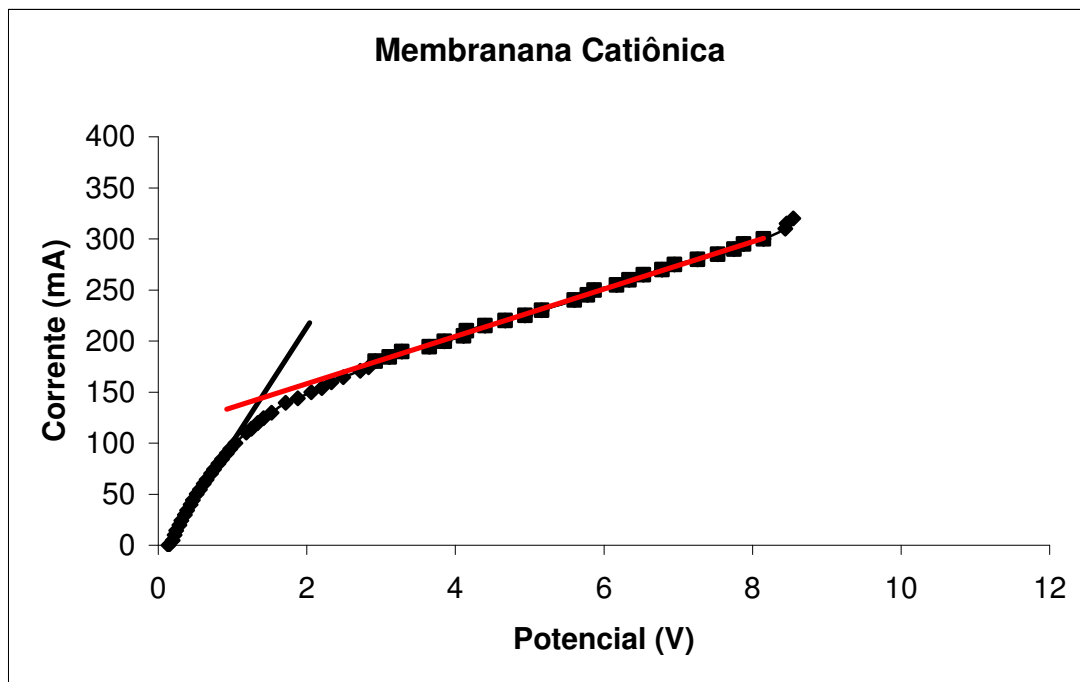


Figura 39 - Curvas de polarização com solução de Na_2SO_4 0,02M para a membrana catiônica.

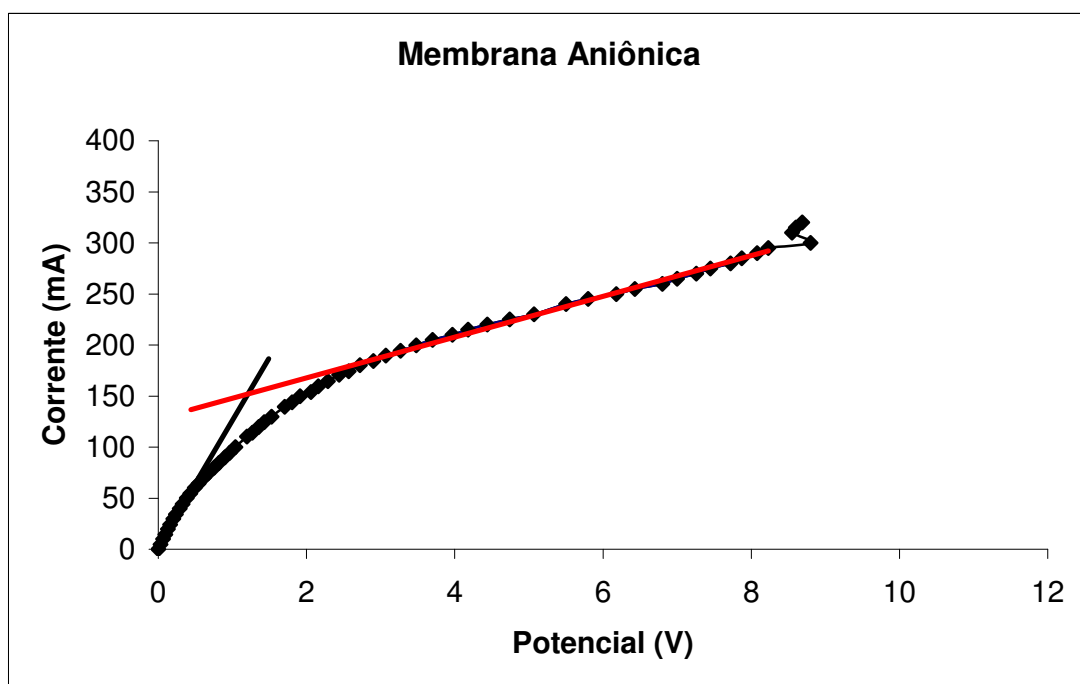


Figura 40 - Curvas de polarização com solução de Na_2SO_4 0,02M para a membrana aniônica.

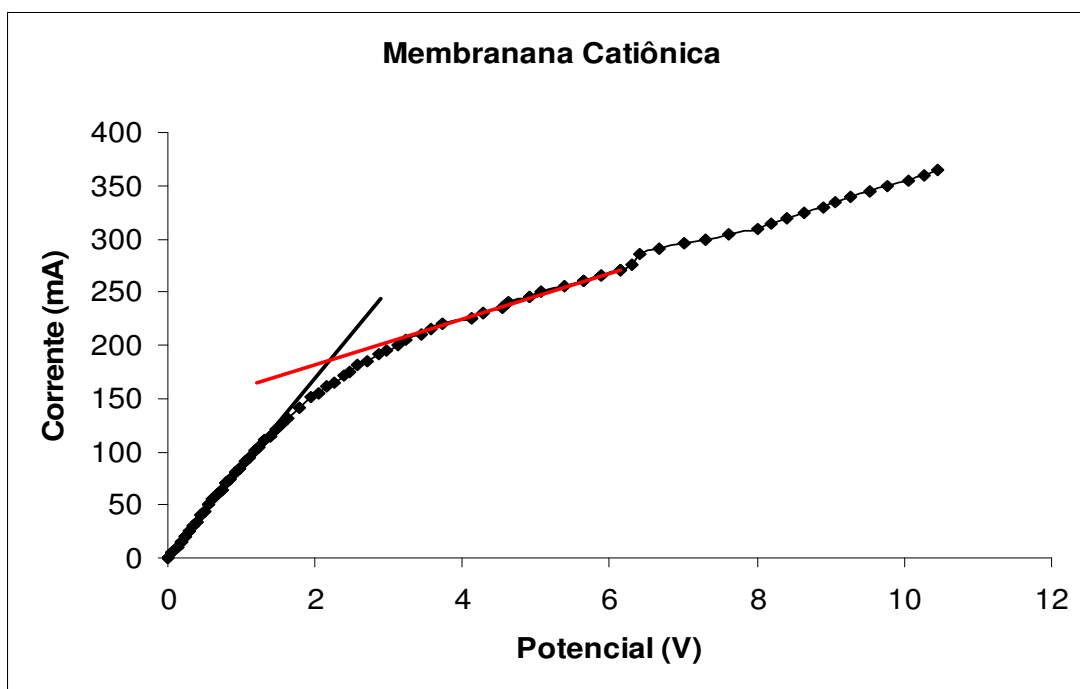


Figura 41 - Curvas de polarização com Solução Sintética 2 para a membrana catiônica.

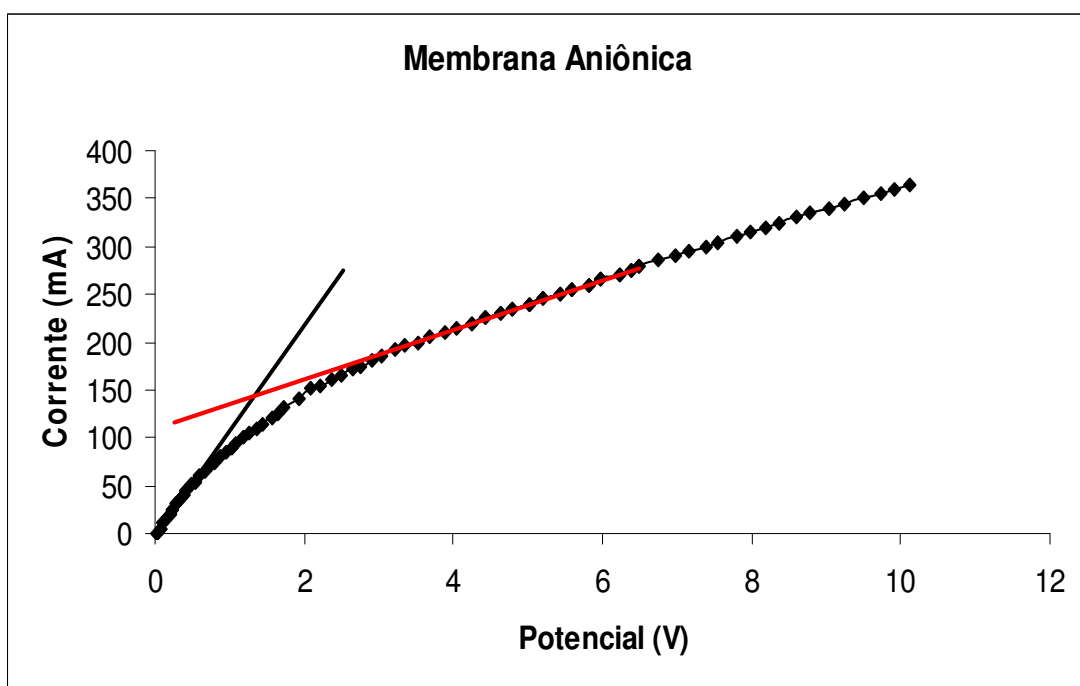


Figura 42 - Curvas de polarização com Solução Sintética 2 para a membrana aniônica.

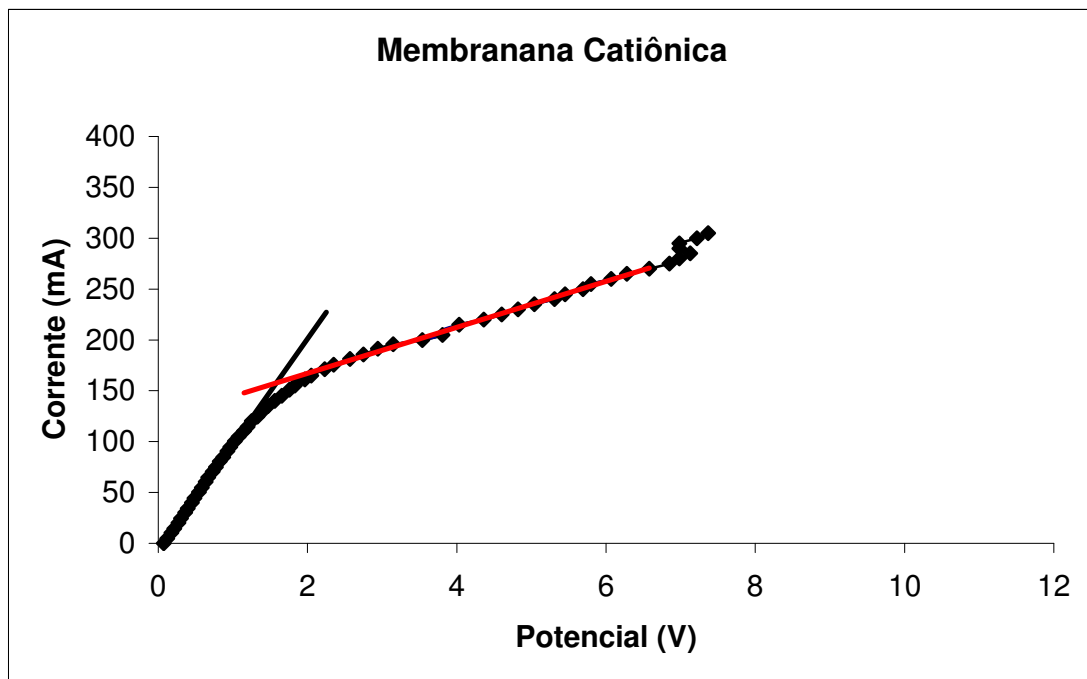


Figura 43 - Curvas de polarização com Solução Sintética 3 para a membrana catiônica.

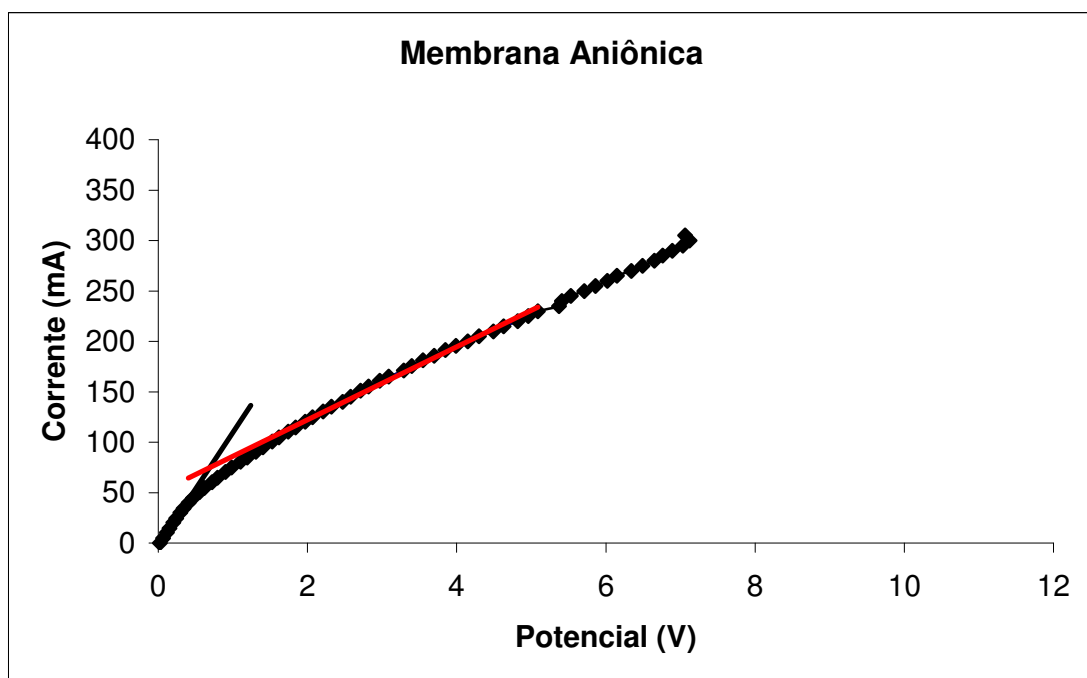


Figura 44 - Curvas de polarização com Solução Sintética 3 para a membrana aniônica.

4.2.1.2 Curvas com membranas após 400h de ensaio com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3.

As Figuras 45 a 48 mostram as curvas de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M obtidas para as membranas catiônica e aniônica, após 400h de ensaio de ED, com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3. A Tabela 19 apresenta o valor aproximado de corrente limite obtido de cada uma das curvas corrente-voltagem.

Tabela 19 - Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3.

Membrana após 400h ED	Solução	Corrente Limite
Catiônica Sol. Sint. 2	Na ₂ SO ₄ 0,02M	125 mA
Aniônica Sol. Sint. 2	Na ₂ SO ₄ 0,02M	90 mA
Catiônica Sol. Sint. 3	Na ₂ SO ₄ 0,02M	80 mA
Aniônica Sol. Sint. 3	Na ₂ SO ₄ 0,02M	25 mA

Pode-se observar que, após 400 horas de ensaio de eletrodialise, houve uma queda na corrente limite de todas as membranas, diminuindo para valores de 125mA, 90mA, 80mA e 25mA. Nota-se que esta queda no valor da corrente limite foi muito mais acentuada para a Solução Sintética 3 (80mA e 25mA), principalmente para a membrana aniônica (25 mA). Como esta Solução possui teor de matéria orgânica em torno de 10 vezes maior que a Solução Sintética 2, e considerando que a membrana aniônica sofre maior influência do *fouling* causado por matéria orgânica, pode-se dizer que a queda no valor da corrente limite foi conseqüência do *fouling* das membranas, ocasionado pela ação da matéria orgânica presente na solução, durante as 400h de ensaio de eletrodialise.

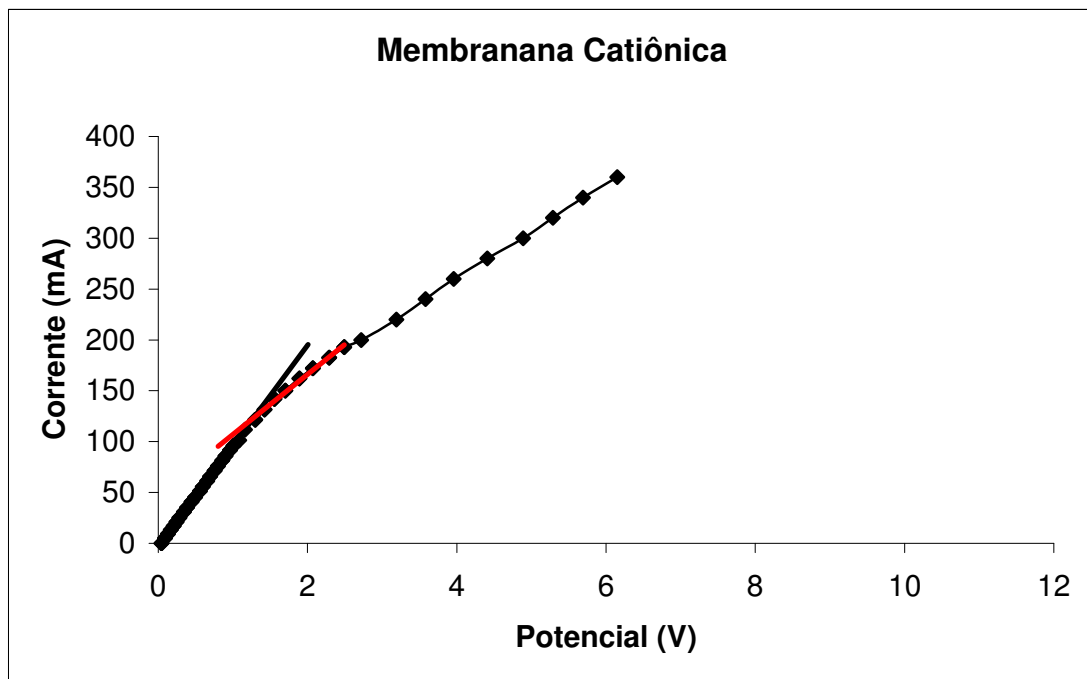


Figura 45 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2.

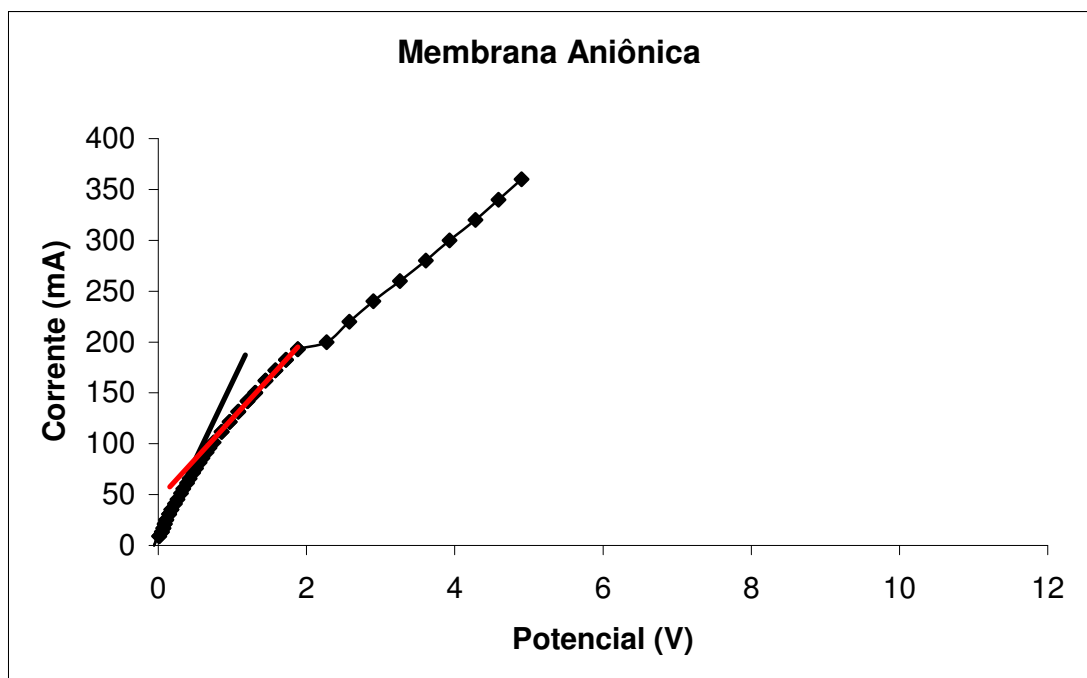


Figura 46 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2.

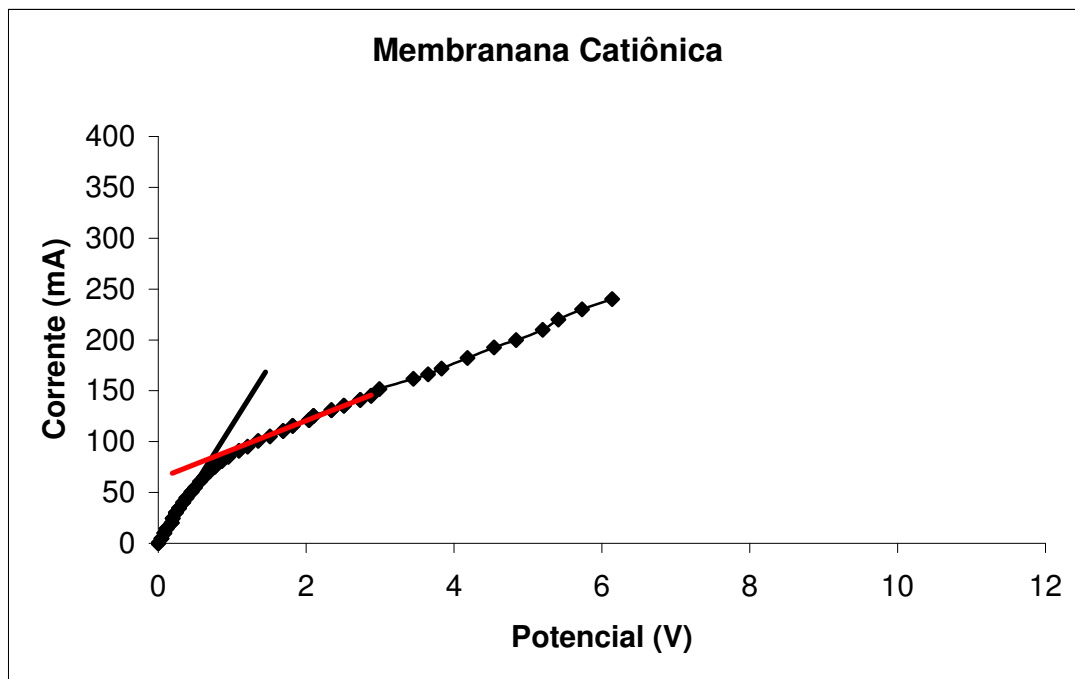


Figura 47 – Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 3.

