

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA
EMPREGANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE TROCA IÔNICA**

Bruna Cristina Gonçalves

TOLEDO – PR

2019

BRUNA CRISTINA GONÇALVES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA
EMPREGANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE TROCA IÔNICA**

Dissertação de mestrado submetida à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientadora: Prof.^a Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari

TOLEDO – PR

2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Gonçalves, Bruna Cristina

Tratamento de efluente de galvanoplastia empregando membranas poliméricas de troca iônica / Bruna Cristina Gonçalves; orientador(a), Aparecido Nivaldo Módenes; coorientador(a), Leila Denise Fiorentin Ferrari, 2019.
97 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Membrana de troca iônica. 2. Efluente galvânico de niquelagem. 3. Resina catiônica Purolite. I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Ferrari, Leila Denise Fiorentin. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria e força nos momentos difíceis, e pela gratidão nos momentos de vitória.

Ao professor Aparecido Nivaldo Módenes, pela orientação e disponibilidade para correções e soluções com maestria.

A professora Leila Denise Fiorentin Ferrari, pela co-orientação, disponibilidade, apoio, ensinamentos, correções e soluções aos problemas.

A minha mãe e minha irmã pelo apoio emocional, força e por todas as conversas e abraços.

Aos meus amigos Bruna, Isabella, Tiago e Jorge pelo apoio, companheirismo, convivência e força transmitidos durante todo esse período.

Ao Jean, pelo apoio, força, amor, carinho dedicados a mim, mesmo nos momentos de difíceis.

Aos meus colegas do mestrado, pela ajuda, companheirismo e convivência.

Ao departamento de Engenharia Química da UNIOESTE que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa.

Meus sinceros agradecimentos

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO 1.....	16
1 INTRODUÇÃO.....	16
CAPÍTULO 2.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Efluente da indústria de galvanoplastia.....	19
2.2 Processos aplicados ao tratamento de efluentes.....	21
2.2.1 Precipitação química.....	22
2.2.2 Eletrocoagulação.....	23
2.2.3 Complexação-ultrafiltração.....	24
2.2.4 Processos de Separação por Membranas (PSM).....	24
2.2.4.1 Fenômenos que influenciam no desempenho da membrana.....	29
2.2.5 Adsorção.....	31
2.2.6 Troca iônica.....	34
2.3 Considerações Finais.....	36
CAPÍTULO 3.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 Processo de tratamento do efluente de galvanoplastia.....	38
3.2 Coleta e caracterização do efluente.....	39
3.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	39
3.2.2 Condutividade e pH.....	39
3.2.3 Absorvância.....	40
3.2.4 Espectrometria de fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF).....	40

3.3	Testes preliminares	40
3.3.1	Confecção das blendas	41
3.3.2	Caracterização morfológica	43
3.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.3.2.2	Absorção de água (AA)	43
3.3.2.3	Porosidade.....	44
3.3.2.4	Ângulo de contato	44
3.3.2.5	Análise termogravimétrica (TGA)	44
3.3.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	44
3.3.2.7	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	45
3.3.3	Caracterização dinâmica	45
3.3.3.1	Módulo experimental de filtração	45
3.3.3.2	Compactação das blendas	46
3.3.3.3	Testes de permeabilidade com água destilada.....	46
3.3.3.4	Testes de permeabilidade com efluente	47
3.3.3.5	<i>Fouling</i>	47
3.3.3.6	Limpeza das blendas	47
3.3.4	Adsorção batelada com resina	48
3.3.4.1	Tempo de equilíbrio com efluente	48
3.3.4.2	Isoterma de adsorção.....	48
3.4	Confecção de novas blendas aplicadas ao tratamento do efluente de galvanoplastia	48
3.4.1	Confecção de novas blendas	48
3.4.2	Caracterização morfológica	50
3.4.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	50
3.4.3	Ensaio de permeabilidade	50
3.4.3.1	Compactação	50

CAPÍTULO 4	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Testes Preliminares	51
4.1.1 Caracterização morfológica	51
4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.1.1.2 Avaliação da hidrofiliçidade das blendas	54
4.1.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	55
4.1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	57
4.1.1.5 Ponto de carga zero (pH _{pcz})	59
4.1.2 Caracterização dinâmica	60
4.1.2.1 Teste de permeabilidade com água	60
4.1.2.2 Testes de permeabilidade com o efluente	61
4.1.3 Adsorção em batelada	66
4.1.3.1 Cinética de equilíbrio e isoterma de adsorção	66
4.2 Confeção de novas blendas para aplicação no tratamento de um efluente de galvanoplastia	70
4.2.1 Caracterização morfológica	70
4.2.1.1 Avaliação da hidrofiliçidade das membranas	70
4.2.1.1 MEV e EDS.....	72
4.2.2 Caracterização Dinâmica.....	74
4.2.2.1 Teste de permeabilidade com água	74
4.2.2.2 Testes de permeabilidade com efluente	75
CAPÍTULO 5	81
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
CAPÍTULO 6	83
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de uma membrana seletiva (Fonte: Adaptado de FIORENTIN, 2009).....	25
Figura 2.2. Etapas da técnica de inversão de fases para confecção de membranas poliméricas. (Fonte: próprio autor).....	27
Figura 2.3. Perfil do fluxo de permeado em função do tempo. (Fonte: Adaptado de HABERT <i>et al.</i> , 2006).....	30
Figura 2.4. Estrutura de resinas. (Fonte: WHEATON e LEFEVRE,2000).	35
Figura 2.5. Esquema de Resina de troca Catiônica. (Fonte: WHEATON e LEFEVRE,2000).	36
Figura 3.1. Fluxograma do processo de tratamento do efluente de galvanoplastia realizado através da hibridização dos processos PSM e TI. (Fonte: próprio autor)..	38
Figura 3.2. Processo de confecção das blendas empregando a homogeneização da solução seguido pela técnica de inversão de fases em banho de não solvente (Fonte: próprio autor).	41
Figura 3.3. Esquema de produção das blendas: a) MC; b) M1 e M2 (Fonte: próprio autor).....	42
Figura 3.4. Módulo experimental de permeação para as blendas (Fonte: Adaptado de Fiorentin, 2009).	46
Figura 3.5. Esquema de produção das blendas M3 a M9 (Fonte: Próprio autor).	49
Figura 4.1. Fotomicrografias de MEV referente a blenda MC para a: superfície, A) 3.5kx (20 μ m), B) 80kx (1 μ m), C) 74x (500nm) e D)120kx (1mm); subcamada, E)4.35kx (10 μ m); seção transversal, F) 194x (200 μ m) e G)780x (100 μ m).....	52
Figura 4.2. MEV blenda M1/M2: superfície: A)3.5kx (20 μ m), B)3.6kx (20 μ m), C)25kx (2 μ m) e D)74x (1mm); subcamada: E)4,27kx (20 μ m); seção transversal: F)366x (200 μ m) e G)504x (100 μ m).	53
Figura 4.3. Curvas termogravimétricas de 30 a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , fluxo de 30 mL min ⁻¹ em atmosfera de N ₂ , para: A) os polímeros puros e resina; B) as blendas MC e M1/M2.	56
Figura 4.4. DSC de 30 a 500 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , fluxo de N ₂ 50 mL min ⁻¹ para: A) os polímeros e a RP e B) as blendas MC e M1/M2.	58