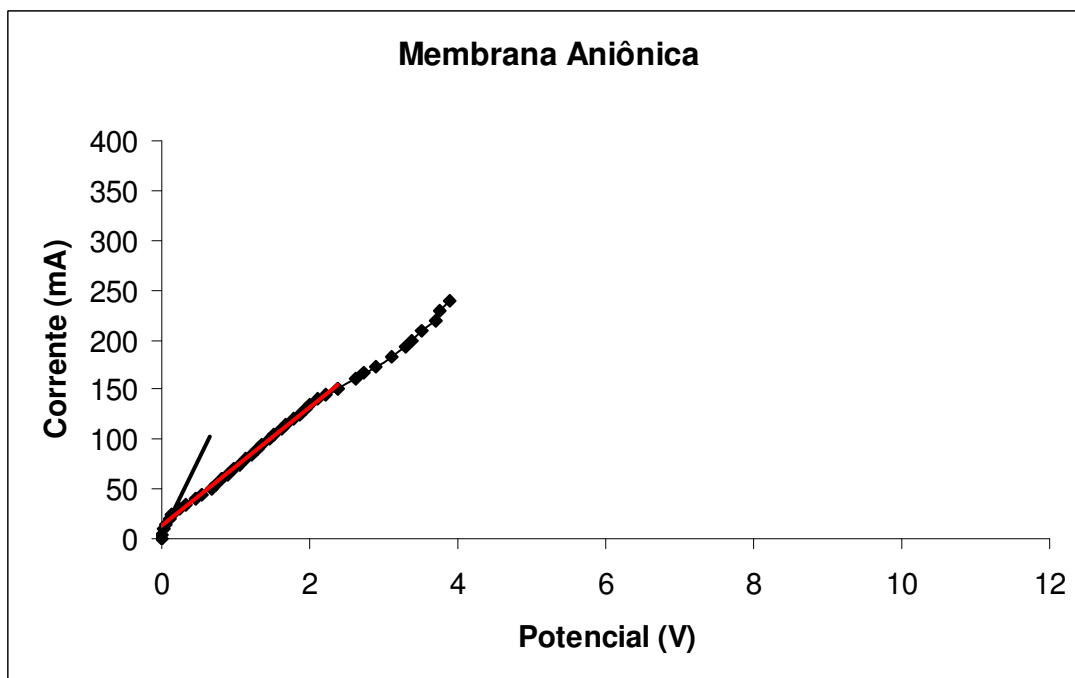


Figura 48 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica após 400h de ensaio de ED com a Solução Sintética 3.

4.2.2 Limpeza das membranas de eletrodialise

As membranas catiônica e aniônica avaliadas neste estudo foram as membranas do compartimento diluído utilizadas no experimento de eletrodialise de 400h com a Solução Sintética 3. Optou-se por estudar as membranas do compartimento diluído, pois é neste compartimento que ocorre, efetivamente, a separação das espécies iônicas que migram para o compartimento catódico e anódico, onde serão concentradas. Como a concentração de matéria orgânica da Solução Sintética 3 é, aproximadamente, 10 vezes maior do que a concentração da Solução Sintética 2, optou-se por estudar as membranas utilizadas com a Solução Sintética 3 pois, quanto maior o conteúdo de matéria orgânica na solução, maiores são as possibilidades de ocorrência de problemas relacionados ao *fouling* das membranas.

As Figuras 49, 50 e 51 mostram as membranas catiônica e aniônica novas e após 400h de ensaio com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3.

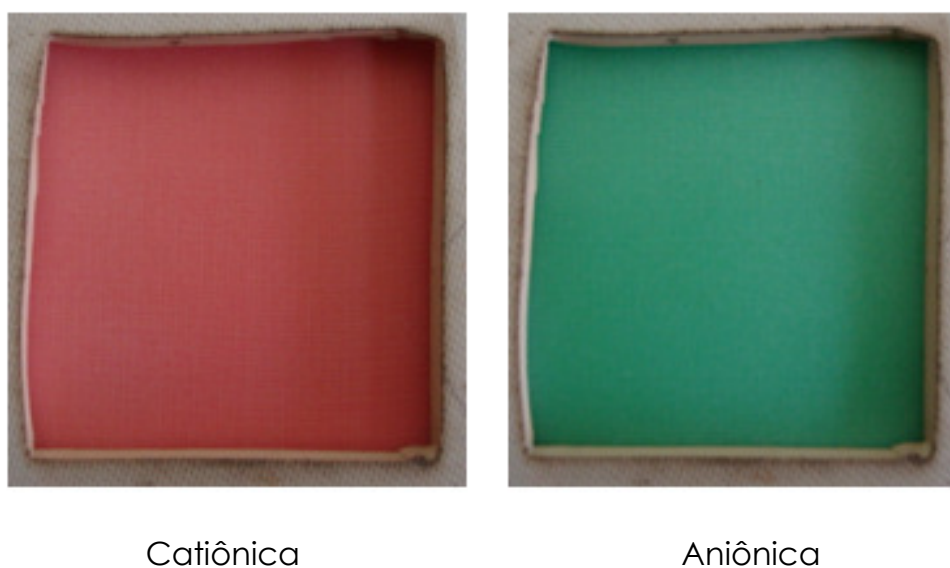
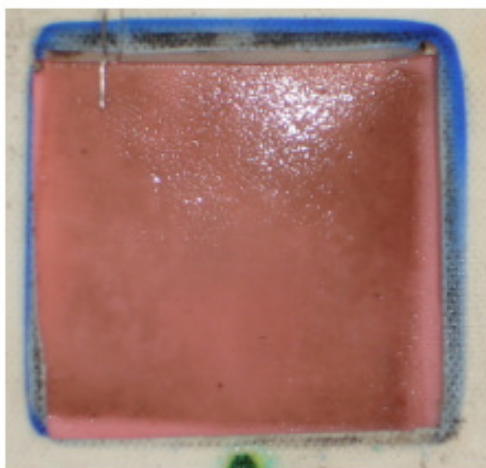
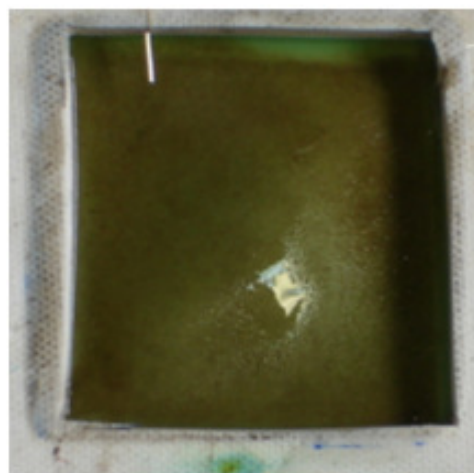


Figura 49 - Membranas catiônica e aniônica novas do compartimento diluído.

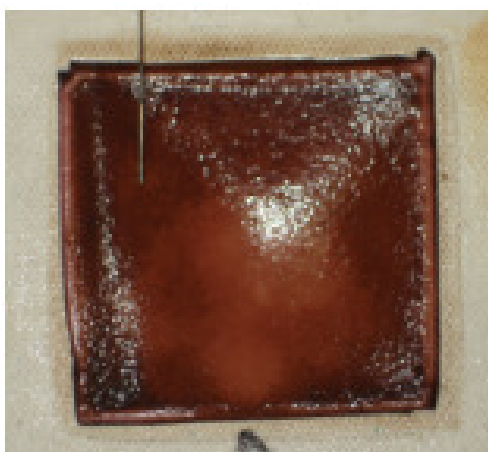


Catiônica

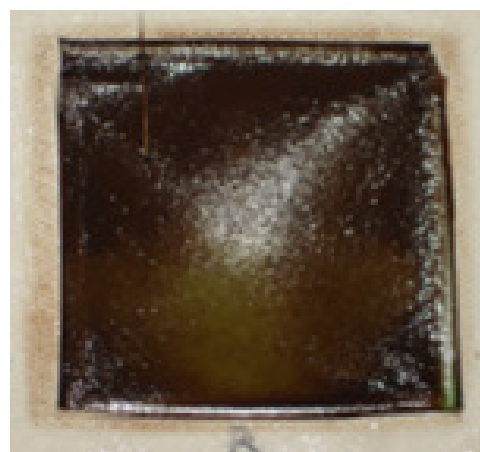


Aniônica

Figura 50 - Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído após 400h de ensaio com a Solução Sintética 2.



Catiônica



Aniônica

Figura 51 – Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído após 400h de ensaio com a Solução Sintética 3.

Pode-se observar, na Figura 50 e na Figura 51, que o acúmulo de matéria orgânica foi muito maior nas membranas utilizadas com a Solução Sintética 3 (Figura 51), uma vez que esta possui teor de matéria orgânica 10 vezes maior que a Solução Sintética 2. Então, a queda acentuada no valor da corrente limite mencionada anteriormente em 4.2.1.2 e atribuída ao acúmulo de matéria orgânica sobre a membrana pode ser comprovada.

As membranas estudadas no processo de limpeza também foram as membranas do compartimento diluído utilizadas no experimento de eletrodialise de 400h com a Solução Sintética 3, pelas razões já mencionadas em 4.2.2 – Avaliação das membranas.

A eficácia do processo de limpeza foi avaliada pela observação visual do aspecto das membranas, pelos ensaios de TGA e MEV/EDS e através de curvas corrente-voltagem. A Figura 52 apresenta as membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído, do ensaio com a Solução Sintética 3 após o processo de limpeza. Pode-se observar que a membrana catiônica, após a limpeza, apresentou aspecto semelhante à membrana nova (Figura 49). Com relação à membrana aniônica, observa-se que a limpeza não foi tão eficiente, sob o aspecto visual, porém, mesmo que seu estado não esteja próximo ao aspecto da membrana nova, pode-se considerá-la mais limpa do que as membranas após as 400 horas de ensaio, se comparada às Figuras 50 e 51. Além disso, sabe-se que a matéria orgânica contida na solução de trabalho tem maior ação sobre a membrana aniônica, o que pode dificultar seu processo de limpeza.

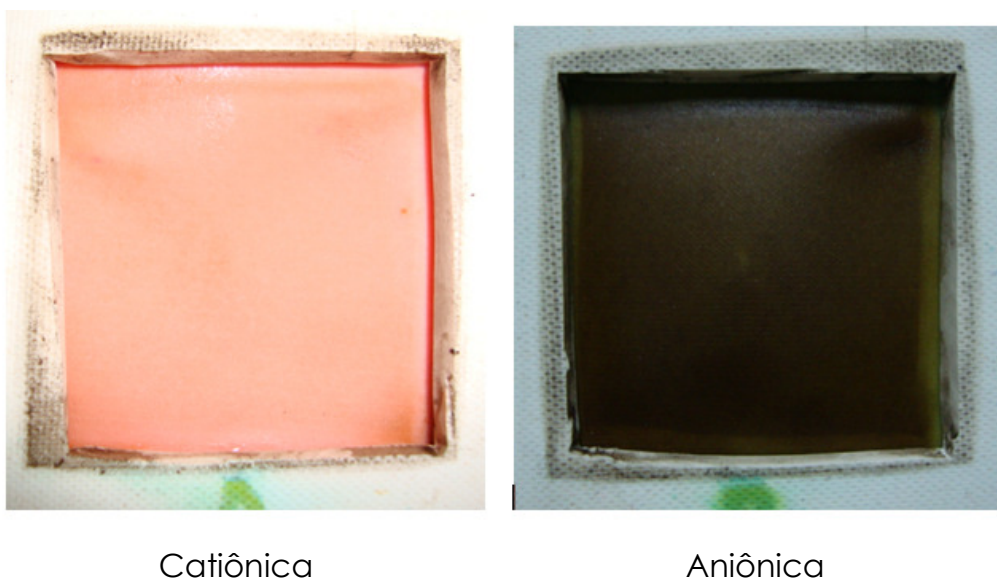


Figura 52 - Membranas catiônica e aniônica do compartimento diluído, do ensaio com a Solução Sintética 3 após limpeza.

A Figura 53 e a Figura 54 apresentam as curvas corrente-voltagem obtidas com solução de Na_2SO_4 após a limpeza das membranas catiônica e aniônica, respectivamente. Os valores aproximados são também apresentados na Tabela 20. Nota-se que, após o processo de limpeza, ambas as membranas apresentaram valores de corrente limite da ordem de 100 mA, ou seja, muito superiores àqueles apresentados após as 400h de ensaio, principalmente para a membrana aniônica, que foi de apenas 25 mA. Desta forma, pode-se considerar que o processo de limpeza utilizado foi capaz de restabelecer o valor da corrente limite inicial em 73% para a membrana catiônica e 67% para a membrana aniônica.

Tabela 20 - Valor aproximado de corrente limite obtida das curvas corrente-voltagem para as membranas utilizadas nos ensaios de ED com a Solução Sintética 3.

Membrana	Solução	Corrente Limite (mA)		
		Inicial	Após 400h ED	Após limpeza
Catiônica	Na_2SO_4 0,02M	150	80	110
Aniônica	Na_2SO_4 0,02M	150	25	100

Ainda, com o objetivo de avaliar a eficácia da limpeza das membranas, foram realizados ensaios de TGA, MEV/EDS e experimentos de eletrodialise com duração de cinco horas para determinação da extração percentual. Os resultados da extração percentual estão apresentados no item 4.2.4 Extração Percentual.

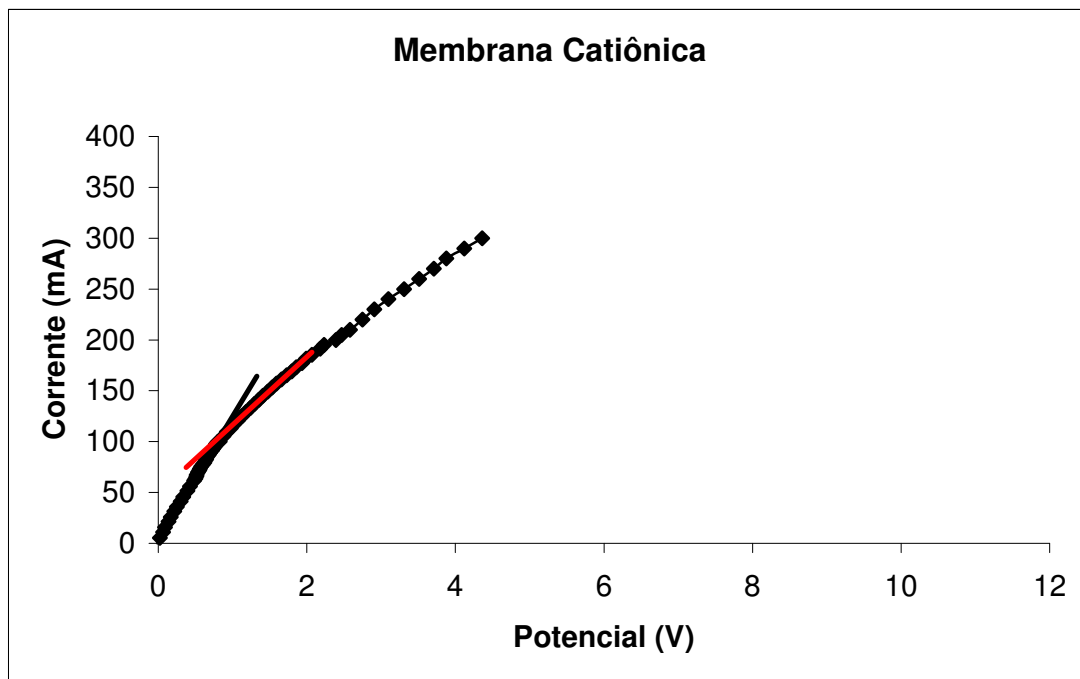


Figura 53 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana catiônica utilizada em ensaio de ED de 400h com a Solução Sintética 3, após limpeza.

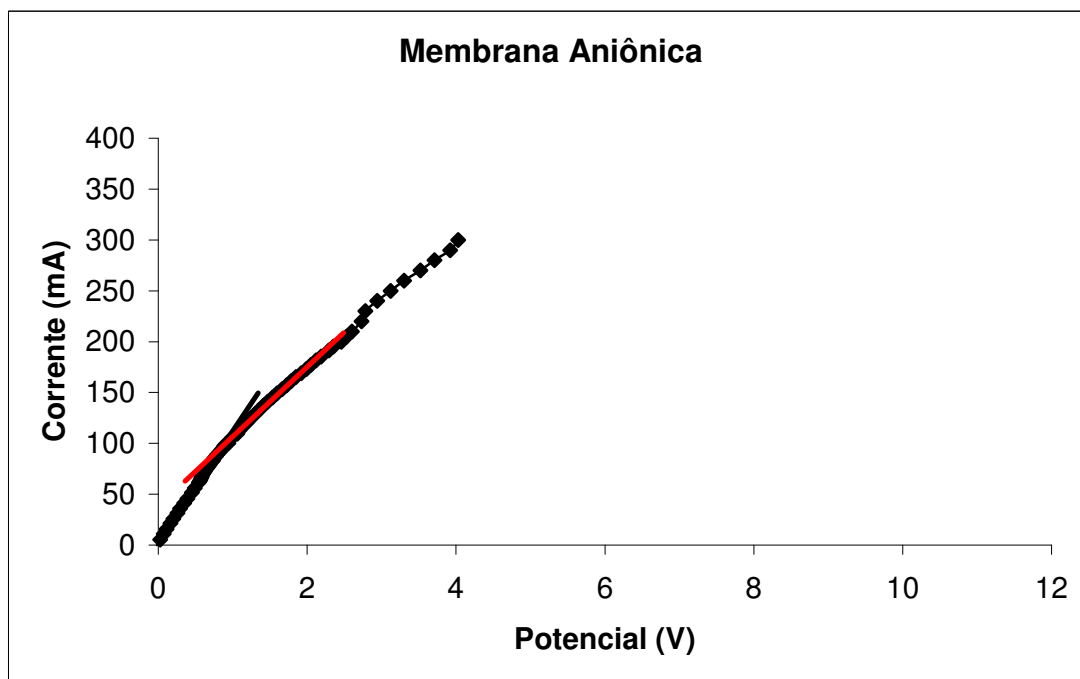


Figura 54 - Curva de polarização com Sulfato de Sódio 0,02M para a membrana aniônica utilizada em ensaio de ED de 400h com a Solução Sintética 3, após limpeza.

As Figuras 55, 56, 57 e 58 apresentam os termogramas para as membranas catiônica nova, catiônica após limpeza, aniônica nova e aniônica após limpeza, respectivamente.

Pode-se observar que a principal perda de massa ocorre em temperaturas semelhantes para a membrana catiônica nova e após limpeza, em torno de 500 °C, o mesmo ocorrendo para a membrana aniônica em, aproximadamente, 475 °C, indicando que não houve mudanças significativas decorrentes da limpeza, em comparação à membrana nova.

Com relação ao resíduo da análise, a membrana catiônica nova apresentou 30% de resíduo enquanto que a mesma membrana, após o processo de limpeza, apresentou valor de 29%. Em função da semelhança nos valores de resíduo obtidos, foi possível verificar que a limpeza da membrana catiônica foi eficaz e que não houve formação de *fouling*, *biofouling* ou *scalling* permanente.

Para a membrana aniônica, observou-se que o resíduo foi de apenas 1,5% para a membrana nova enquanto que, para a membrana após a limpeza, foi de 6,0%. Considerando-se a diferença nos teores de resíduo foi possível constatar que, mesmo após o processo de limpeza realizado, restou acúmulo de resíduo na membrana aniônica confirmando a maior propensão desta membrana ao *fouling* causado por matéria orgânica, ou *scalling*, o que já havia sido observado a partir dos resultados de corrente limite, discutidos anteriormente.

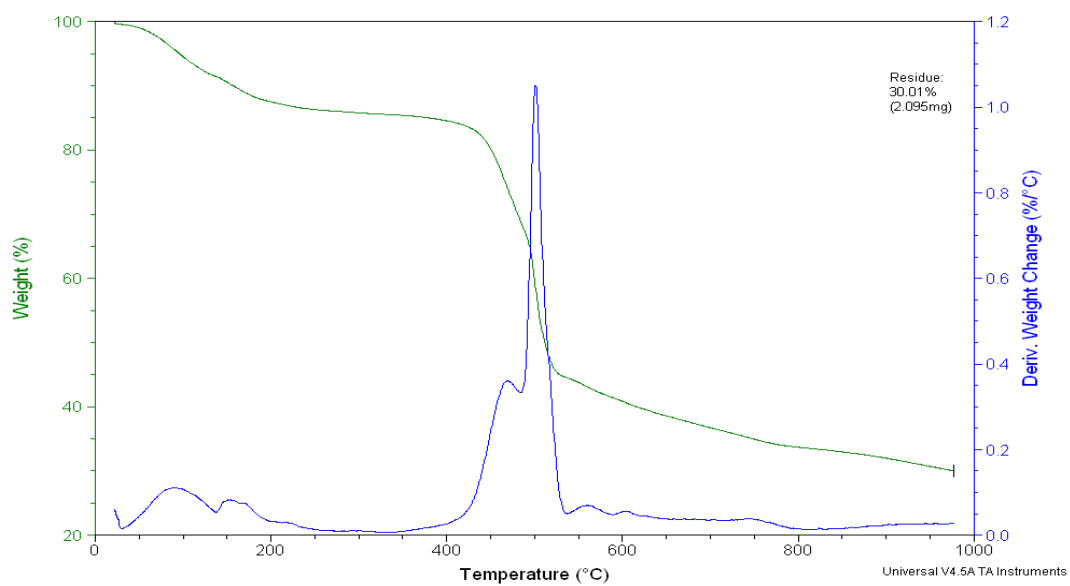


Figura 55 – Termograma da membrana catiônica nova.

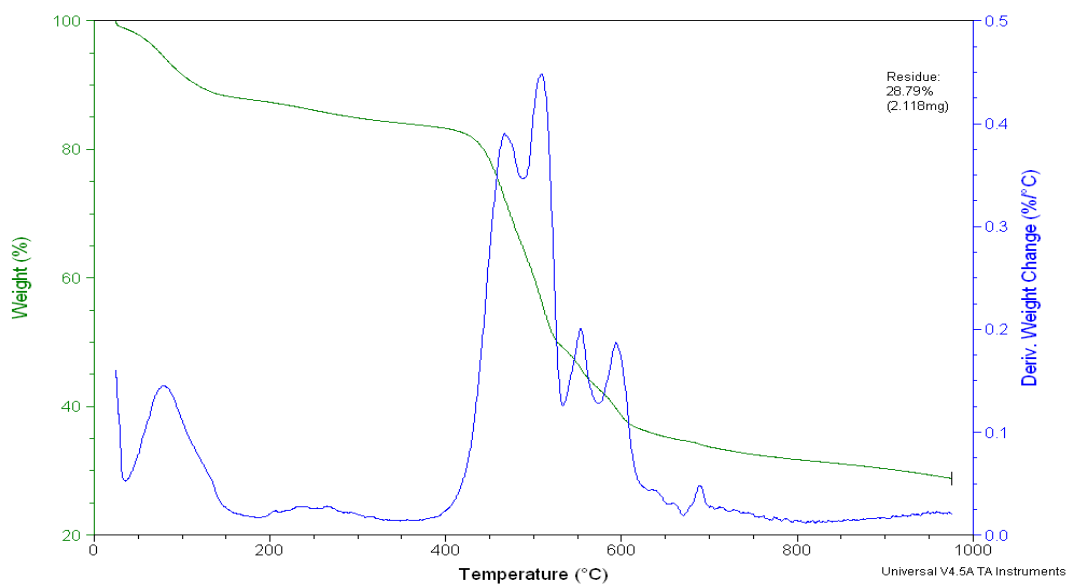


Figura 56 - Termograma da membrana catiônica após limpeza.

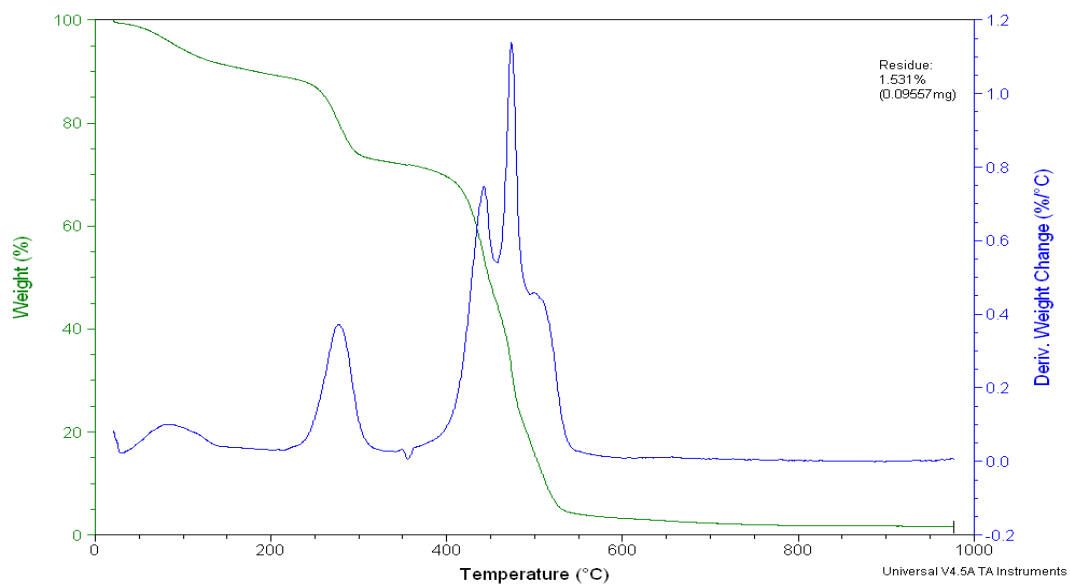


Figura 57 - Termograma da membrana aniônica nova.

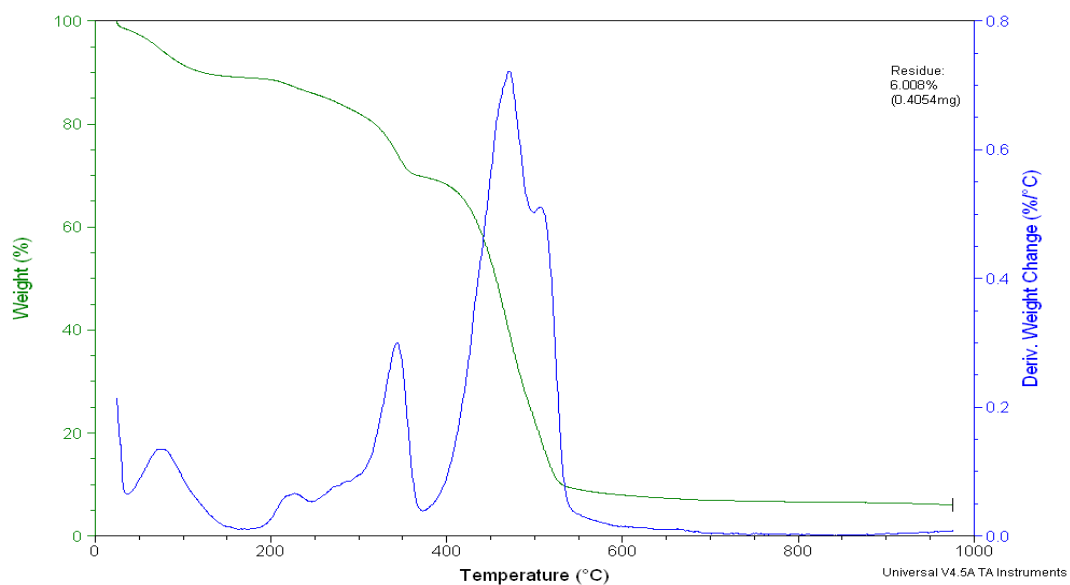


Figura 58 - Termograma da membrana aniônica após limpeza.

As micrografias realizadas por MEV/EDS são apresentadas nas Figuras 59 a 64 para a membrana catiônica nova e membrana

catiônica após limpeza, e nas Figuras 58 a 63 para a membrana aniônica nova e membrana aniônica após limpeza.

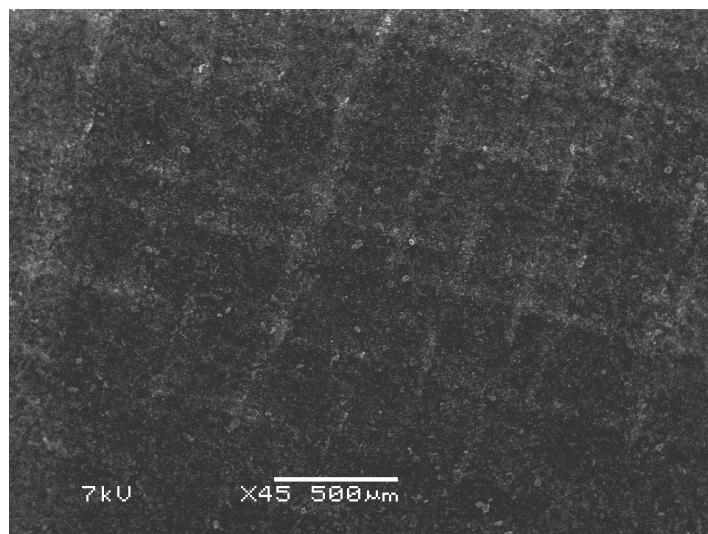


Figura 59 - Micrografia da membrana catiônica nova.

A Figura 59 apresenta a micrografia da membrana catiônica nova. Observa-se que esta membrana é heterogênea, apresentando sobre a base, pontos elevados. Segundo a literatura, (189) essas regiões elevadas correspondem às partículas da resina de troca iônica distribuídas na superfície da membrana. Pode-se notar ainda que esta membrana foi fabricada com reforço, pois a micrografia apresenta uma espécie de "trama", característica de tecido.

As Figuras 60 e 61 apresentam os ensaios de EDS realizados em duas regiões da membrana catiônica nova. Observa-se que a membrana é composta basicamente por carbono, sódio, enxofre e cloro.

Full scale counts: 2125

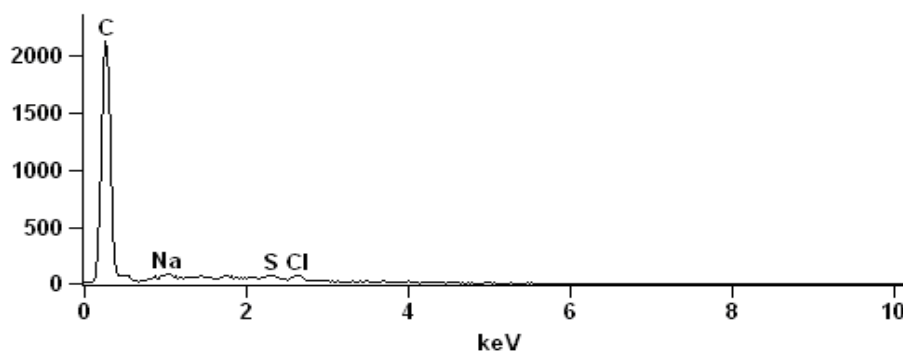


Figura 60 – EDS da membrana catiônica nova. Parte 1.

Full scale counts: 2125

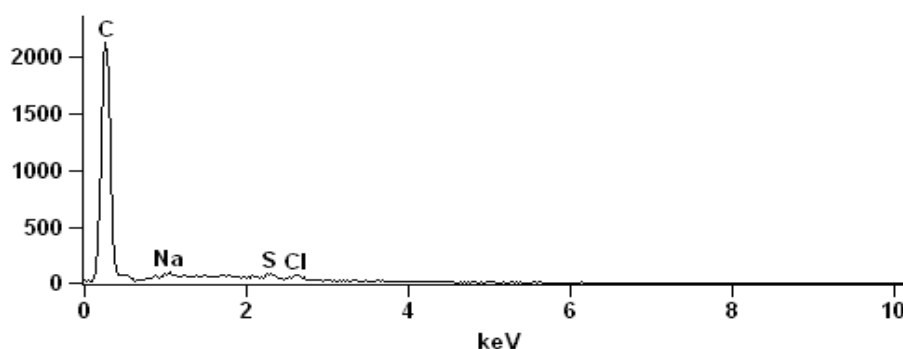


Figura 61 - EDS da membrana catiônica nova. Parte 2.

A Figura 62 apresenta a micrografia da membrana catiônica após o processo de limpeza. Observa-se que a limpeza foi eficiente para remover o fouling, uma vez que a “trama” do reforço da membrana continua visível na micrografia, o que indica que não restou resíduo acumulado na superfície da membrana. Observa-se que esta micrografia também apresenta, principalmente na parte superior, pequenos pontos escuros que podem sugerir o início da degradação da membrana. No entanto, esta possível degradação não interferiu no desempenho da membrana após 400h de uso, como demonstrado adiante, na discussão dos resultados de extração percentual, item 4.4.2.

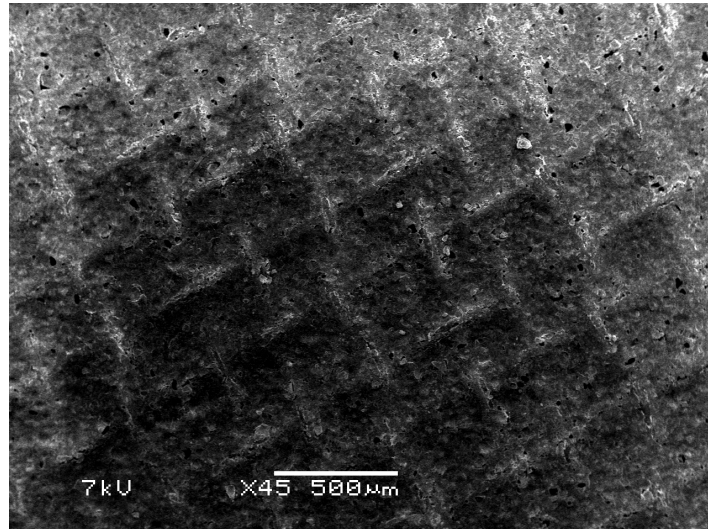


Figura 62 – Micrografia da membrana catiônica após limpeza.

As Figuras 63 e 64 apresentam os ensaios de EDS realizados em duas regiões da membrana após limpeza. Nota-se que permanecem os picos de carbono e enxofre.

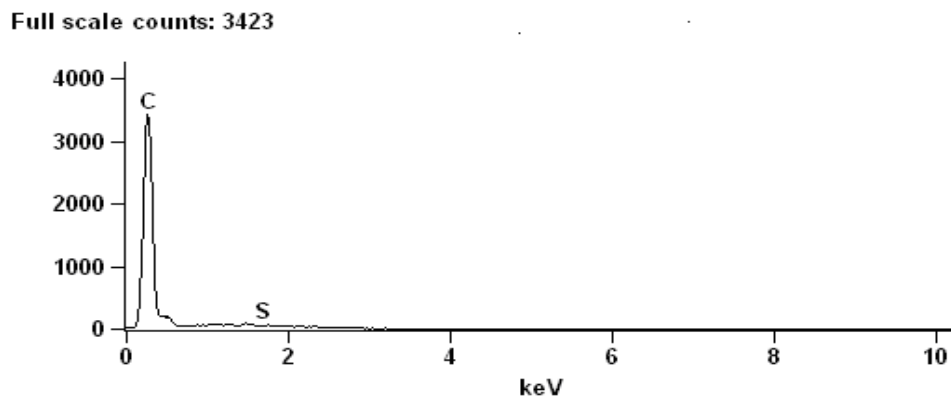


Figura 63 – EDS da membrana catiônica após limpeza. Parte 1.

Full scale counts: 2927

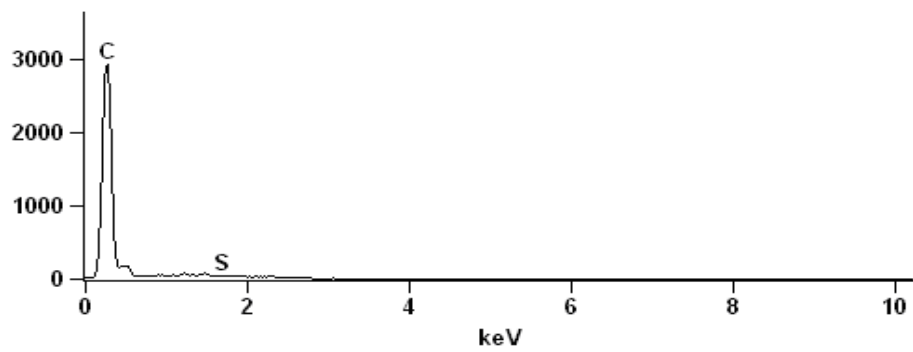


Figura 64 – EDS da membrana catiônica após limpeza. Parte 2.

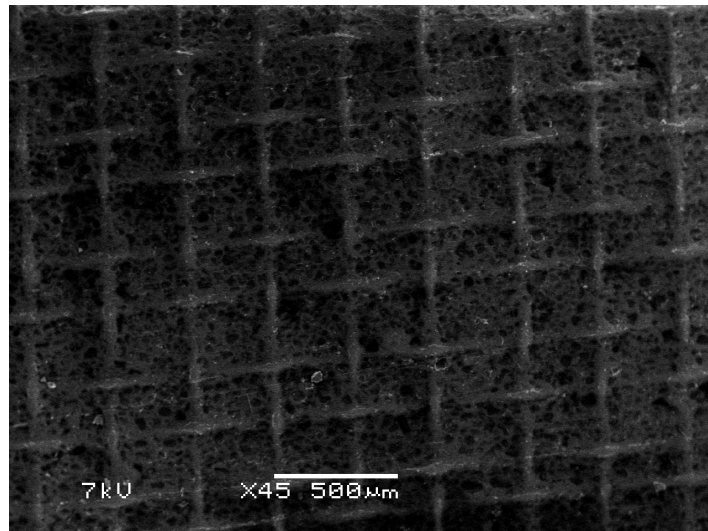


Figura 65 – Micrografia da membrana aniônica nova.

A Figura 65 apresenta a micrografia para a membrana aniônica nova. Observa-se que a membrana é homogênea, pois não apresenta pontos elevados sobre a base, característicos das membranas heterogêneas. Nota-se que esta membrana, assim como a catiônica, também foi fabricada com reforço, pois a micrografia mostra uma espécie de “trama”, característica de tecido.

As Figuras 66 e 67 apresentam os ensaios de EDS realizados em duas regiões da membrana aniônica nova. Observa-se que esta membrana é composta, basicamente, por carbono e cloro.

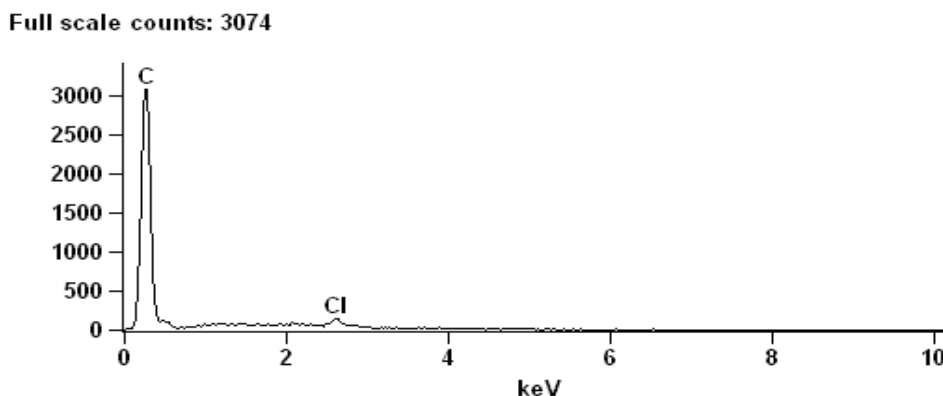


Figura 66 – EDS da membrana aniônica nova. Parte 1.

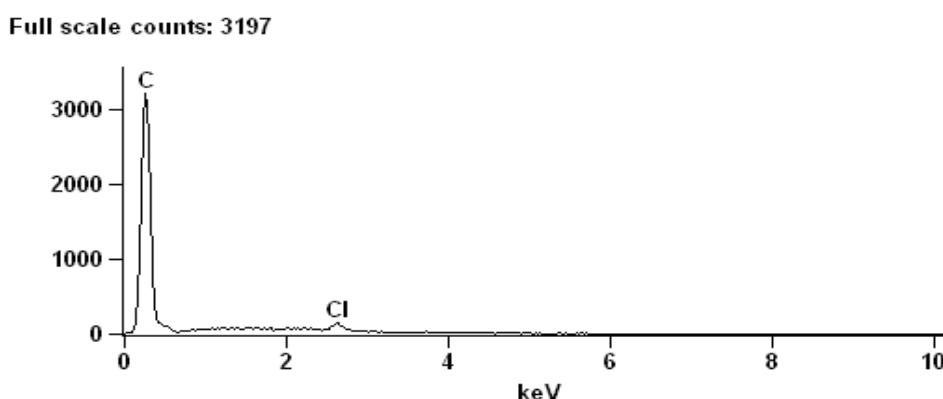


Figura 67 - EDS da membrana aniônica nova. Parte 2.

A Figura 68 mostra a micrografia para a membrana aniônica após o processo de limpeza. Pode-se notar que a “trama” referente ao reforço da membrana não é mais visível na micrografia, o que indica que, mesmo após o processo de limpeza, ainda restou resíduo acumulado na superfície da membrana confirmando, mais uma vez, a maior propensão desta membrana ao *fouling* causado por matéria orgânica, ou *scaling*, o que já havia sido observado a partir dos

resultados de corrente limite, e ensaios de TGA, discutidos anteriormente. Observa-se também que esta micrografia apresenta pequenos pontos escuros que podem sugerir o início da degradação da membrana. No entanto, esta possível degradação não interferiu no desempenho da membrana após 400h de uso, como demonstrado adiante, na discussão dos resultados de extração percentual, item 4.4.2.

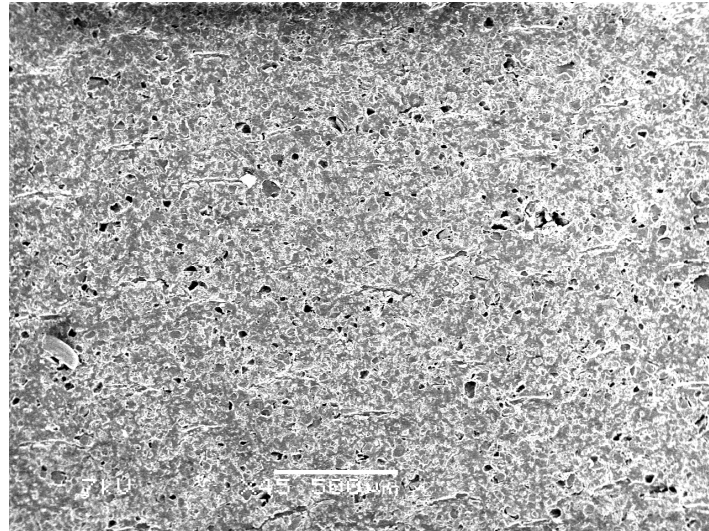


Figura 68 – Micrografia da membrana aniônica após limpeza.

As Figuras 60 e 70 apresentam os ensaios de EDS realizados em duas regiões da membrana aniônica após o processo de limpeza. Observou-se que permanece o pico do carbono.

Full scale counts: 2541

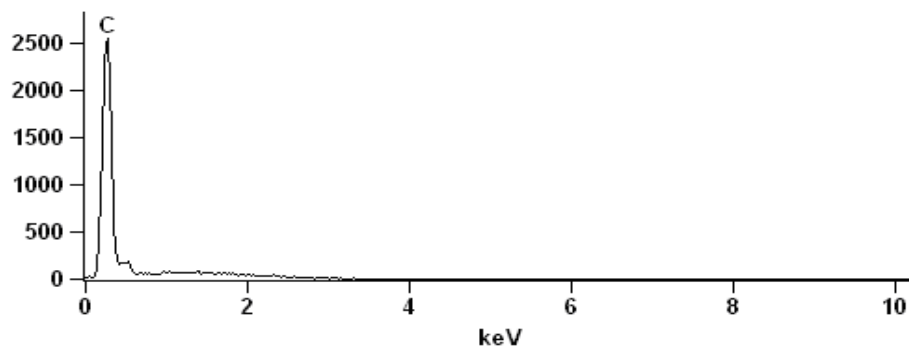


Figura 69 – EDS da membrana aniônica após limpeza. Parte 1.

Full scale counts: 2416

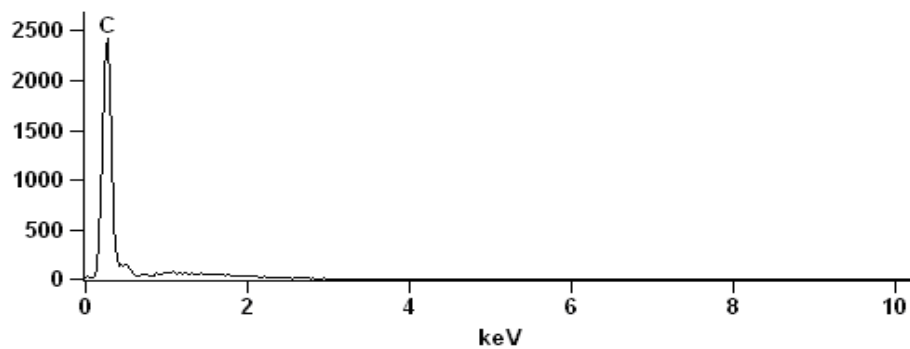


Figura 70 - EDS da membrana aniônica após limpeza. Parte 2.

4.2.3 Extração percentual

Os experimentos de ED com duração de cinco horas foram realizados com a Solução Sintética 2 e com a Solução Sintética 3, com o objetivo de avaliar a remoção de íons através da técnica de eletrodialise e também com a Solução Sintética 3, a fim de avaliar a eficácia do processo de limpeza das membranas.

A Tabela 21 e a Tabela 22 apresentam o monitoramento dos ensaios de eletrodialise de 5h, com a Solução Sintética 2, com as membranas novas e com as membranas usadas. (após ensaio de envelhecimento com duração de 400h). Os dados apresentados mostram que, tanto no ensaio com as membranas novas quanto no ensaio com as membranas usadas, houve um pequeno aumento no pH da Solução e uma queda na condutividade, que era esperada em função da remoção de íons, do compartimento central (diluído) para os compartimentos dos concentrados do ânodo e do cátodo. A remoção de condutividade foi de 27% no experimento com as membranas novas e de 23% no ensaio com as membranas usadas, restando no efluente valores de condutividade de 3,66 e 3,67 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. De acordo com a literatura, estes valores são compatíveis com o reuso de

água no beneficiamento de peles e couros, na indústria de curtumes. Guterres e colaboradores (190) conduziram processos de ribeira com reuso de água que apresentava condutividade entre 2,4 a 24,8 mS.cm⁻¹ e Mendoza - Roca e colaboradores (191) estudaram o reuso de água com condutividade entre 36 a 40 mS.cm⁻¹ em processos de depilação de peles.

Conforme já mencionado no item 4.1 Nanofiltração, algumas etapas do processamento de peles e couros não exigem, necessariamente, o uso de água pura. Porém, em algumas outras etapas, como o curtimento e especialmente o recurtimento, o tingimento e o engraxe, onde o processo de osmose é fundamental para a difusão uniforme dos produtos no couro, a qualidade da água utilizada reflete diretamente no aspecto do produto final.

Os experimentos de eletrodialise realizados demonstraram a possibilidade de se atingir uma remoção ainda maior de condutividade na água para reuso com o aumento da área das membranas e do tempo de ensaio, uma vez que a remoção se mostra linear ao longo do tempo, o que pode ser verificado na Figura 71.

Tabela 21 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 2, com membranas novas.

Tempo (min.)	Corrente (mA)	Potencial Catiônica (V)	Resist. Catiônica (Ohm)	Potencial Aniônica (V)	Resist. Aniônica (Ohm)	Potencial Célula (V)	Cond. Diluído (mS.cm ⁻¹)	pH Diluído
0	0	0,015	0	0,011	0	0,25	5,01	6,40
30	40,5	0,115	2,840	0,118	2,914	8,01	4,97	6,52
60	40,5	0,122	3,012	0,121	2,988	8,00	4,75	6,53
90	40,4	0,123	3,045	0,122	3,020	8,03	4,60	6,66
120	40,4	0,123	3,045	0,124	3,069	8,05	4,53	6,64
150	40,5	0,125	3,086	0,124	3,062	8,07	4,33	6,70
180	40,5	0,131	3,235	0,126	3,111	8,10	4,28	6,64
210	40,5	0,150	3,704	0,149	3,679	8,16	4,07	6,73
240	40,4	0,165	4,084	0,157	3,886	8,18	4,00	6,62
270	40,5	0,175	4,321	0,163	4,025	8,20	3,80	6,74
300	40,4	0,178	4,406	0,167	4,134	8,20	3,66	6,62

Tabela 22 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 2, com membranas após ensaio de 400h.

Tempo (min.)	Corrente (mA)	Potencial Catiônica (V)	Resist. Catiônica (Ohm)	Potencial Aniônica (V)	Resist. Aniônica (Ohm)	Potencial Célula (V)	Cond. Diluído (mS.cm ⁻¹)	pH Diluído
0	0	0,03	0	0,015	0	0,27	4,75	6,15
30	39,9	0,112	2,807	0,118	2,957	9,90	4,65	6,29
60	40,0	0,113	2,825	0,129	3,225	9,90	4,56	6,30
90	40,0	0,116	2,900	0,143	3,575	9,90	4,46	6,42
120	40,1	0,118	2,943	0,155	3,865	10,00	4,37	6,61
150	40,1	0,123	3,067	0,169	4,214	10,00	4,25	6,29
180	40,1	0,127	3,167	0,181	4,514	10,00	4,16	6,41
210	40,1	0,135	3,367	0,190	4,738	9,90	4,04	6,58
240	40,0	0,144	3,600	0,211	5,275	9,90	3,90	6,77
270	40,1	0,156	3,890	0,230	5,736	9,80	3,76	6,61
300	40,1	0,165	4,115	0,241	6,010	9,80	3,67	6,61

A Figura 71 apresenta uma comparação entre os ensaios realizados com a Solução Sintética 2 com as membranas novas e com as membranas após 400h de ensaio. Pode-se observar que a variação de pH e condutividade foi muito semelhante, tanto com as membranas novas, quanto com as membranas após 400h de ensaio,

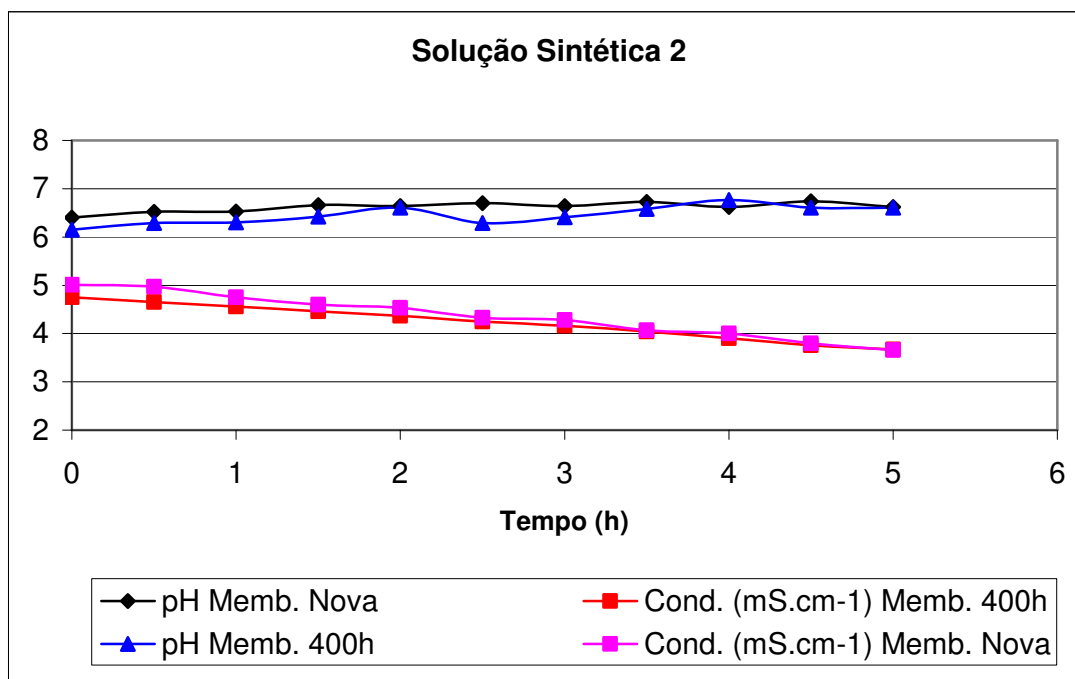


Figura 71 – Variação do pH e da condutividade durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas e membranas após 400h.

Com relação à resistência das membranas de eletrodialise pode-se observar, na Figura 72, que a membrana catiônica apresentou valores muito similares de resistência tanto para a membrana nova quanto para a membrana usada (400h), apresentando um leve aumento com o passar do tempo. Já a membrana aniônica apresentou valores de resistência maiores para a membrana usada, passando de aproximadamente 4 mS.cm⁻¹ para 6 mS.cm⁻¹ ao final do ensaio, refletindo neste aumento da resistência, uma possível ocorrência de *fouling*. A resistência das membranas foi calculada pela equação:

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{Equação } 6)$$

Onde:

R = resistência da membrana, em Ohm.cm⁻¹;

V = potencial da membrana, em V;

i = corrente aplicada, em A.

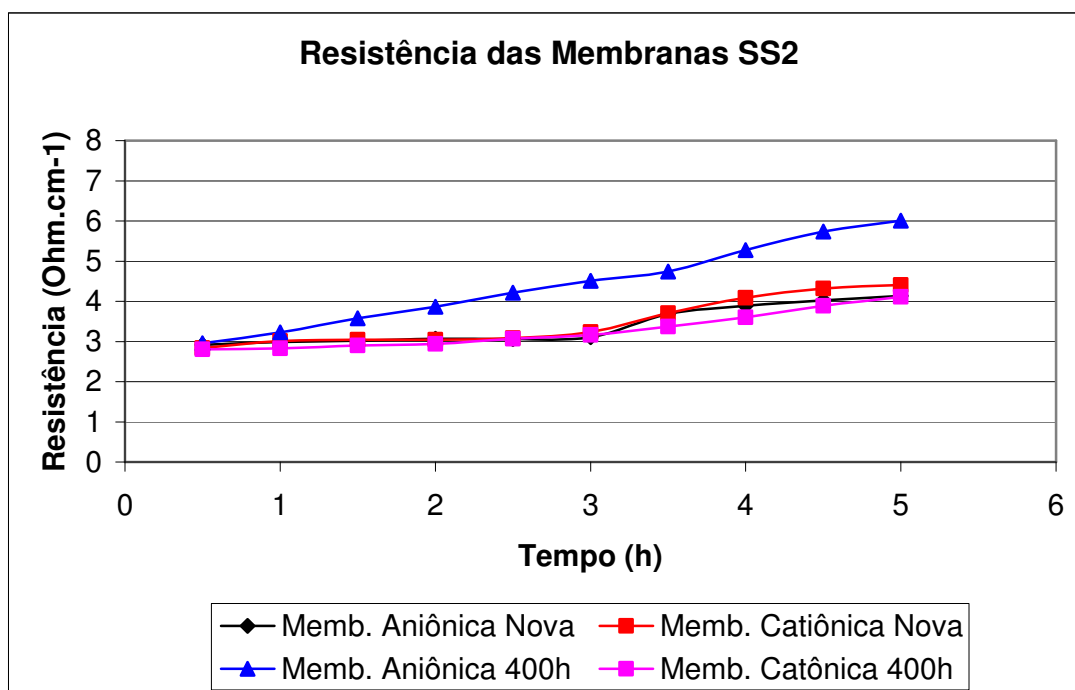


Figura 72 – Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas e após 400h, durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2.

A Figura 73 mostra os valores de potencial total do sistema de eletrodialise durante os experimentos com a Solução Sintética 2, com membranas novas e usadas. Observa-se que o potencial total da célula de ED aumentou no experimento com as membranas após 400h, em função do aumento da resistência da membrana aniônica. Em termos de resistência da célula de eletrodialise, também se pode dizer que esta foi maior com as membranas usadas, uma vez que a corrente aplicada foi a mesma (40 mA). Então, conforme a Equação 6, a resistência será maior quanto maior for o potencial da célula.

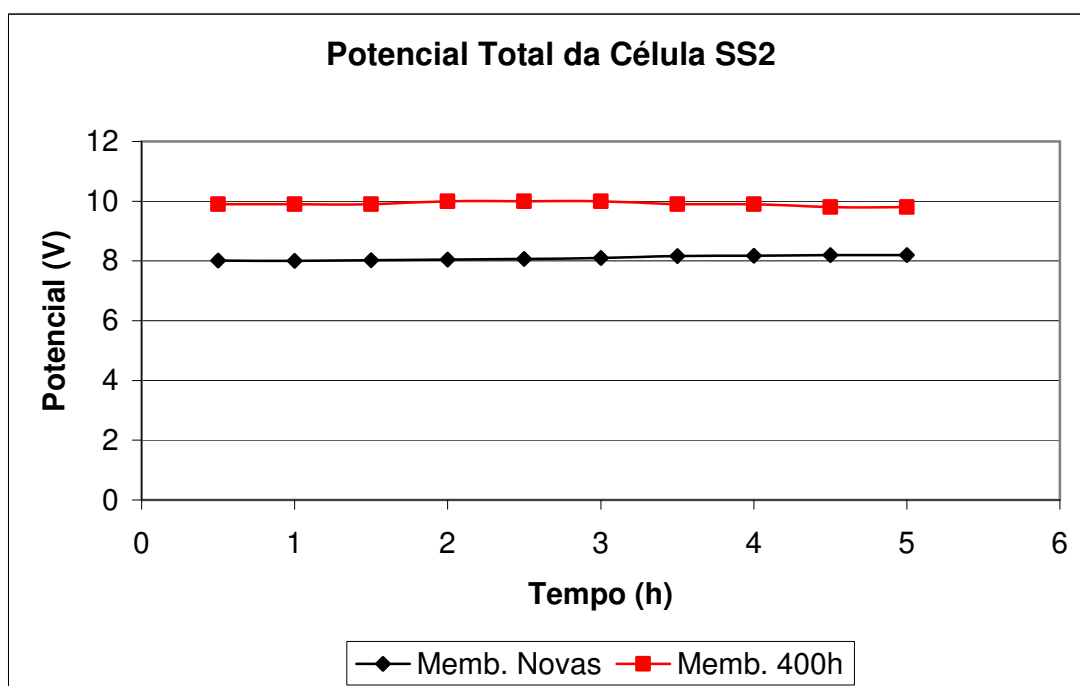


Figura 73 – Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas e membranas após 400h.

A Figura 74 e a Figura 75 mostram a extração percentual de cátions e ânions, respectivamente, durante os ensaio de eletrodialise com a Solução Sintética 2, com as membranas novas. Nota-se que, durante as cinco horas de ensaio, todos os íons apresentaram comportamento linear, ou seja, a extração percentual aumentou com o passar do tempo atingindo, em cinco horas de ensaio, valores de 40%

para nitrogênio amoniacal, 52% para magnésio, 30% para sódio, 51% para cloreto e 23% para sulfato.

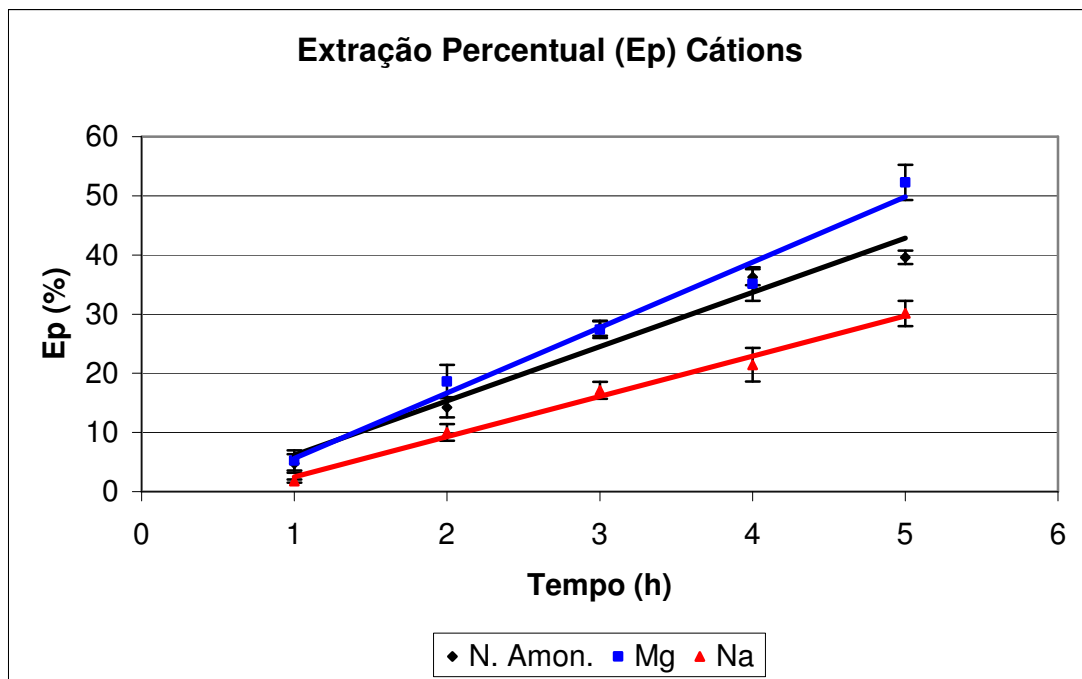


Figura 74 – Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas.

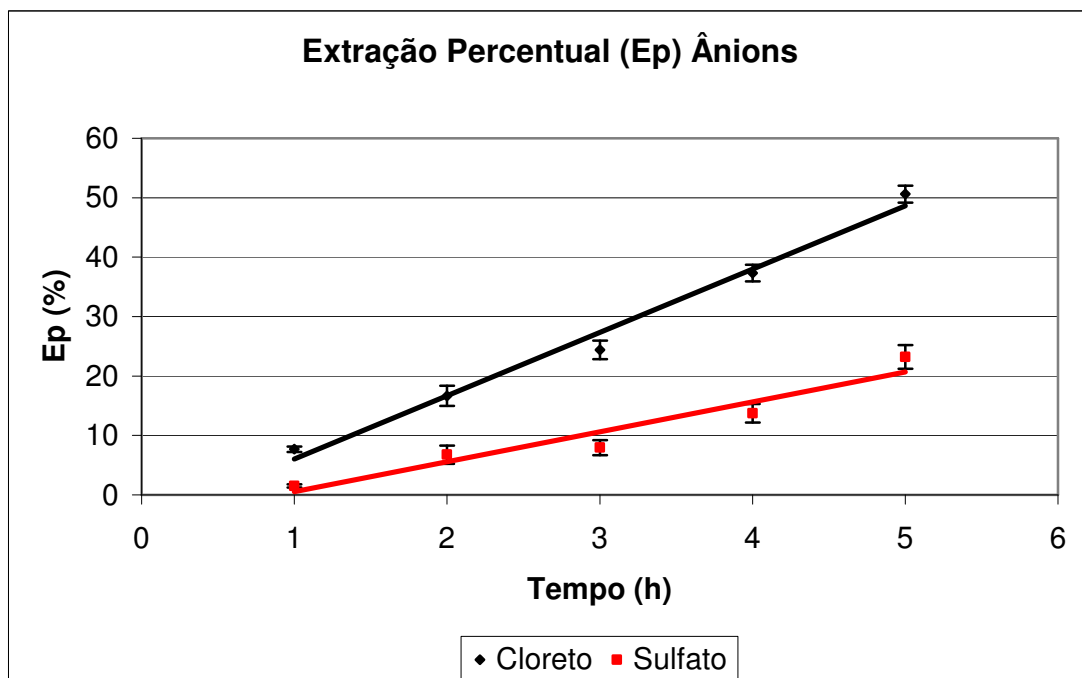


Figura 75 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas novas.

A Figura 76 e a Figura 77 apresentam a extração percentual de cátions e ânions, respectivamente, durante os ensaio de eletrodialise com a Solução Sintética 2, com as membranas usadas, após 400h de ensaio. Da mesma forma que ocorreu no ensaio com as membranas novas, todos os íons apresentaram comportamento linear, com valores de extração percentual que aumentaram ao longo do tempo. Observa-se, porém, que houve um leve decréscimo no valor da extração percentual total, ao final das cinco horas de ensaio, quando comparado com os valores obtidos para as membranas novas para todos os íons, com exceção do nitrogênio amoniacal, que apresentou valor de extração percentual ligeiramente maior no ensaio com as membranas usadas. Porém, se considerarmos o desvio-padrão dos resultados, podemos afirmar que os valores de extração percentual obtidos foram semelhantes para ambas as membranas. Os valores de extração percentual obtidos com as membranas usadas foram de 42% para nitrogênio amoniacal, 46% para magnésio, 28% para sódio, 47% para cloreto e 19% para sulfato.

Nota-se também, nas Figuras 74 a 77, que o íon Mg^{2+} apresentou a maior migração entre os cátions, tanto para as membranas novas quanto para as membranas usadas. Considerando os raios iônicos e as cargas dos cátions Mg^{2+} (RI = 0,71 Å), Na^{+} (RI = 1,13 Å) e NH_4^{+} (RI = 1,51 Å) (192), observa-se que o íon Mg^{2+} possui o menor raio iônico, o que permite uma maior mobilidade, e a maior carga, o que permite uma maior ação do campo elétrico, proporcionando uma maior migração. Com relação aos ânions, o íon Cl^{-} foi o que apresentou a maior migração nos ensaios com as membranas novas e com as membranas usadas. Embora o íon SO_4^{2-} tenha a maior carga, seu raio iônico (RI = 2,44 Å) (193) é maior do que o raio iônico do Cl^{-} (RI = 1,67 Å) (192) o que faz com que o íon SO_4^{2-} apresente menor mobilidade e, conseqüentemente, menor migração.

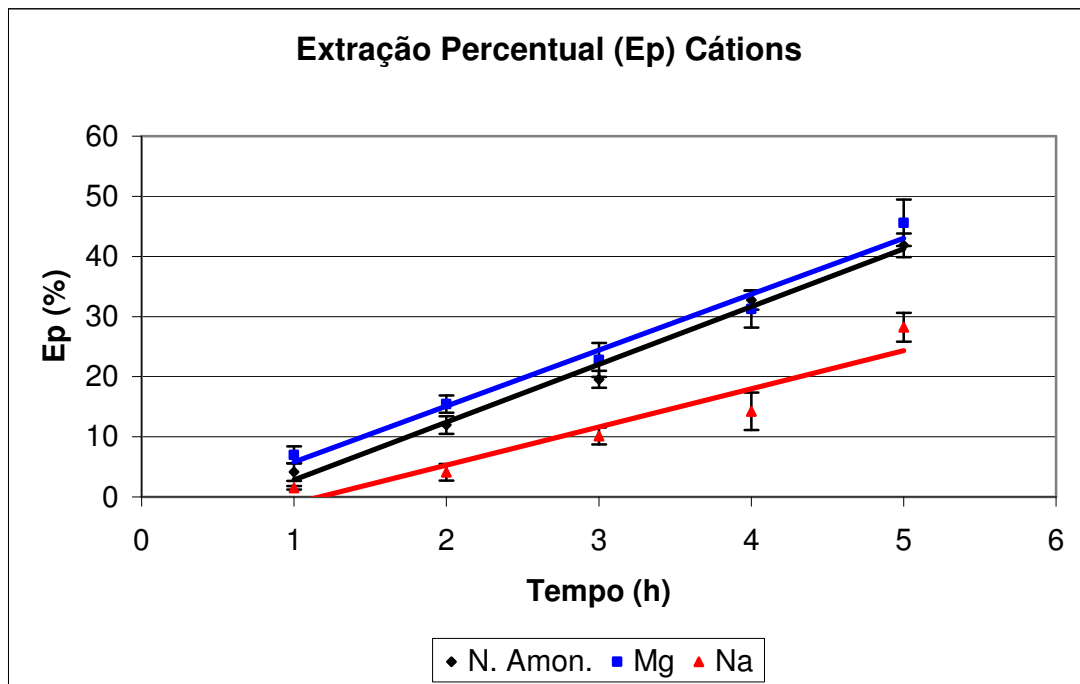


Figura 76 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas após 400h.

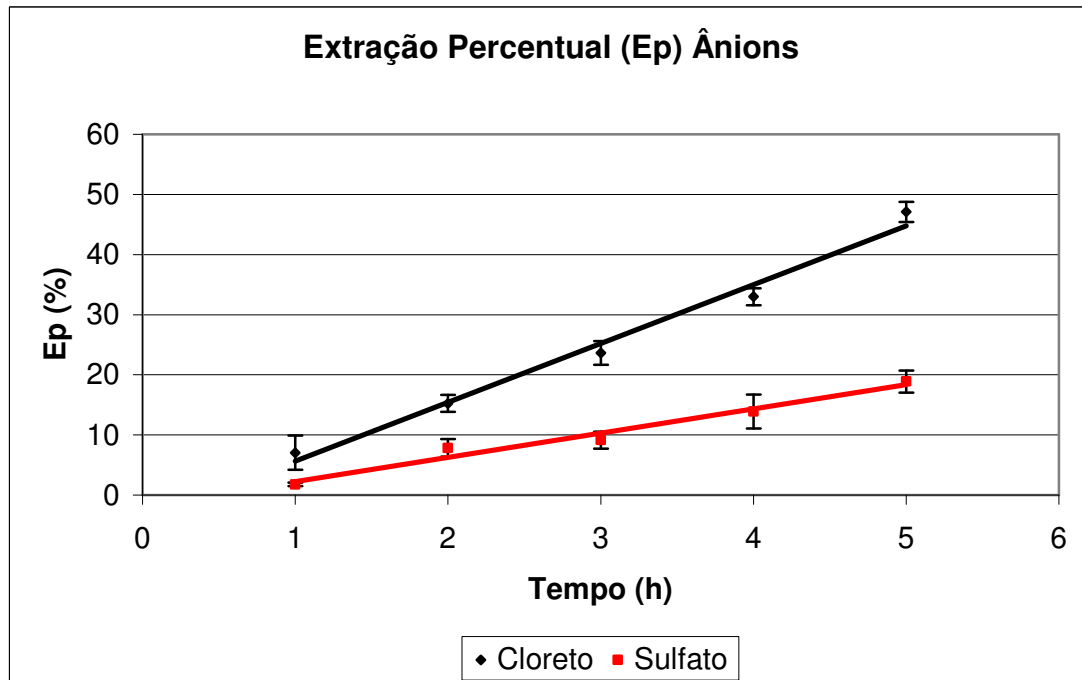


Figura 77 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 2 com membranas após 400h.

Com intuito de estudar a influência da matéria orgânica em relação ao desempenho do processo de eletrodialise, realizou-se os mesmos ensaios descritos anteriormente utilizando-se a Solução Sintética 3, que continha um teor de matéria orgânica aproximadamente dez vezes maior que a Solução Sintética 2.

A Tabela 23 e a Tabela 24 apresentam o monitoramento dos ensaios de eletrodialise com a Solução Sintética 3 com as membranas novas e com as membranas usadas, após 400h de ensaio. Os dados apresentados na Figura 78 mostram que houve um pequeno aumento no pH da Solução e uma queda na condutividade, muito semelhante ao observado no ensaio com a Solução Sintética 2. A diminuição na condutividade era esperada em função da remoção de íons, do compartimento central (diluído) para os compartimentos dos concentrados do ânodo e do cátodo e alcançou valores de 31% no experimento com as membranas novas e de 23% no ensaio com as membranas após 400h, restando no efluente valores de condutividade de 3,28 e 3,51 mS.cm⁻¹, respectivamente. De acordo com a literatura, e conforme já mencionado na análise dos resultados da Solução Sintética 2, estes valores são compatíveis com o reuso de água no beneficiamento de peles e couros, na indústria de curtumes.

Tabela 23 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas novas.

Tempo (min.)	Corrente (mA)	Potencial Catiônica (V)	Resist. Catiônica (Ohm)	Potencial Aniônica (V)	Resist. Aniônica (Ohm)	Potencial Célula (V)	Cond. Diluído (mS.cm ⁻¹)	pH Diluído
0	0	0,020	0	0,015	0	0,19	4,78	6,52
30	39,7	0,159	4,005	0,169	4,257	9,00	4,62	6,65
60	39,7	0,222	5,592	0,159	4,005	9,30	4,50	6,57
90	39,5	0,239	6,051	0,207	5,241	8,60	4,38	6,68
120	39,4	0,242	6,142	0,231	5,863	9,00	4,37	6,50
150	39,4	0,240	6,091	0,210	5,330	8,70	4,22	6,70
180	39,3	0,241	6,132	0,189	4,809	8,60	4,15	6,94
210	39,5	0,270	6,835	0,190	4,810	9,10	3,87	7,08
240	39,6	0,290	7,323	0,202	5,101	8,60	3,71	7,12
270	39,8	0,330	8,291	0,232	5,829	8,40	3,46	7,17
300	39,6	0,351	8,864	0,263	6,641	8,60	3,28	7,20

Tabela 24 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas após ensaio de 400h.

Tempo (min.)	Corrente (mA)	Potencial Catiônica (V)	Resist. Catiônica (Ohm)	Potencial Aniônica (V)	Resist. Aniônica (Ohm)	Potencial Célula (V)	Cond. Diluído (mS.cm ⁻¹)	pH Diluído
0	0	0,021	0	0,025	0	0,26	4,58	6,31
30	43,4	0,180	4,147	0,215	4,954	18,01	4,50	6,35
60	40,5	0,191	4,716	0,226	5,580	18,20	4,44	6,40
90	40,6	0,201	4,951	0,229	5,640	18,20	4,39	6,47
120	40,8	0,223	5,466	0,259	6,348	18,20	4,30	6,53
150	41,0	0,229	5,585	0,349	8,512	17,60	4,18	6,58
180	41,0	0,235	5,732	0,433	10,561	17,60	4,05	6,65
210	41,0	0,244	5,951	0,476	11,610	17,70	3,87	6,69
240	41,7	0,273	6,547	0,505	12,110	17,80	3,75	6,75
270	41,1	0,287	6,983	0,497	12,092	17,80	3,61	6,88
300	40,9	0,310	7,579	0,491	12,005	17,80	3,51	6,94

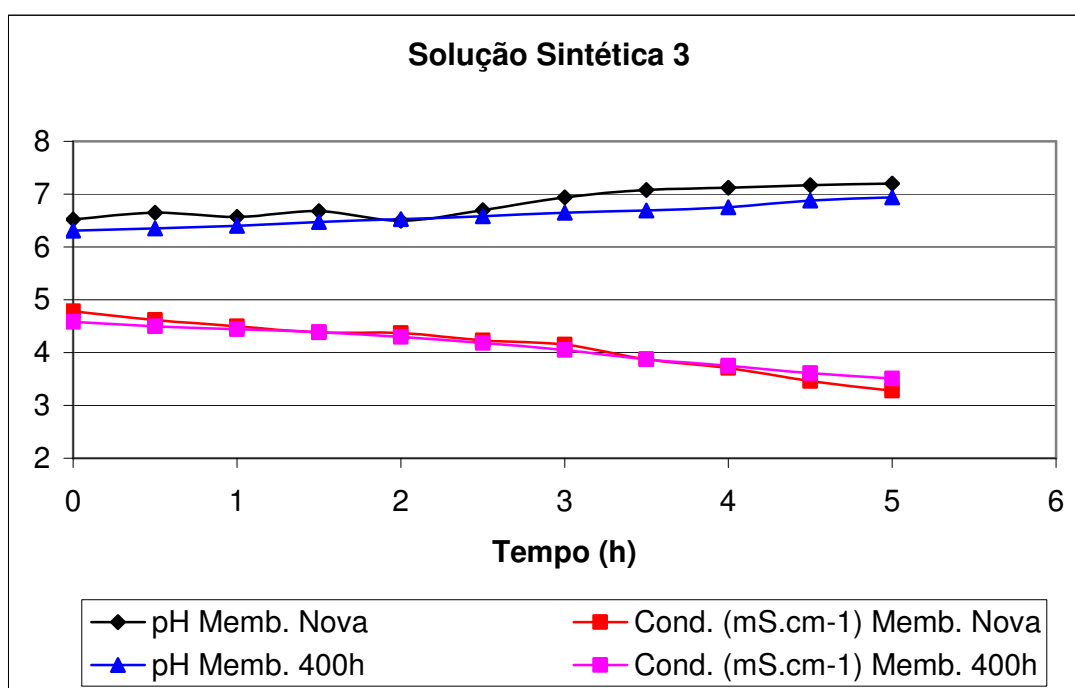


Figura 78 - Variação do pH e da condutividade durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas e membranas após 400h.

Com relação à resistência das membranas de eletrodialise, nos ensaios com a Solução Sintética 3, pode-se observar na Figura 79, que os valores de resistência das membranas aniônica e catiônica novas e da membrana catiônica usada foram muito similares e apresentaram um

leve aumento com o passar do tempo. Já a membrana aniônica usada apresentou um aumento significativo no valor da resistência, de aproximadamente 6 mS.cm^{-1} para 12 mS.cm^{-1} ao final do ensaio, o que pode ser explicado em função do *fouling* causado pelo teor de matéria orgânica na Solução Sintética 3. Como relatado anteriormente, no item 2.5.3, O *fouling* é um problema particular no caso de membranas aniônicas, pois os colóides são tipicamente de carga negativa. Esta obstrução causa um aumento na resistência e, algumas vezes, pode provocar perda da seletividade da membrana.

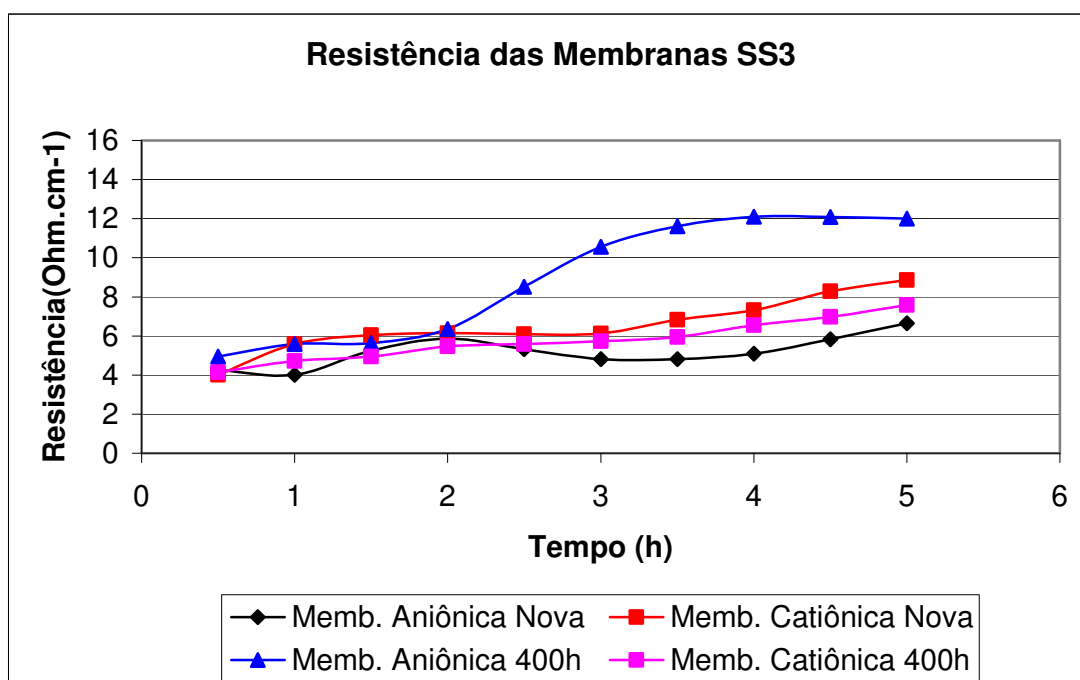


Figura 79 - Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas e após 400h, durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3.

A Figura 80 apresenta os valores de potencial total do sistema de eletrodialise durante os experimentos com a Solução Sintética 3, com membranas novas e usadas. Observa-se que o potencial total da célula de ED aumentou de forma mais acentuada no experimento com as membranas usadas, em relação ao observado com a Solução Sintética 2, o que era esperado em função do teor de matéria orgânica desta

Solução e, conseqüentemente, da ação do *fouling* sobre as membranas, o que certamente contribui para o aumento do potencial do sistema. Da mesma forma que ocorreu com a Solução Sintética 2, é possível afirmar que a resistência da célula de eletrodialise foi maior com as membranas usadas, uma vez que a corrente aplicada foi a mesma para ambos os experimentos. Porém, o aumento do potencial e, conseqüentemente, da resistência total do sistema foi mais significativo nos experimentos de eletrodialise com a Solução Sintética 3, devido à maior quantidade de matéria orgânica presente nesta solução e sua contribuição para o *fouling* das membranas.

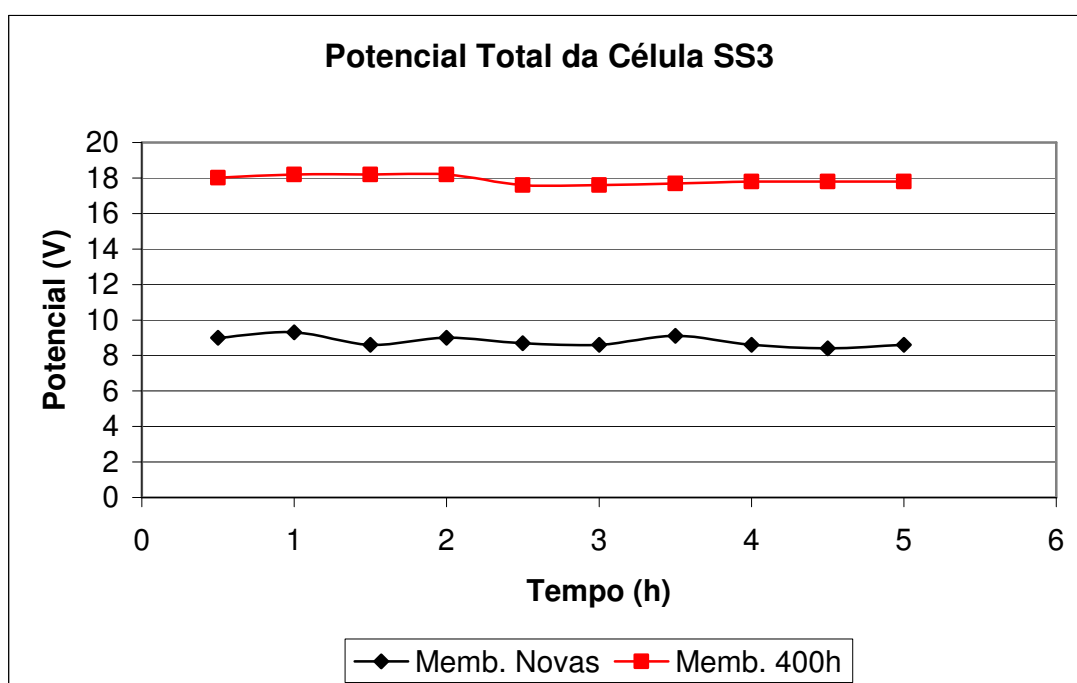


Figura 80 - Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas e membranas após 400h.

A Figura 81 e a Figura 82 mostram a extração percentual de cátions e ânions, respectivamente, durante os ensaios de eletrodialise com a Solução Sintética 3, com as membranas novas. Pode-se observar que, durante as cinco horas de ensaio, todos os íons investigados apresentaram comportamento linear, com aumento da extração

percentual ao longo do tempo atingindo, depois de cinco horas de ensaio, valores de 34% para nitrogênio amoniacal, 50% para magnésio, 28% para sódio, 54% para cloreto e 25% para sulfato.

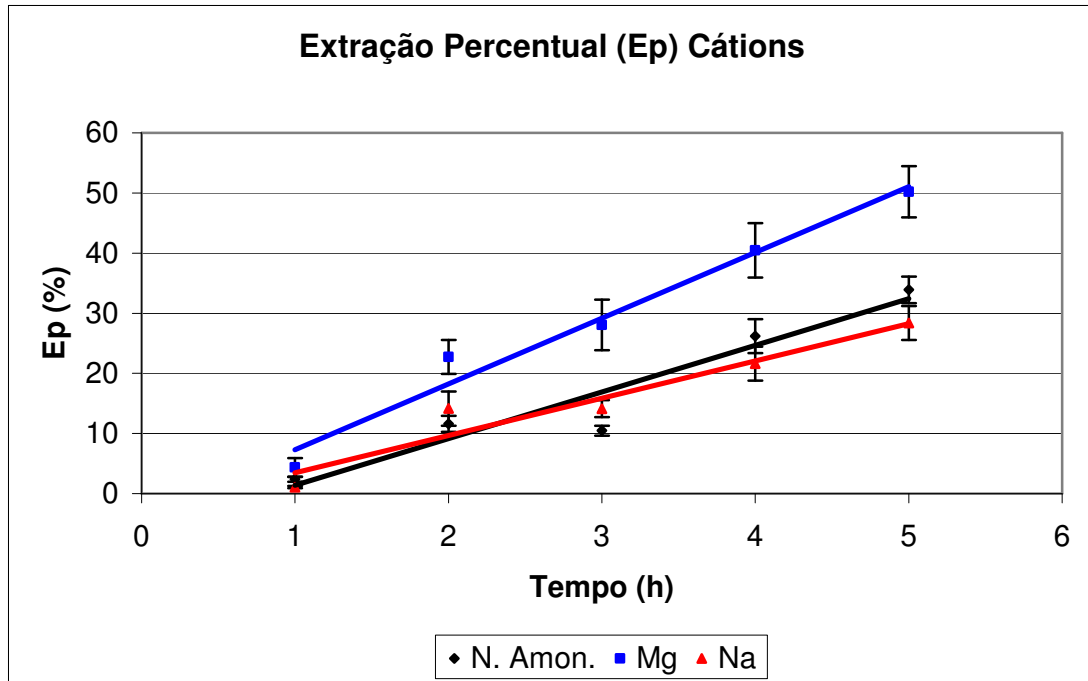


Figura 81 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas.

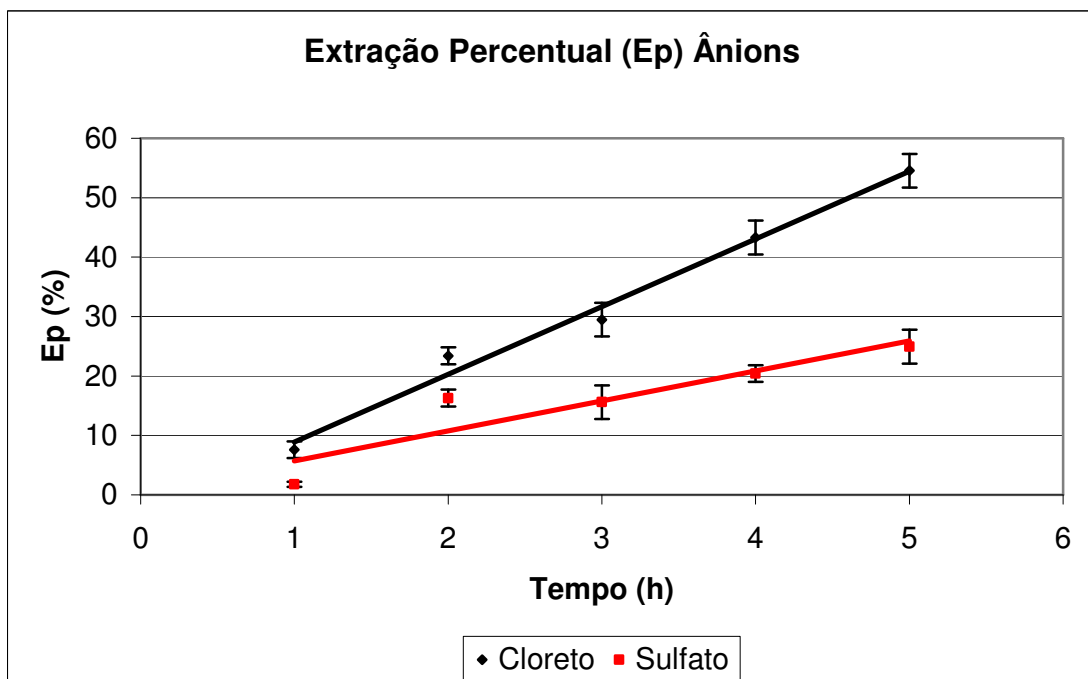


Figura 82 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas.

A Figura 83 e a Figura 84 apresentam a extração percentual de cátions e ânions, respectivamente, durante os ensaios de eletrodialise com a Solução Sintética 3, com as membranas usadas, após 400h de ensaio. Semelhante ao que ocorreu no ensaio com as membranas novas, todos os íons apresentaram comportamento linear, com valores de extração percentual que aumentaram ao longo do tempo. Embora considerando os resultados dos desvios-padrão dos resultados, nota-se que houve um decréscimo no valor da extração percentual total, ao final das cinco horas de ensaio, quando comparado ao valor de extração percentual do ensaio com as membranas novas, principalmente para os íons magnésio, cloreto e sulfato, que pode ter sido ocasionado pelo teor de matéria orgânica da Solução Sintética 3, responsável pelo *fouling* das membranas já utilizadas por 400h. Os valores de extração percentual obtidos com as membranas usadas foram de 33% para nitrogênio amoniacal, 30% para magnésio, 24% para sódio, 42% para cloreto e 15% para sulfato.

Observa-se também, na Figura 81, que o íon Mg^{2+} apresentou a maior migração entre os cátions, nos ensaios com as membranas novas. Considerando os raios iônicos e as cargas dos cátions Mg^{2+} (RI = 0,71 Å), Na^{+} (RI = 1,13 Å) e NH_4^{+} (RI = 1,51 Å), nota-se que o íon Mg^{2+} possui o menor raio iônico, o que permite uma maior mobilidade, e a maior carga, o que permite uma maior ação do campo elétrico, proporcionando uma maior migração. No entanto, nos ensaios com as membranas usadas, conforme Figuras 83, observou-se que o cátion que apresentou a maior queda na extração percentual foi o íon Mg^{2+} (40%), enquanto que os íons Na^{+} e NH_4^{+} apresentaram quedas de 14% e 3%, respectivamente. Esta diminuição na extração percentual pode ter sido provocada pelo *fouling* das membranas após 400h de ensaio e a queda de 40% para o íon Mg^{2+} sugere que o *fouling* pode ter uma ação na seletividade da membrana.

Com relação aos ânions, o íon Cl^{-} foi o que apresentou a maior migração nos ensaios com as membranas novas e com as membranas

usadas, conforme Figuras 82 e 84. Embora o íon SO_4^{2-} tenha a maior carga, seu raio iônico ($\text{RI} = 2,44 \text{ \AA}$) é maior do que o raio iônico do Cl^- ($\text{RI} = 1,67 \text{ \AA}$) o que faz com que o íon SO_4^{2-} apresente menor mobilidade e conseqüentemente, menor migração. Cabe ressaltar que no ensaio com as membranas usadas houve uma queda de 40% na extração percentual para o íon SO_4^{2-} e de 22% para o íon Cl^- . Esta diminuição na extração percentual pode ter sido provocada, pelo *fouling* das membranas após 400h de ensaio que, como discutido anteriormente, tem maior ação sobre a membrana aniônica. A queda de 40% no valor de extração percentual para o íon SO_4^{2-} sugere que o *fouling* pode ter uma ação na seletividade da membrana.

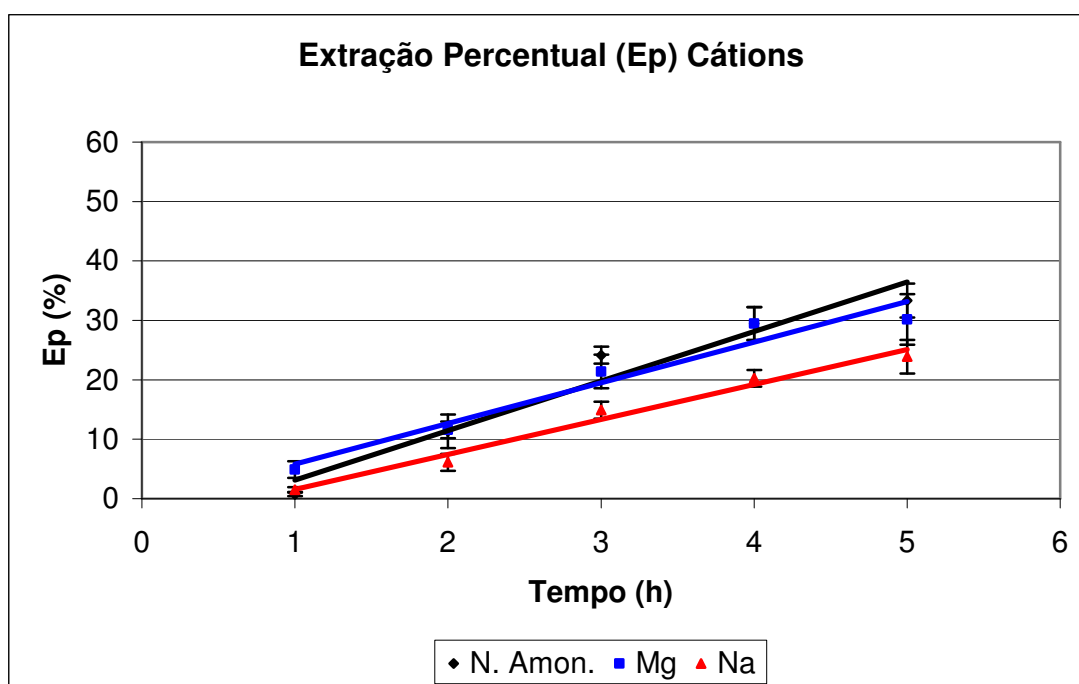


Figura 83 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após 400h.

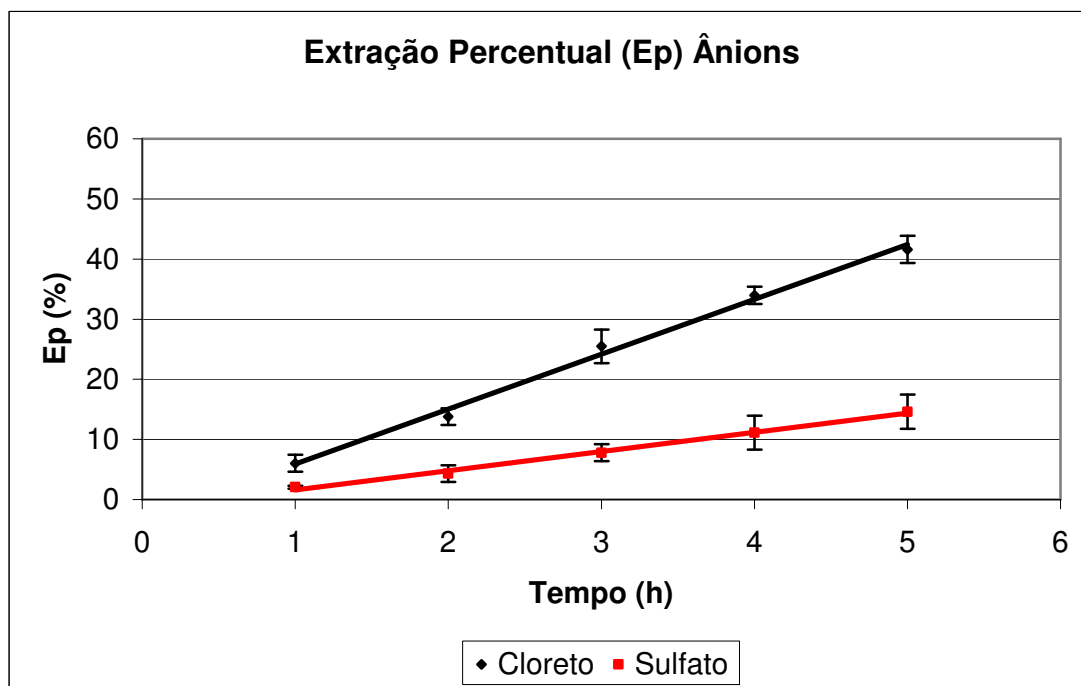


Figura 84 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após 400h.

Com relação à limpeza das membranas, a fim de avaliar a eficácia do processo utilizado, foram realizados experimentos de eletrodialise com duração de cinco horas, conduzidos da mesma forma que os anteriores, utilizando a Solução Sintética 3 e as mesmas membranas utilizadas no ensaio de 400h também com a Solução Sintética 3, após o processo de limpeza com solução alcalina.

A Tabela 25 apresenta o monitoramento do ensaio de eletrodialise com a Solução Sintética 3 com as membranas após limpeza. Os dados apresentados na Figura 85 demonstram que houve um pequeno aumento no pH da Solução e uma queda na condutividade, muito semelhante ao observado nos demais ensaios com a Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3. A diminuição na condutividade era esperada em função da remoção de íons, do compartimento central (diluído) para os compartimentos dos concentrados do ânodo e do cátodo e alcançou valor de 21%, depois das cinco horas de ensaio, restando no efluente tratado um valor de condutividade de $3,67 \text{ mS.cm}^{-1}$ que, de

acordo com a literatura, e conforme já mencionado na análise dos resultados da Solução Sintética 2 e Solução Sintética 3, é um valor compatível com o reuso de água na indústria de curtumes.

Tabela 25 - Ensaio de ED com duração de cinco horas, com a Solução Sintética 3, com membranas após processo de limpeza.

Tempo (min.)	Corrente (mA)	Potencial Catiônica (V)	Resist. Catiônica (Ohm)	Potencial Aniônica (V)	Resist. Aniônica (Ohm)	Potencial Célula (V)	Cond. Diluído (mS.cm ⁻¹)	pH Diluído
0	0	0,011	0	0,018	0	0,27	4,65	6,47
30	40,6	0,285	7,020	0,106	2,611	8,48	4,53	6,44
60	40,5	0,290	7,160	0,088	2,173	8,48	4,41	6,37
90	40,4	0,319	7,896	0,082	2,030	8,39	4,35	6,46
120	40,4	0,302	7,475	0,082	2,030	8,52	4,22	6,39
150	40,4	0,285	7,054	0,085	2,104	8,49	4,13	6,49
180	40,2	0,279	6,940	0,083	2,065	8,48	4,03	6,45
210	40,7	0,275	6,757	0,092	2,260	8,61	3,92	6,53
240	40,6	0,271	6,675	0,095	2,340	8,83	3,79	6,49
270	40,7	0,261	6,413	0,103	2,531	8,63	3,72	6,62
300	40,2	0,267	6,642	0,090	2,239	8,73	3,67	6,60

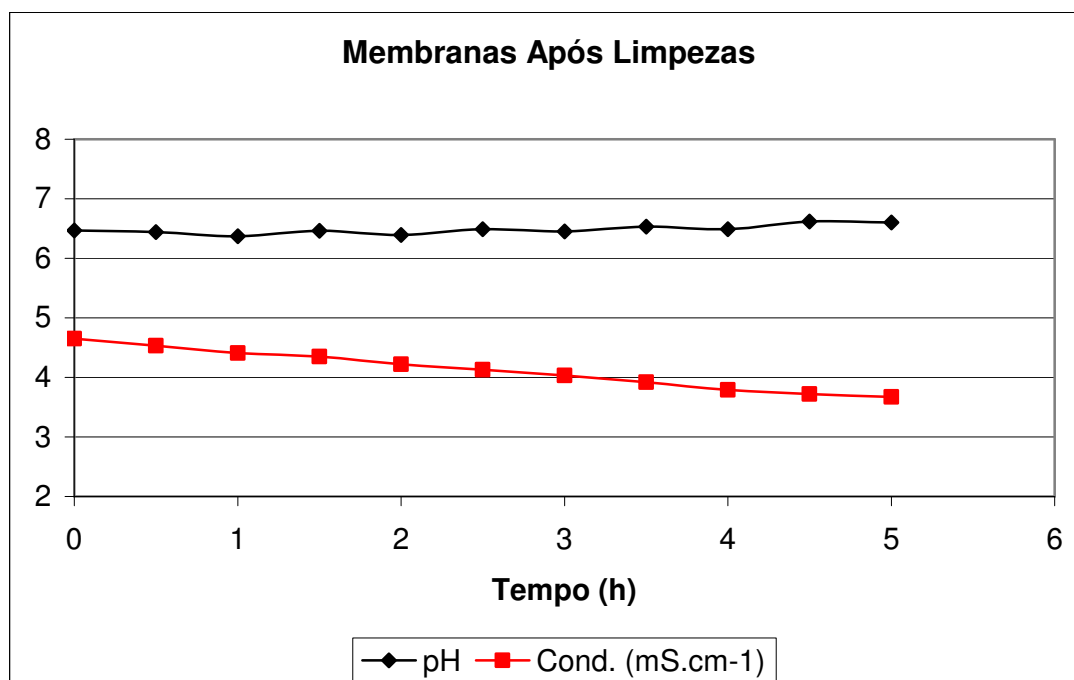


Figura 85 - Variação do pH e da condutividade durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após limpeza.

A Figura 86 mostra a resistência das membranas aniônica e catiônica, novas, usadas e após limpeza, utilizadas no ensaio de eletrodialise com a Solução Sintética 3. Pode-se observar que a resistência da membrana catiônica apresentou valores muito similares, tanto para a membrana nova quanto para a membrana usada e membrana após limpeza. Com relação à resistência da membrana aniônica observou-se que esta diminuiu, inclusive, para um valor menor do que o apresentado pela membrana nova. A queda no valor da resistência da membrana foi, em parte, devida à remoção do *fouling* através do processo de limpeza, porém o fato de apresentar valor de resistência menor do que o valor obtido com a membrana nova pode ter sido conseqüência de uma leve modificação na superfície da membrana decorrente do processo de limpeza, conforme já considerado no item 4.2.3 – Limpeza das membranas e ensaios de MEV/EDS. Esta modificação poderia contribuir para diminuir o valor da resistência da membrana. De qualquer forma, a queda no valor da resistência ou esta possível modificação na superfície da membrana não prejudicou o desempenho da técnica de eletrodialise, em termos de extração percentual, conforme será apresentado na Figura 81 e Figura 82 com a respectiva discussão.

A Figura 87 mostra os valores de potencial total da célula de eletrodialise, nos ensaios com a Solução Sintética 3, utilizando as membranas novas, membranas após 400h e membranas após limpeza. Pode-se observar que o potencial do sistema foi maior com as membranas usadas e, quando utilizadas as membranas após o processo de limpeza, o potencial total da célula apresentou valores muito similares ao potencial total alcançado no ensaio com as membranas novas, em conseqüência da remoção do *fouling* e também da queda no valor da resistência da membrana aniônica após o processo de limpeza.

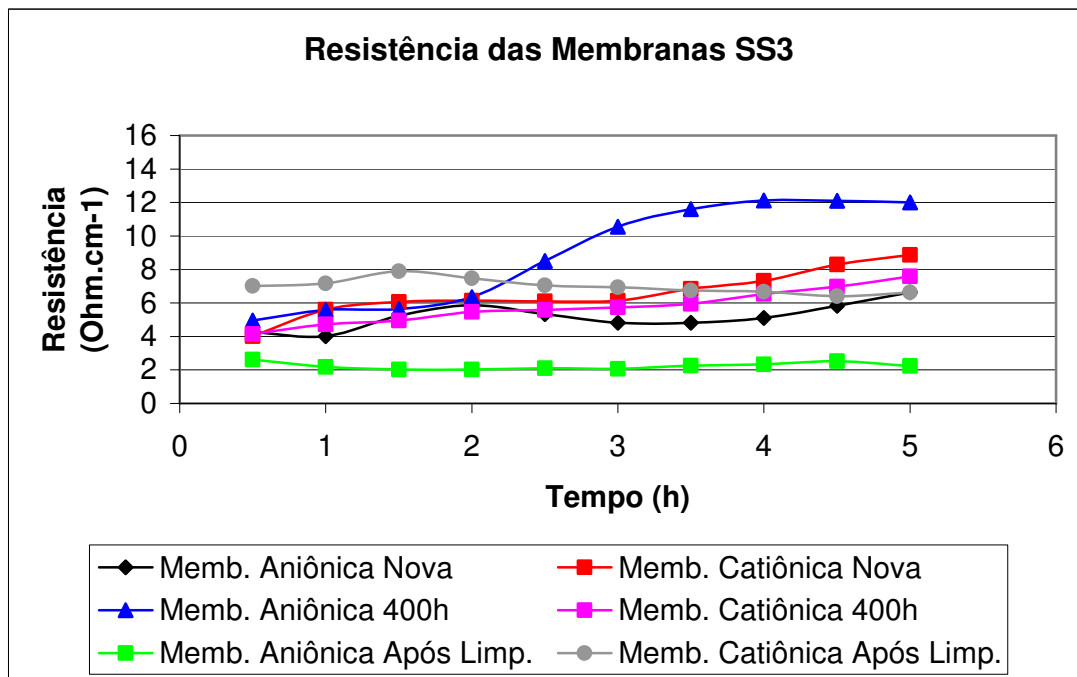


Figura 86 - Variação da resistência das membranas aniônica e catiônica novas, usadas e após limpeza, durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3.

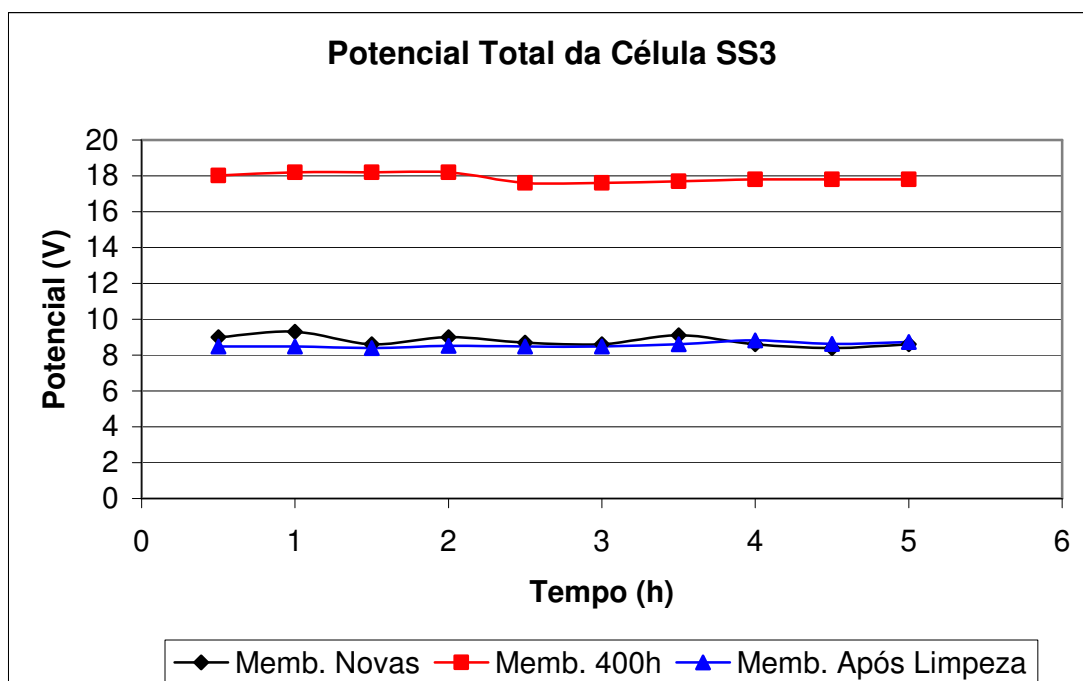


Figura 87 - Variação do potencial total da célula durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas novas, membranas após 400h e membranas após limpeza.

A Figura 88 e a Figura 89 apresentam, respectivamente, a extração percentual de cátions e ânions durante os ensaios de eletrodialise com a Solução Sintética 3, com as membranas após o processo de limpeza. Semelhante ao que ocorreu nos demais ensaios, todos os íons apresentaram comportamento linear, com valores de extração percentual que aumentaram ao longo do tempo. Em vista disto, foi possível considerar que o processo de limpeza não modificou a membrana aniônica a ponto de prejudicar sua seletividade.

Nota-se que todos os íons estudados apresentaram valores de extração percentual total, ao final das cinco horas de ensaio, maior do que os valores alcançados com as membranas usadas, devido à remoção do *fouling* através do processo de limpeza das membranas. O íon Mg^{2+} apresentou a maior migração entre os cátions e o íon SO_4^{2-} apresentou a maior migração entre os ânions, conforme discutido anteriormente. Os valores de extração percentual obtidos foram de 35% para nitrogênio amoniacal, 40% para magnésio, 25% para sódio, 48% para cloreto e 16% para sulfato.

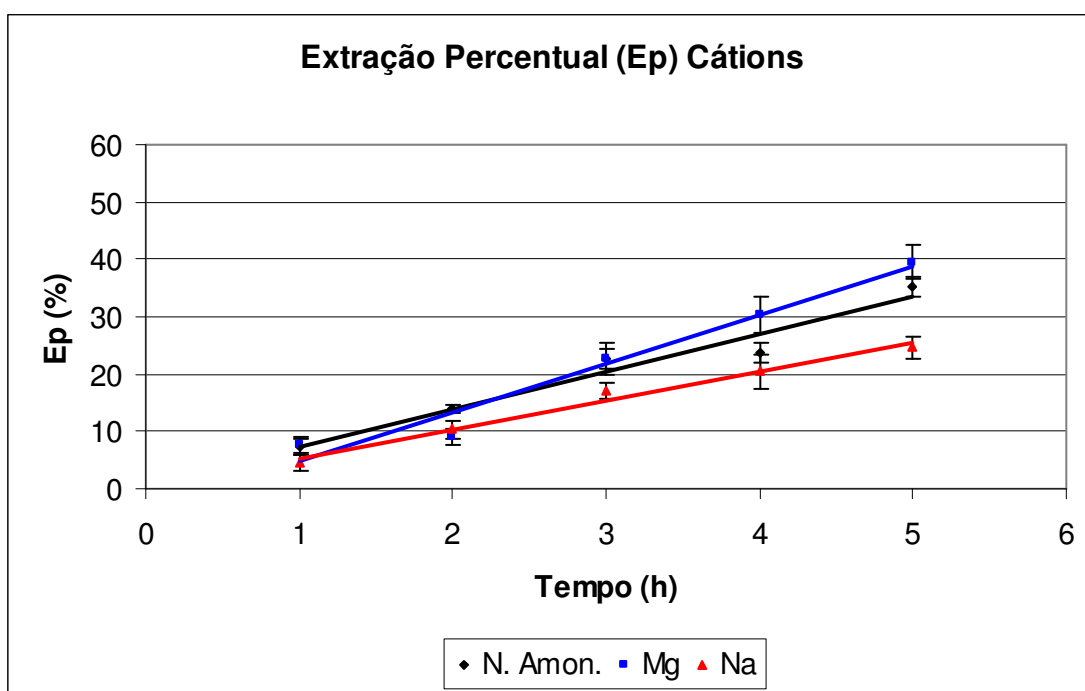


Figura 88 - Extração percentual de cátions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após processo de limpeza.

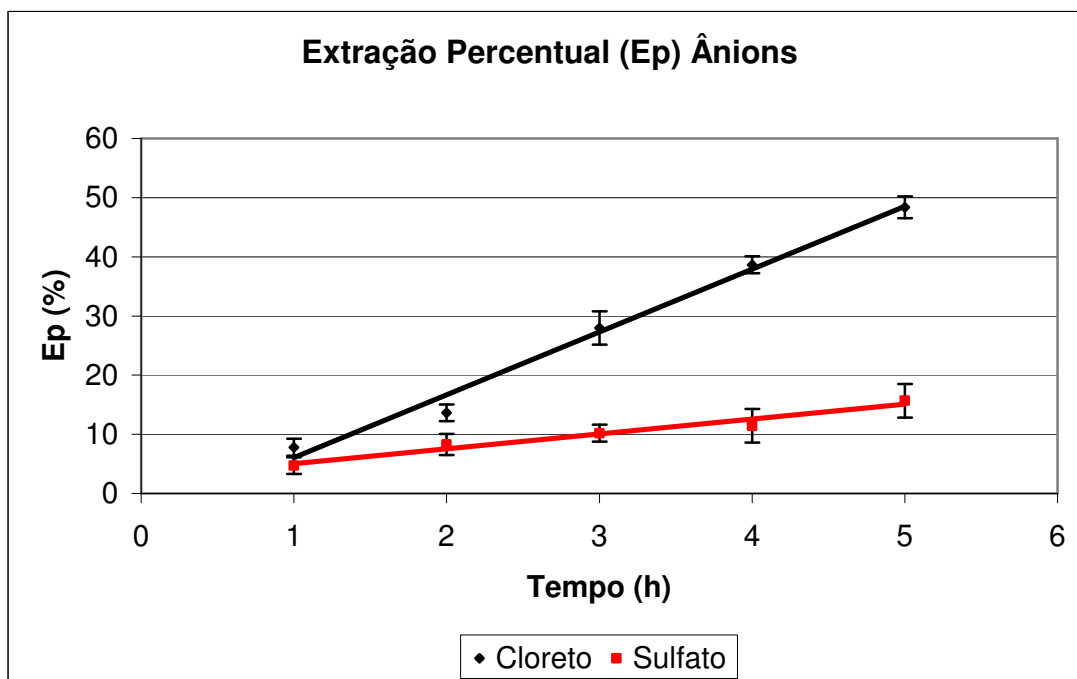


Figura 89 - Extração percentual de ânions durante os ensaios de ED com a Solução Sintética 3 com membranas após processo de limpeza

A Tabela 26 apresenta os valores de extração percentual obtidos após cinco horas de ensaio de eletrodialise com a Solução Sintética 2 (membranas novas e usadas) e Solução Sintética 3 (membranas novas, usadas e após limpeza). Os mesmos dados são mostrados na Figura 90, com objetivo de facilitar a comparação dos mesmos.

Com o objetivo de analisar a variabilidade entre as extrações percentuais alcançadas nos ensaios de eletrodialise foi calculado o desvio padrão, que consiste na raiz quadrada da soma do quadrado das diferenças entre cada evento e sua média aritmética, dividida pela quantidade de eventos. Sabe-se que, quanto maior o desvio padrão, maior a variabilidade entre os resultados.

Pode-se observar na Tabela 26 que, para a Solução Sintética 2, a maioria dos parâmetros investigados apresentou valores de desvio padrão maiores nos experimentos com as membranas usadas. Possivelmente, esta maior dispersão entre os resultados, observada nos ensaios com as membranas usadas, é devida ao acúmulo de matéria orgânica sobre as membranas que, com o passar do tempo, dificulta o

transporte de íons. Da mesma forma, os experimentos de eletrodialise realizados com a Solução Sintética 3 apresentaram maiores valores de desvio padrão do que os ensaios realizados com a Solução Sintética 2, quando comparados os resultados para as membranas novas indicando, novamente, uma maior dispersão dos resultados nos ensaios realizados com a solução contendo maior teor de matéria orgânica. Pode-se observar, ainda na Tabela 26, que para os ensaios de eletrodialise realizados com a Solução Sintética 3 após a limpeza das membranas, o desvio padrão aproximou-se dos valores apresentados para os ensaios com a mesma solução, com as membranas novas, sendo que para alguns íons como magnésio, sódio e cloreto, o desvio padrão foi ainda menor quando comparado com as membranas novas. Assim, ficou evidenciado que a matéria orgânica contribui para a variabilidade dos resultados e que sua remoção, através do processo de limpeza, diminuiu a dispersão entre os valores encontrados.

Conforme apresentado na Tabela 26, observa-se que, para todos os parâmetros investigados, com exceção do nitrogênio amoniacal, a extração percentual no ensaio com as membranas usadas foi menor do que no ensaio com as membranas novas, tanto para a Solução Sintética 2 como para a Solução Sintética 3. Ainda, para a Solução Sintética 3, a diminuição no valor da extração percentual foi mais acentuada, principalmente para os íons magnésio, cloreto e sulfato. Isto pode ser explicado em função do teor de matéria orgânica contido nesta solução, que é aproximadamente 10 vezes maior do que o teor contido na Solução Sintética 2 e que é responsável por causar o fouling nas membranas. O fouling, por sua vez, provoca o aumento da resistência das membranas prejudicando o transporte dos íons e, conseqüentemente, diminuindo a extração percentual.

Os dados mostram, ainda, que no caso da Solução Sintética 2, a diminuição no valor de extração percentual dos íons com a membrana usada foi pequena, sugerindo que o teor de matéria orgânica contido

nesta solução não afeta a performance do sistema de eletrodialise nas condições deste estudo.

Com relação à DQO, embora a eletrodialise não remova a matéria orgânica, houve uma diminuição no valor de DQO devido ao acúmulo de matéria orgânica na superfície e/ou interior da membrana, em decorrência da formação do *fouling*. Pode-se observar que a diminuição foi de 82% e 77%, respectivamente, para as membranas novas e usadas com a Solução Sintética 2 enquanto que, para a Solução Sintética 3, a diminuição no teor de DQO foi de 97% para as membranas novas e de 96% para as membranas usadas e para as membranas após limpeza. A diminuição, em termos percentuais, foi mais baixa com a Solução Sintética 2 pois esta solução apresenta menor teor de matéria orgânica, formadora do *fouling*, DQO ($28 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) comparado com a Solução Sintética 3 ($312 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), cujo conteúdo de matéria orgânica é 10 vezes maior. Assim, é importante observar os dados de concentração residual no efluente, mostrados na Tabela 27, para efeitos de comparação.

Tabela 26 – Extração percentual após 5h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 (membranas novas e usadas) e com a Solução Sintética 3 (membranas novas, usadas e após limpeza).

Parâmetro	Extração Percentual (Ep) (%)				
	SS2 Memb. Nova	SS2 Memb. usada	SS3 Memb. Nova	SS3 Memb. usada	SS3 Memb. Após Limpeza
DQO	82 ± 1	77 ± 2	97 ± 1	96 ± 1	96 ± 1
N. Amon.	40 ± 1	42 ± 2	34 ± 2	33 ± 3	35 ± 2
Magnésio	52 ± 3	46 ± 4	50 ± 4	30 ± 4	40 ± 3
Sódio	30 ± 2	28 ± 2	28 ± 3	24 ± 3	25 ± 2
Cloreto	51 ± 1	47 ± 2	54 ± 3	42 ± 2	48 ± 2
Sulfato	23 ± 2	19 ± 2	25 ± 3	15 ± 3	16 ± 3

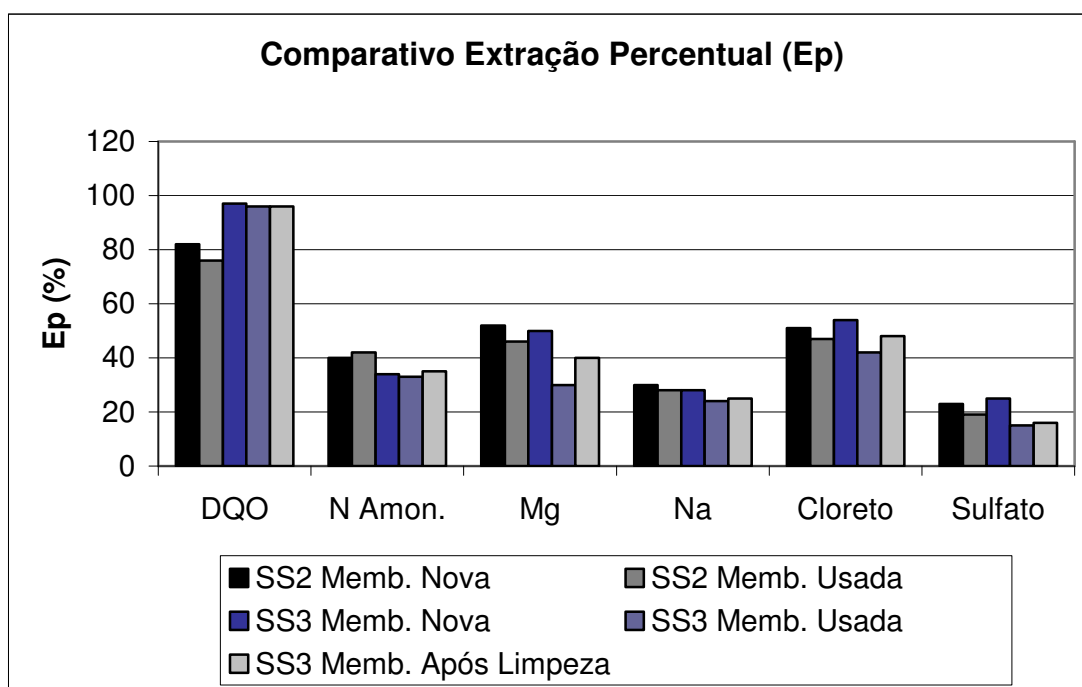


Figura 90 - Extração percentual após 5h de ensaio de ED com a Solução Sintética 2 (membranas novas e usadas) e com a Solução Sintética 3 (membranas novas, usadas e após limpeza).

A Tabela 27 apresenta os valores de concentração inicial das Soluções de Trabalho e a concentração residual dos parâmetros investigados após aplicação das técnicas de nanofiltração e eletrodialise.

Pode-se observar que, embora a eletrodialise não remova a matéria orgânica, houve uma diminuição no valor de DQO devido ao acúmulo de matéria orgânica na superfície e/ou interior da membrana, em decorrência da formação do *fouling*. Para a Solução Sintética 2, o teor remanescente no efluente, após a aplicação da eletrodialise, foi de 5,0 mgO₂.L⁻¹ com as membranas novas e 6,5 mgO₂.L⁻¹ com as membranas usadas enquanto que para a Solução Sintética 3, o residual de DQO foi de 10,0 mgO₂.L⁻¹ e 10,9 mgO₂.L⁻¹ para as membranas novas e usadas, respectivamente. Observa-se que os valores obtidos estão muito abaixo do menor valor estabelecido pela legislação (5) para lançamento de efluentes, que é de 150 mgO₂.L⁻¹.

Com relação ao nitrogênio amoniacal, os dados apresentados na Tabela 27 mostram teores residuais abaixo de 60 mg.L⁻¹ nos experimentos com a Solução Sintética 3 e abaixo de 31 mg.L⁻¹ para os ensaios com a Solução Sintética 2. Em vista disto e com base no comportamento linear apresentado por todos os íons investigados já discutido anteriormente, pode-se concluir ser perfeitamente possível atingir o valor estabelecido na legislação (20 mg.L⁻¹) com o aumento no tempo de ensaio e/ou na área das membranas, o que aumentaria a extração percentual de nitrogênio amoniacal e, conseqüentemente, diminuiria o teor residual no efluente.

Nota-se ainda pelos dados mostrados na Tabela 27, que o teor residual ficou abaixo de 650 mg.L⁻¹ para os demais íons investigados, atingindo valores mínimos de 289 mg.L⁻¹ para sódio, 161 mg.L⁻¹ para magnésio, 386 mg.L⁻¹ para cloreto e 578 mg.L⁻¹ para sulfato. Embora a legislação brasileira (4, 5) não contemple padrões de emissão para sais, como cloreto e sulfato, por exemplo, a salinidade presente no efluente é uma questão crítica e pode causar sérios danos aos mananciais. Países como a Itália, onde a atividade da indústria do couro ainda é significativa, e a Índia, aonde este setor vem crescendo a cada ano, já fixaram padrões para lançamento de efluentes contendo estes íons. (194) Na Índia, o valor máximo permitido para cloreto e sulfato é de 1000 mg.L⁻¹ enquanto que na Itália pode ser lançado até 1200 mg.L⁻¹ de cloreto e 1000 mg.L⁻¹ de sulfato. Em vista disto, os valores obtidos após o tratamento por eletrodialise estariam de acordo com os parâmetros estabelecidos.

Considerando a possibilidade de reuso do efluente no processo produtivo, observou-se que o residual de condutividade (3,28 – 3,67 mS.cm⁻¹) após a aplicação da técnica de eletrodialise, apresentados na Tabela 25, permite o reuso do efluente nas etapas de ribeira conforme estudos de Gutterres e colaboradores (190), que trabalharam com valores de condutividade entre 2.4 to 24.8 mS.cm⁻¹ ou, mais especificamente, na etapa de depilação, conforme trabalho

desenvolvido por Mendoza-Roca e colaboradores (191) que fizeram reuso do efluente com condutividade entre 36 e 40 mS cm⁻¹, já discutidos anteriormente. Os valores obtidos para DQO, sódio e cloreto viabilizam o reuso na etapa de píquela, de acordo com investigações conduzidas por Sundarapandiyam e colaboradores (195) que testaram efluente com residual de DQO entre 1784 mgO₂.L⁻¹ e 1970 mgO₂.L⁻¹ e de cloreto de sódio entre 29,2 e 31,3 g.L⁻¹. Em trabalho anterior realizado no LACOR, (18) foi estudado com sucesso o reuso de efluente com DQO de 19 mgO₂.L⁻¹ na etapa de recurtimento.

Cabe ressaltar ainda, com base no comportamento linear observado para todos os íons investigados já discutido anteriormente, que é possível atingir valores ainda maiores de extração percentual e, conseqüentemente, menores valores residuais com o aumento do tempo de ensaio e/ou aumento da área das membranas. Combinando fatores como tempo de ensaio e área das membranas é possível administrar os custos relativos a aplicação da eletrodialise de forma a alcançar teores residuais no efluente compatíveis com o reuso inclusive nas etapas de recurtimento, tingimento e engraxe, nas quais as características da água utilizada é considerada crítica para a qualidade do couros produzidos.

Tabela 27 – Concentração inicial e final das soluções de trabalho.

Parâmetro	SS1	SS2	SS2 Após ED (nova)	SS2 Após ED (usada)	SS3	SS3 Após ED (nova)	SS3 Após ED (usada)	SS3 Após ED (limpeza)
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	907 ±15	28,0 ±3,0	5,0 ±1,0	6,5 ±1,0	312 ±10	10,0 ±1,0	10,9 ±1,0	12,0 ±1,0
Conduti- vidade (mS.cm ⁻¹)	8,35 ±0,20	4,88 ±0,18	3,67 ±0,10	3,66 ±0,10	4,67 ±0,15	3,28 ±0,15	3,51 ±0,17	3,67 ±0,14
N. Amon. (mg.L ⁻¹)	99,0 ±5,0	51,0 ±2,0	30,6 ±0,6	29,6 ±1,0	88,0 ±2,0	58,1 ±2,0	59,0 ±2,5	57,2 ±1,5
Sódio (mg.L ⁻¹)	950 ±15	413 ±10	289 ±9	297 ±10	458 ±15	330 ±13	349 ±13	344 ±8
Magnésio (mg.L ⁻¹)	998 ±18	335 ±15	161 ±10	181 ±13	365 ±15	182 ±16	256 ±16	219 ±11
Cloreto (mg.L ⁻¹)	3342 ±25	819 ±15	401 ±12	434 ±14	840 ±25	386 ±24	487 ±19	437 ±15
Sulfato (mg.L ⁻¹)	1989 ±25	761 ±20	586 ±15	616 ±14	770 ±25	578 ±22	655 ±22	647 ±22

4.3 Considerações Finais

Nos últimos anos, os processos de separação com membranas vêm sendo cada vez mais estudados e sua aplicação ao tratamento de efluentes e reuso de água têm sido objeto de pesquisa em vários países, nos mais diversos ramos da indústria. Porém, devido às características das membranas, estes processos apresentam sérias limitações relacionadas ao teor de matéria orgânica contido no efluente a ser tratado.

Neste trabalho, comprovou-se a viabilidade técnica da aplicação de processos de separação com membranas, como a nanofiltração e a eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume de forma a atender a legislação vigente e permitir o reuso de água no processo industrial.

Mesmo com as limitações inerentes aos processos com membranas associadas à matéria orgânica presente no efluente, comprovou-se que, através de etapas de limpeza periódicas, foi possível restabelecer as condições iniciais da membrana ou recuperá-la, de modo a garantir a continuidade dos processos e prolongar a vida útil da mesma, evitando a formação de *fouling* permanente e eventuais gastos desnecessários relacionados à substituição freqüente das membranas.

A técnica de nanofiltração apresentou desempenho satisfatório com relação à retenção da matéria orgânica, produzindo um permeado já em condições de reuso em algumas das etapas do processo produtivo de curtumes e servindo, também, como pré-tratamento para a eletrodialise.

A eletrodialise se mostrou necessária e eficaz para uma remoção ainda maior dos sais presentes no efluente, com vistas ao reuso da água nas etapas mais críticas da produção, como o recurtimento, tingimento e engraxe, nas quais a qualidade da água está diretamente relacionada ao aspecto dos couros produzidos.

Desta forma, em função da etapa do processo onde se pretende realizar o reuso e de acordo com as características necessárias da água,

pode-se optar por realizar apenas a nanofiltração, seguindo-se a eletrodialise somente para o reuso de água nas etapas mais críticas, sendo possível, assim, administrar questões relacionadas ao custo operacional do processo.

Em vista disto, a aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume pode contribuir para atingir os parâmetros de lançamento estabelecidos pela legislação e permitir o reuso da água no processo produtivo de forma a minimizar o impacto ambiental relacionado ao consumo de água e geração de efluentes associado à indústria do couro.

5. CONCLUSÕES

5.1 Dos ensaios de nanofiltração

- A limpeza das membranas de nanofiltração com detergente alcalino é capaz de recuperar as membranas de modo a restabelecer os valores iniciais de permeabilidade hidráulica;

- Nas condições deste estudo a nanofiltração apresentou rejeições de até 94% para matéria orgânica, 99% para polifenóis, 56% para sais, 59% para nitrogênio total e 48% para nitrogênio amoniacal.

- O permeado produzido através da nanofiltração apresentou características compatíveis com o reuso no processo produtivo de curtumes, principalmente nas etapas de ribeira, onde a qualidade da água não é fundamental para o desempenho dos processos.

- A técnica de nanofiltração apresentou a versatilidade para reter a matéria orgânica, servindo como pré-tratamento para a aplicação da eletrodialise.

5.2 Dos ensaios de eletrodialise

- A matéria orgânica contribui para diminuir o valor da corrente limite, pois causa o fouling das membranas;

- Quanto maior o teor de matéria orgânica presente na solução, mais acentuada é a queda no valor da corrente limite;

- A matéria orgânica contribui para a dispersão dos resultados das replicatas dos ensaios de eletrodialise;

- A extração percentual de íons foi maior com a Solução Sintética 2 (menor teor de matéria orgânica) do que com a Solução Sintética 3 (maior teor de matéria orgânica);

- A extração percentual de íons foi menor com as membranas usadas, tanto para a Solução Sintética 2 quanto para a Solução Sintética 3, para a grande maioria dos íons investigados;

- A queda no valor de extração percentual, comparando o ensaio com membranas novas e usadas foi mais acentuada para a Solução Sintética 3, que contém maior teor de matéria orgânica;

- O processo de limpeza utilizado foi capaz de restabelecer parte da corrente limite e aumentar a extração percentual, em relação à membrana usada, para todos os íons investigados.

- O comportamento linear na remoção de íons em função do tempo indica a possibilidade de se atingir os padrões estabelecidos pela legislação atual bem como valores mínimos de condutividade no efluente tratado por eletrodialise.

- A eletrodialise é capaz de produzir água em condições para o reuso nas etapas mais críticas do processo produtivo de curtumes, como curtimento, recurtimento, tingimento e engraxe, onde a qualidade da água afeta diretamente o aspecto dos couros produzidos.

5.3 Conclusão Final:

A associação das técnicas de nanofiltração e eletrodialise mostrou-se eficaz no tratamento de efluente de curtume, nas condições deste estudo. A técnica de nanofiltração apresentou a versatilidade de reter a maior parte da fração orgânica do efluente, juntamente com alguns sais, e o permeado produzido apresentou condições de reuso no beneficiamento de peles e couros, principalmente nas etapas da ribeira. Além disso, a nanofiltração serviu como pré-tratamento, com remoção da matéria orgânica, permitindo a aplicação da eletrodialise.

A técnica de eletrodialise possibilitou a remoção de DQO, condutividade, sódio, magnésio, cloreto e sulfato e os níveis residuais destes componentes no efluente tratado apontam a possibilidade de atingir os padrões estabelecidos pela legislação, bem como o reuso na indústria de curtumes, inclusive nas etapas mais críticas como o

recurtimento, tingimento e engraxe, onde a qualidade da água é fundamental para o aspecto dos couros produzidos.

O teor de matéria orgânica contido na solução de trabalho SS2 ($28 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) não afetou significativamente o desempenho do sistema de eletrodialise, porém a matéria orgânica presente na solução de trabalho SS3 ($312 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) diminuiu a performance do sistema, causando o *fouling* das membranas e diminuindo a extração percentual de íons.

O processo de limpeza alcalina mostrou ser eficaz para a minimização de possíveis problemas relacionados ao *fouling* das membranas e aumento da vida útil das mesmas, evitando gastos desnecessários relacionados à substituição freqüente das membranas.

Ainda, de acordo com as características necessárias da água destinada ao reuso, pode-se optar pela aplicação apenas da nanofiltração para o reuso em determinadas etapas ou nanofiltração seguida de eletrodialise para o reuso nas etapas mais críticas, o que permite uma melhor administração dos custos associados a estas tecnologias.

Em vista disto, a aplicação de processos de separação com membranas, como a nanofiltração e a eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume é tecnicamente viável sob o ponto de vista de melhorar as características do efluente tratado, de modo a atingir os padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pela legislação e também de modo a possibilitar o seu reuso no processo produtivo contribuindo, assim, para minimizar o impacto ambiental decorrente do consumo de água e lançamento de efluentes associado à indústria do couro.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar efluentes reais de curtume;
- Estudar a viabilidade técnica do aproveitamento do concentrado da nanofiltração e/ou eletrodialise no processo de produção de peles e couros;
- Estudar outras alternativas de limpeza das membranas de nanofiltração e eletrodialise;
- Estudar a eletrodialise reversa como forma de prolongar os intervalos entre as limpezas das membranas;
- Estudar a vida útil das membranas em processos de nanofiltração e eletrodialise para tratamento de efluentes de curtume;
- Desenvolver estudos relacionados ao custo, operação, manutenção, limpeza e retorno do investimento para a aplicação das técnicas de nanofiltração e eletrodialise no tratamento de efluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro – ABQTIC. Guia Brasileiro do Couro. ABQTIC. Estância Velha, 2010.
- 2 Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil - CICB – O Brasil e o Mercado Mundial do Couro. CICB. Brasília, 2007
- 3 Streit, K. F.; Xavier, J. L. N.; Rodrigues, M. A. S.; Gondran, E.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M.. Reciclagem de água em processos de curtimento. Revista do Couro, Estância Velha/RS, v. 182, p. 90-97, 2006.
- 4 Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- 5 Rio Grande do Sul. Resolução CONSEMA nº 128/2006 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.
- 6 Rao, J. Raghava, Chandrababu, N.K., Muralidharan, C., Nair, B. U., Rao, P.G., Ramasami, T. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather Processing. Journal of Cleaner Production 11, pp 591–599, 2003.
- 7 Pacheco, J. W. F. Curtumes – Série P + L . São Paulo: CETESB, 2005.
- 8 Schmieder, H., Galla, U., Juttner, K., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, Electrochimica Acta, 45, pp. 2575-2594, 2000.
- 9 Blackburn, J. W., Electrodialysis applications for pollution prevention in the chemical processing industry, J. Air & Waste Manage. Assoc., 49, pp. 934-942, 1999.
- 10 Geraldés, V. Pinho, M.N. Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process. Journal of Membrane Science 102, pp. 209 -221, 1995.
- 11 Chao, Y-M., Liang, T.M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. Desalination 221, pp. 433-449, 2008.

- 12 Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* 43, pp. 2317-2348, 2009.
- 13 Bernardes, A.M. Dalla Costa, R.F. Fallavena, V.L.V. Rodrigues, M.A.S. Trevisan, M.D. Zoppas-Ferreira J. Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electrodialysis. *Metal Finishing*, V. 98, Issue 11, p. 52-58, 2000.
- 14 Vásquez-Garzón, M. L.; Bonotto, G.; MARDER, L.; Zoppas Ferreira, J.; Bernardes, A. M. Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane. *Desalination*, p. 10062-10066, 2010.
- 15 Rodrigues, M. A. S.; Bischoff, M. R.; Amado, Franco Dani Rico; Bernardes, A. M.; Ferreira, C. A.; Zoppas-Ferreira, J. Transport of zinc-complexes through anion exchange membrane. *Desalination* V. 227, p. 241-252, 2008.
- 16 Streit, K. F. Korzenowski, C.; Santos, A. C.; Minhalma. L. M.; Bernardes, A. M.; Zoppas-Ferreira, J.; Pinho, M. N. Treatment and recovery of leather and cork processing industrial wastewaters by membrane hybrid processes. In: *Euromembrane 2009, Montpellier*. p. PF.2.17, 2009.
- 17 Streit, K. F.; Gondran, E; Rodrigues, M. A. S.; Zoppas-Ferreira, J.; Bernardes, A. M.; Pinho, M. N. NF/ED membrane hybrid process for water recovery in leather industry. In: *Citem 2010 - VII Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology, 2010, Sintra. Caparica : Universidade Nova de Lisboa*, p. 151-152, 2010.
- 18 Rodrigues, M. A. S.; Amado, F. D. R.; Xavier, J. L. N.; Streit, K. F.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *Journal of Cleaner Production*, V. 16, p. 605-611, 2008.
- 19 A. Cassano, J. Adzet, R. Molinari, M.G. Buonomenna, J. Roig, E. Drioli. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Research*, 37. pp 2426–2434, 2003.
- 20 Rosa M. J, Pinho, M. N. The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents. *Journal of Membrane Science*, V. 102, p. 155-161, 1995.
- 21 Geraldés V., Anil A., Pinho, M. N. Duarte E. Dissolved air flotation of surface water for spiral-wound module nanofiltration pre-treatment. *Desalination*, V. 228, p. 191-199, 2008.

- 22 Korzenowski, C., Minhalma M., Bernardes A. M., Zoppas-Ferreira, J., Pinho, M. N. Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters. *Separation and Purification Technology*, V. 76, p. 303-307, 2011.
- 23 Minhalma, M., Beal, L. L., Catarino, I., Mateus, M, Pinho, M. N. Optimization of saccharide fractionation using nanofiltration/ultrafiltration. *Desalination*, V. 199, p. 337-339, 2006.
- 24 Restolho, J. A. Prates, A., Pinho, M. N., Afonso, M. D. Sugars and lignosulphonates recovery from eucalyptus spent sulphite liquor by membrane processes. *Biomass and Bioenergy*, V. 33, p. 1558-1566, 2009.
- 25 Class, I. C. e Maia, R. A. M. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.
- 26 Jost, P. T. Tratamento de Efluentes de Curtume. Porto Alegre, SENAI/RS, 1990.
- 27 Hoinack, E. Moreira, M.V. Kiefer, C.G. Manual Básico de Processamento do Couro. Porto Alegre, PADCT/CNPq/SENAI/RS, 1994.
- 28 Hoinacki, E. Peles e Couros. 2e. Porto Alegre, SENAI/RS, 1989.
- 29 Jaeger, S. A., Medidas de minimização da geração de resíduos sólidos industriais em curtume – estudo de caso. Dissertação de mestrado em qualidade ambiental. Programa de Pós-Graduação em Gestão Tecnológica. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, 2008.
- 30 Aleixandre, M. V. G., Roca, J. A. , Piá, A. B. Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention techniques and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production* V. 19 p. 91 e 98, 2011.
- 31 Paula, N. S., Campanhol, E. M., Smith, M. S. J. O registro contábil das ações ambientais nas empresas do setor de curtimento do estado de São Paulo. Uni-FACEF, 2008.
- 32 Ganem, R. S. Curtumes: Aspectos ambientais. Consultoria Legislativa. Câmara dos Deputados. Brasília, 2007
- 33 <http://kiminda.wordpress.com/2009/03/12/>. Acesso em 16/02/2011.
- 34 http://www.ihu.unisinos.br/index.php?option=com_noticias. Acessado em 16/02/2011.

35 Class, I. C. e Maia, R. A. M. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994.

36 International Union of Leather Technologists em Chemists Societies-IULTCS. International Union of Environment-IUE. Document on typical pollution values related to conventional tannery processes – IUE 6, 2008.

37 Hammamia, S., Ouejhania, A., Bellakhala, N., Dachraouia, M. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. Journal of Hazardous Materials 163 p. 251–258, 2009.

38 Renner, G. Abwässer aus Gerbereien und Möglichkeiten der Belastungsverminderung. Veränderung der organischen Belastung von Gerbereiabwasser durch biologische Behandlung. In: Abwässer aus der Zellstoffindustrie und der Lederherstellung. Colóquio TU Berlin , p. 187-201, 2004.

39 Prabhavathy, C., De, S. Treatment of fatliquoring effluent from a tannery using membrane separation process: Experimental and modeling. Journal of Hazardous Materials 176, p. 434–443, 2010.

40 Sahu, S.K., Meshram, P., Pandey B.D., Kumar V., Mankhand T.R. Removal of chromium(III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. Hydrometallurgy 99, p. 170–174, 2009.

41 Gisi, S., Galasso, M., De Feo, G. Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane. Desalination, 249, p. 337-342, 2009.

42 Ahmeda M. T., Tahab, S., Chaabanea, T., Akretchec, D., Maachia R., Dorangeb G. Nanofiltration process applied to the tannery solutions. Desalination 200, p. 419–420, 2006.

43 Dasa, C., De, S. Steady state modeling for membrane separation of pretreated liming effluent under cross-flow mode. Journal of Membrane Science 338, p.175–181, 2009.

44 Aleksandrova, S. et al: Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration. Separation and Purification technology 52, p. 196-200, 2006.

45 Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination 264, p. 268-288, 2010.

- 46 Streit, K. F., "Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume." Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2006.
- 47 Dash, B. P.; Chaudari, S.: Electrochemical denitrification of simulated groundwater. *Water Research* 39, p. 4065-4072, 2005.
- 48 Xavier, J. L. N. "O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume". Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M - UFRGS. Porto Alegre, 2006.
- 49 Class, I. C. e Maia, R. A. M. *Tecnologias e Gestão Ambiental – Efluentes Líquidos*. Brasília, SENAI/DN, 2003.
- 50 Munza, G., De Angelis, D., Gorla, R., Moric, G., Casarci, M., Lubello C. The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 164, p.733–739, 2009.
- 51 Christensen, M. L., Johansson, C., Sedin M., Keiding, K. Nonlinear filtration behavior of soft particles: Effect of dynamic cake compression. *Powder Technology* 207, p. 428–436, 2011.
- 52 Minhalma, L.M. *Síntese e Optimização de Processos de Recuperação de Águas Residuais Industriais com Integração de Ultrafiltração e Nanofiltração*. Tese de Doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. 2001.
- 53 Massota A., Mietton-Peuchota M., Peuchotb C., Milisica V. Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking. *Desalination*, 231, pp. 283-289, 2007.
- 54 Kheira Salem, Jacqueline Sandeaux, Jean Molénat, Roger Sandeaux, Claude Gavach. Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes. *Desalination*, 101, pp. 123-131, 1995.
- 55 Vitor Geraldés, Maria Norberta de Pinho. Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process. *Journal of Membrane Science*, 102, pp. 209-221, 1995.
- 56 Guo, H., Wyart, Y., Perot, J., Nauleau, F., Moulin, P. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. *Water Research* 44, p. 41-57, 2010.

- 57 Smolders C. A., Mulder M. H. V., Van Der Velden P. M. A survey of structure characterization methods for ultrafiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 19, pp. 481-491, 1976.
- 58 Scott, K. *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier Advanced Technology, 1ed, Oxford, UK, 912p. , 1997.
- 59 Jamaluddin, A.K.M. et al., Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electrodialysis, *Journal AIChE*, 41(5), pp.1194-1203, 1995.
- 60 Amado, F.D.R., Rodrigues Jr., L.F., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis, *Desalination*, 186, pp.199-206, 2005.
- 61 Solt, G.S. Electrodialysis. In: Kuhn, A.T. (Ed.) *Industrial Electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.12, pp.467-496, 1971.
- 62 Tanaka, Y. A computer simulation of continuous ion exchange membrane electrodialysis for desalination of saline water. *Desalination* 249, p. 809–821, 2009.
- 63 Piccinini, G.; Parolin, J.; Cavallotti, P.L. Elettrodialisi per la purificazione e il recupero di soluzioni galvaniche. *Galvanotecnica e nuove finiture*, 20133, p. 21-30, 2000.
- 64 Shaposhnik, V. A., Kesore, K., An early history of electrodialysis with permselective membranes, *J. Membr. Sci.*, 136, pp. 35-39, 1997.
- 65 Banasiaka, L. J., Kruttschnittb, T. W., Schäfer, A. I. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination* 205, p. 38–46, 2007.
- 66 Rautenbach, R.; Albrecht, R. et al. *Membrane Process.*[S.1] John Wiley & Sons, Cap.11: Electrodialysis, p.333-362, 1988.
- 67 Solt, G.S. Electrodialysis. In: Kuhn, A.T.(Ed) *Industrial Electrochemical Processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.12, p.467-496, 1971.
- 68 Adhikary, S.K., Gohil, J.M., Ray, P. Studies on the resistance developed at different stages in an electrodialysis stack operated in parallel-cum-series flow pattern. *Journal of Membrane Science* 245, p. 131–136, 2004.
- 69 Rodrigues, M. A. S. "Estudo do transporte iônico dos complexos de zinco através da membrana íon-seletiva Selemion AMV". Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M - UFRGS. Porto Alegre, 2002.

70 Strathmann, H.; Membrane Science and Technology Cap.6, Electrodialysis and related process, p.213-281, 1995.

71 Guddati, S.L.; Holsen, T.M; Li, C.-C; Selman, J.R.; Mandich, N.V. The use of a porous ceramic diaphragm for the removal of metallic impurities from chromium plating baths. Journal of Applied Electrochemistry 29, p. 1129-1132, 1999.

72 Lorrain, Y.; Pourcelly, G.; Gavach, C. Influence of cations on the proton leakage through anion-exchange membranes. Journal of Membrane Science 110, p.181-190, 1996.

73 Gering, K.L.; Scamehorn, J.F. Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. Separation Science and Technology, v.23, n.14&15, p.2231-2267, 1988.

74 Sadrzadeh, M., Mohammadi, T. Sea water desalination using electrodialysis. Desalination 221, p. 440–447, 2008.

75 Rowe, D.R., Abdel-Magid, I.M., Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse, CRC Press, Inc., 550p, p.165-258, 1995.

76 Bouhidel, K. E., Benslimane, S. Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electrodialysis. Desalination, 199 p. 67–69, 2006.

77 Spiegler, K. S. Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces, Desalination, 9, p. 367-385, 1971.

78 Fidaleo, M., Moresi, M. Application of the Nernst–Planck approach to model the electrodialytic recovery of disodium itaconate. Journal of Membrane Science 349, p. 393–404, 2010.

79 Applegate, L.E. Membrane separation processes. Chemical Engineering, 91, n.12, p.64-89, 1984.

80 Rodrigues, M.A.S., Estudo do Transporte Iônico dos Complexos de Zinco Através da Membrana Íon-Seletiva AMV. Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2002.

- 81 Isaacson, M.S.; Sonin, A. Sherwood number and friction factor correlations for electro dialysis systems, with application to process optimization. *Ind. Eng. Chem., Process Design and Development*, 15, n.2, p.313-321, 1976.
- 82 Rubinstein, J.R. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *Journal Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 75, p.231-239, 1979.
- 83 Kedem, O.; Schechtmann, L.; Mirsky, Y.; Saveliev, G.; Daltrophe, N. Low-polarization electro dialysis membranes. *Desalination*, 118, p.305-314, 1998.
- 84 Simons, R. Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta* 30, p.275-282, 1985.
- 85 Tanaka, Y.; Sato, M. Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *Journal Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 82, p.2065-2083, 1986.
- 86 Matayer, M.; Bourdillon, C.; Selegny, E. Concentration polarization on ion-exchange membranes in electro dialysis with natural convection. *Desalination* 13, p.129-146, 1973.
- 87 Tanaka, Y. Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* 173, p.179-190, 2000.
- 88 Marder, L.; Navarro, E.M.O.; Péres-Herranz, V.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z. Evaluation of transition metals transport proprieties through cation-exchange membrane by chronopotentiometry. *Journal of Membrane Science*, 284, p. 267-275, 2006.
- 89 Cowan, D.A.; Brown, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. *Industrial and Engineering Chemistry*, 51, n.12, p.1445-1448, 1959.
- 90 Lee, H. J., Strathmann, H., Moon, S. H. Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination* 190, p. 43-50, 2006.
- 91 Tanaka, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* 203, p. 227-244, 2002.
- 92 Strathmann, H. Wessling, M. Krol, J.J. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. *J. Membr. Sci.*, 162, pp. 145-154, 1999.

- 93 Marder, L. Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria. Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2007.
- 94 Pourcelly, G. Gavach, C. Pismenskaia, N. Elmidaoui, A. Elattar, A. Comparison of transport properties of monovalents anions through anion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 143, pp. 249-261, 1998.
- 95 Bélanger, D. Chamoulaud, G. Modification of ion exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. *J. Colloid and Interface Sci.*, 281, pp. 179-187, 2005.
- 96 Ibáñez-Mengual, J.A. Valerdi-Pérez, R. Current-voltage curves for an electro dialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents. *Desalination*. 141, pp. 23-37, 2001.
- 97 Pan, Z. X. Yang, W. H. Xu, T. W. Fu, R. Q. A new derivation and numerical analysis of current-voltage characteristics for an ion-exchange membrane under limiting current density. *Desalination*, 173, pp. 143-155, 2005.
- 98 Pourcelly, G. Auclair, B. Nikonenko, V. Pismenskaya, N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes current-voltage characteristics. *J. Membr. Sci.*, 189, pp. 129-140, 2001.
- 99 Barragán, V. M. Ruíz-Bauzá, C. Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density. *J. Colloid and Interface Sci.*, 205, pp. 365-373, 1998.
- 100 Miyoshi, H.; Kataoka, T. Estimation of the limiting current density in electro dialysis with both spacer and space. *Separation Science and Technology*, v.24, n.7/8, p.507-515, 1989.
- 101 Amado, F.D.R. Produção e caracterização de membranas catiônicas para eletrodialise com polímeros convencionais e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- 102 Jamaluddin, A.K.M. et al. Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electro dialysis. *AIChE Journal*, 41, n.5, p.1194-1203, May 1995.

- 103 Audinos, R. Optimization of solution concentration by electrodialysis. Applications to zinc sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, 38, n.3, p.431-439, 1983.
- 104 Gavach, C.; Pourcelly, G.; Taky, M. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and ion exchange membrane: Part II. Ion transfer with an anion exchange membrane. *J. Electroanalytical Chemistry*, 336 pp. 195-212, 1992.
- 105 Jackson, C.; Cooke, B.A; Woodhall, B.J. Diaphragms and electrolytes. In: Kuhn, A.T. (Ed.) *Industrial electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.15, p.575-597, 1971.
- 106 Strathmann, H., *Electrodialysis State of the Art*, Membr. Proc. Indo-EC Workshop, Oxford & IBH, New Delhi, p.25-69, 1991.
- 107 Jucá, S. C. S., Carvalho, P. C. M. Dimensionamento de uma planta de eletrodialise acionada por sistema fotovoltaico autônomo. In *Anais do 5º Encontro de Energia no Meio Rural Campinas (SP)*, 2004.
- 108 Audinos, R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In LI, N.N.; Calo, J.M. (Ed.) *Separation and purification technology*. Marcel Decker, Cap.8, p. 229-301, 1992.
- 109 Sata, T.; Wongkang, Y. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. *J. Mem. Sci.* 206, p. 31-60, 2002.
- 110 Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* 263, p. 1-29, 2005.
- 111 Xiao-Lin Wang, Wei-Juan Shang, Da-Xin Wang, Ling Wu, Cong-Hui Tu. Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art. *Desalination*, 236, pp. 316-326, 2009.
- 112 M.S. Yorguna, I. Akmehtmet Balcioglu, O.Sayginb. Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment. *Desalination*, 229, pp. 204-216, 2008.
- 113 Ribeiro, M. L. Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

- 114 Lautenschlager, S. R. Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
- 115 Nagy, E., Kulcsára, E. , Nagy, A. Membrane mass transport by nanofiltration: Coupled effect of the polarization and membrane layers. *Journal of Membrane Science*, 368 p. 215–222, 2011.
- 116 Cavaco Morão A. I., Brites Alves A. M., Geraldés, V. Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module. *Journal of Membrane Science*, 325, PP. 580-591, 2008.
- 117 Ribeiro A. P. B., Soares M. S., Moura J. M. L. N., Cáceres M. C., Gonçalves L. A. G. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. Revisão de literatura. Universidade Federal do Paraná, 2005.
- 118 Hwang, S.T.; Kammermeyer, K. Membranes in Separations. In: Cheryan, M. (Ed.). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Chicago: Technomic Publ., 526p., 1998.
- 119 Nilsson, M., Tragardh, G., Ostergren, K. The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* 312, p. 97–106, 2008.
- 120 Strathmann, H. Synthetic membranes and their preparation. In: Porter, M.C. (Ed.) *Handbook of industrial membrane technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- 121 Porter, M.C. Ultrafiltration. In: Porter, M.C. (Ed.) *Handbook of industrial membrane technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- 122 Santafe-Moros A., Gozávez-Zafrilla A., Lora-Garcá J. M. Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination* 185, 281–287, 2005.
- 123 Mustafa, G. S. Reutilização de efluentes líquidos em indústria petroquímica. Dissertação de mestrado em engenharia química. Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia, 1998.
- 124 Maryam Takht Ravanchia, Tahereh Kaghazchia, Ali Kargarib. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. *Desalination*, 235, pp. 199-244, 2009.

125 Baker, R. W. Membrane technology and applications. 2^a Ed. John Wiley and Sons, p. 4-7, 90-96, 2004.

126 Lucas, C. L. Medida de tamanho de poro em membrana polimérica de microfiltração utilizando técnica ultrassônica e redes neurais artificiais. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Nuclear. Instituto de Energia Nuclear. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, 2009.

127 Pereira, C. C. Processos de separação por membranas – aspectos gerais. In: Colóquio Anual de Engenharia Química. UFRJ, 2008.

128 Urase, T., Kagawa, C., Kikuta, T. Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination* 178, p.107-113, 2005.

129 Charcosset, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. *Journal of Food Engineering* 92, p. 241–249, 2009.

130 Stamatialis, D. F., Papenburg, B. J., Gironés, M., Saiful, S., Bettahalli, S. N. M., Schmitmeier, S., Wessling, M. Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering. *Journal of Membrane Science*, 308, p. 1-34, 2008.

131 Zularisama, A.W., Ismail A.F., Salim, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review. *Desalination* 194, p. 211–231, 2006.

132 Norouzbaharia, S., Roostaazada, R., Hesampour, M. Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process. *Desalination* 238, p. 174–182, 2009.

133 Habert, A.C.; Borges, C.P.; Nobrega, R. Processos de separação por membranas – COPPE/UFRJ, cap 1, p.1-10, 1998.

134 Trivijikasem, P.; Osvald, T. Water transport in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta* 25, p.171- 178, 1980.

135 Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophobicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. *J. Mem. Sci.* 182, p. 13-28, 2000.

136 Gavach, C. L'electrodialyse 1: Principes. *R.F.ØE.* 137, p.53-57, 1992.

137 Strathmann, H.; Membrane Separation Process. *Journal of Membrane Science*, 9, p.121-189, 1981.

138 Lee, E. K., Koros, W. J. Membranes, Synthetic, Applications. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, p. 279-344, 2004.

139 Peng, C.; Meng, S.S.; Lu, S.; Valdivieso, A.L. Secondary potential in electrodialysis membranes and the effect on permeselectivity. *J.Colloid and Interface Sci.* 273, p.256-261, 2004.

140 Smith, V.C. Membranes, ion exchange materials and the environment. *ASTM Standardization News*, p.30-33, 1992.

141 Leitz, F.B. Electrodialysis for industrial water cleanup. *Environmental Science & Technology* 10, n.2, p.136-139, 1976.

142 Huang, K.L.; Holsen, T.M.; Selman, J.R. Impurity diffusion through Nafion[®] and ceramic separators used for electrolytic purification of spent chromium plating solutions. *Journal of Membrane Science* 221, p.135-146, 2003.

143 Huang, K.L.; Holsen, T.M.; Selman, J.R. Impurity diffusion through Nafion[®] and ceramic separators used for electrolytic purification of spent chromium plating solutions. *Journal of Membrane Science* 221, p.135-146, 2003.

144 Xue, T.; Longwell, R.B.; Osseo-Asare, K. Mass transfer in Nafion membrane systems: Effects of ionic size and charge on selectivity. *Journal of Membrane Science* 58, p.175-189, 1991.

145 Sata, T. Effect of hydrophobicity of ion exchange groups of anion-exchange membranes on permeselectivity between two anion. *Journal Physical Chem.*, 99, p. 12875- 12882, 1998.

146 Sivaraman, P., Chavan, J. G., Thakur, A. P., Hande, V. R., Samui, A. B. Electrochemical modification of cation exchange membrane with polyaniline for improvement in permselectivity. *Electrochimica Acta* 52, p. 5046–5052, 2007.

147 Yazhen Xu, Rémi E. Lebrun. Comparison of nanofiltration properties of two membranes using electrolyte and non-electrolyte solutes. *Desalination*, 122, pp. 95-106, 1999.

148 In-Chul Kima, Kew-Ho Lee, Tae-Moon Tak. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide

asymmetric nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 183, pp. 235–247, 2001.

149 www.planeta.coppe.ufrj.br/artigo. Acessado em 22/01/2009.

150 Long D. Nghiem, Andrea I. Schafer. Critical risk points of nanofiltration and reverse osmosis processes in water recycling applications. *Desalination*, 187, pp. 303-312, 2006.

151 Yazhen Xu, Rémi E. Lebrun. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *Journal of Membrane Science*, 158, pp. 93-104, 1999.

152 Lindstrand, V.; Sundstrom, G.; Jonson, A.S. Fouling of electro dialysis membranes by organic substances. *Desalination* 128, p.91-102, 2000.

153 Zhang Liqing, Wang Lei¹, Zhang Gang, Wang Xudong. Fouling of nanofiltration membrane by effluent organic matter: Characterization using different organic fractions in wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 21, pp. 49–53, 2009.

154 Mi-Jin Choi, Kyu-Jung Chae, Folusho F. Ajayi, Kyoung-Yeol Kim, Hye-Weon Yu, Chang-won Kim, In S. Kim. Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology*, 2010.

155 Amy, G. Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes. *Desalination* 231, p.44–51, 2008.

156 Lindstrand, V.; Jonson, A.S.; Sundstrom, G. Organic fouling of electro dialysis membranes with and without applied voltage. *Desalination* 130, p.73-84, 2000.

157 Bazinet, L.; Araya-Farias, M. Effect of calcium and carbonate concentrations on cationic membrane fouling during electro dialysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 281, p.188–196, 2005.

158 Jin-Soo Park; Jae-Hwan Choi; Kyeong-Ho Yeon; Seung-Hyeon Moon. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current–voltage relation and electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 294, p. 129–138, 2006.

159 Listiarini, K., Suna, D. D., Leckieb, J. O. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance. *Journal of Membrane Science* 332, p. 56–62, 2009.

160 Lopes, A. C. Estudo da degradação de membranas poliméricas de nanofiltração comerciais por hipoclorito de sódio. Dissertação de Mestrado. Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2006.

161 Songa, W., Ravindran, V., Koel, B. E., Pirbazari, M. Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization. *Journal of Membrane Science* 241 p. 143–160, 2004.

162 Mi, B., Elimelech, M. Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. *Journal of Membrane Science* 348, pp. 337–345, 2010.

163 Madaeni, S.S., Samieirad S. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater. *Desalination* 257, pp. 80–86, 2010.

164 Muthukumarana S., Yanga K., Seuren A., Kentish S., Ashokkumarb M., Steven G. W., Grieser F. The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry. *Separation and Purification Technology* 39, pp. 99–107, 2004.

165 Porcelli, N. Judd, S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology*, 71 pp. 137–143, 2010.

166 Mellon, F.E., Gruber, A.H., Staller, V.M. An electro dialysis cell for the determination of total electrolyte in cured or pickled hides. *J.A.L.C.A.* 67, pp. 5-15, 1972.

167 Rao Raghava et al., Electrodialysis in the recovery and reuse of chromium from industrial effluents, *J. Membr. Sci.*, 46, pp. 215-224, 1989.

168 Venerus, A. Recovery and recycling of brine in a hide curing and fleshing operation using membrane technology. *J.A.L.C.A.* 90, pp 331-336. 1995.

169 Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M., Pizzichini, M. Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters. *Desalination*, 108. pp183-191, 1996.

170 Vulliermet, B. Aloy, M. Membrane technologies for the treatment of tannery residual floats. *J.S.L.T.C.* 82, pp 140-142. 1998.

171 Alves, A.M.B., Pinho, M.N. Ultrafiltration for colour removal of tannery dyeing wastewaters. *Desalination*, 130, pp. 147-154, 2000.

172 Scholz, W., Lucas, M., Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals, *Water Research*, 37, pp. 1859-1867, 2002.

173 Viero, A.F. et al., Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process, *Desalination*, 149, pp. 145-149, 2002.

174 Cassano, A. et al., Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes a review. *J. Membr. Sci.*, 181, pp. 111-126, 2000.

175 A. Cassano, J. Adzet, R. Molinari, M.G. Buonomenna, J. Roig, E. Drioli. Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry. *Water Research*, 37. pp 2426-2434, 2003.

176 Suthanthararajan, R. et al. Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater, *Desalination*, 164, pp. 151-156, 2004.

177 Taleb-Ahmed, M., Tahab, S., Chaabanea, T., BenFares, N., Brahimic, A. Maachia, R., Dorange, G. Treatment of sulfides in tannery baths by nanofiltration. *Desalination* 185, p. 269-274, 2005.

178 Das, C., Patel, P., De, S., DasGupta, S. Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, 50, pp. 291-299, 2006.

179 Das, C., DasGupta, S., De, S.. Treatment of soaking effluent from a tannery using membrane separation processes. *Desalination*, 216, pp. 160-173, 2007.

180 M. Fababuj-Roger, J.A. Mendoza-Roca, M.V. Galiana-Aleixandre, A. Bes-Piá, B. Cuartas-Uribe, A. Iborra-Clar. Reuse of tannery wastewaters by combination of ultrafiltration and reverse osmosis after a conventional physical-chemical treatment. *Desalination*, 204, pp. 219-226, 2007.

181 Bes-Piá, A., Cuartas-Uribe, A. B., Mendoza-Roca J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda, M.I. Pickling wastewater reclamation by means of nanofiltration. *Desalination* 221, p. 225-233, 2008.

182 Prabhavathy, C., De, S. Treatment of fatliquoring effluent from a tannery using membrane separation process: Experimental and modeling. *Journal of Hazardous Materials* 176, p. 434-443, 2010.

183 Streit, K.F., Zoppas Ferreira, J., Bernardes, A. M., Pinho, M. N. Ultrafiltration/Nanofiltration for the Tertiary Treatment of Leather Industry Effluents. *Environ. Sci. Technol.* 43, p. 9130–9135, 2009.

184 Machado, M. B. Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M. Porto Alegre, 2008.

185 Minhalma, L.M. Síntese e Optimização de Processos de Recuperação de Águas Residuais Industriais com Integração de Ultrafiltração e Nanofiltração. Ph.D. Dissertation. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico. 2001.

186 Gondran, E.; Rodrigues, M. A. S.; Santiago, V. M. J.; Machado, M. B.; Zoppas-Ferreira, J. Avaliação da morfologia de membranas de eletrodialise após tratamento de efluentes de refinaria. In: XIX Salão de Iniciação Científica, Porto Alegre, 2007.

187 Meulam Fº, J. A.; Borille, O.; Basso, L. H. Potencial de reuso de água em curtume. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. Cascavel, 2009.

188 Silva, J. O. P. Reuso de água na indústria de curtimento de couros: estudo de caso no distrito industrial de Franca – SP. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 2002.

189 Volodina, E., Pimenskaya, N., Nikonenko, V., Larchet, C., Pourcelly, G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, pp. 247-258, 2005.

190 Gutterres, M., Aquim, P. M., Passos, J. B., Trierweiler J. O. Water reuse in tannery beamhouse process. *Journal of Cleaner Production*, pp.1-8, 2010.

191 Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V., Lora-García, J., Bes-Piá, A. Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse. *Separation and Purification Technology*, 70, pp. 296–301, 2010.

192 Lide, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 78th Ed. CRC Press. New York, 1997-1998.

193 Huheey et al. Inorganic Chemistry, 4th Ed., pp. 114-118, 1993.

194 International Union of Leather Technologists em Chemists Societies-IULTCS. International Union of Environment-IUE. Document on total dissolved solids in tannery effluents – IUE 3, 2008.

195 Sundarapandiyan,S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S., Saravanan P. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. Journal of Hazardous Materials 180, p. 197–203, 2010.