Figura 4.5. Ponto de carga zero para a: A) blenda controle MC e B) blenda M1/M2 com resina.	59
Figura 4.6. Perfil do fluxo de permeado (J_{w0}) para as blendas: MC à 4 bar e para M1 e M2 à P_{atm} . Testes realizados à temperatura ambiente de $25\pm 4^\circ\text{C}$	60
Figura 4.7. Perfil do fluxo permeado com o efluente para as blendas: MC à 3 bar e para M1 e M2 à P_{atm} . Testes realizados à temperatura ambiente $25\pm 4^\circ\text{C}$	61
Figura 4.8. Comportamento cinético do permeado do efluente galvânico quanto a: A) condutividade; B) pH; C) DQO e D) absorvância. Condições experimentais: temperatura ambiente $25\pm 4^\circ\text{C}$, P_{atm} e filtração <i>dead end</i>	64
Figura 4.9. Aspecto visual das blendas: a) limpa e b) após filtração do efluente.	64
Figura 4.10. Comportamento cinético dos principais metais presentes no permeado do efluente galvânico para o: a) níquel; b) cromo; c) ferro e d) cobre, em relação ao tempo. Condições de coleta: temperatura ambiente $23\pm 4^\circ\text{C}$, P_{atm} e filtração <i>dead end</i>	65
Figura 4.11. Modelo cinético de difusão externa multicamada ajustado aos dados de concentração de Níquel na fase sólida (resina catiônica) para o efluente de galvanoplastia. Condições experimentais: 40 mL de solução sintética (40 mg L^{-1}) em 0,05 g de RP, temperatura de 30°C e agitação de 150 rpm.	66
Figura 4.12. Ajuste dos modelos de adsorção aos dados experimentais da isoterma obtida a partir uma solução sintética de níquel. Condições experimentais: Solução de 40 mg L^{-1} , variação de massa de RP de 0,01 a 1 g, temperatura de 30°C , agitação de 200 rpm por 24 h.	67
Figura 4.13. Perfil do comportamento dos parâmetros de: A) absorvância; B) pH; C) condutividade e D) DQO, para o efluente de galvanoplastia. Condições experimentais: agitação de 100 rpm e temperatura de 30°C	69
Figura 4.14. MEV blenda M8: superfície: A) 30kx ($2\mu\text{m}$), B)100x ($500\mu\text{m}$), C)200x ($200\mu\text{m}$), D)2.00kx ($20\mu\text{m}$); subcamada: E)4.0kx ($20\mu\text{m}$), F)25kx ($2\mu\text{m}$); seção transversal: G)2.00kx ($20\mu\text{m}$).	72
Figura 4.15. MEV blenda M9: superfície: A) 30kx ($2\mu\text{m}$), B)100x ($500\mu\text{m}$), C)200x ($200\mu\text{m}$); subcamada: D)1kx ($50\mu\text{m}$), E) 250x ($100\mu\text{m}$); seção transversal: F)250x ($200\mu\text{m}$).	73
Figura 4.16. Fluxo de permeado com água destilada para as novas membranas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} e $25\pm 3^\circ\text{C}$, filtração <i>dead end</i>	74
Figura 4.17. Fluxo permeado com o efluente para as novas membranas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} , $25\pm 3^\circ\text{C}$, filtração <i>dead end</i>	76

Figura 4.18. Cinética de permeação do efluente através das blendas M3 a M9 para os parâmetros: A) condutividade, B) pH, C) DQO e D) absorvância. Condições experimentais: P_{atm} , $25\pm 3^{\circ}C$ e filtração *dead end*. 77

Figura 4.19. Cinética de concentração de Metais para: A) Níquel, B) Cobre, C) Ferro e D) Cromo, após a permeação pelas blendas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} , e temperatura ambiente. 78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Resoluções ambientais referentes aos valores permitidos para alguns metais tóxicos.	20
Tabela 2.2. Características de permeação envolvendo as membranas.	25
Tabela 2.3. Modelos matemáticos aplicados às isotermas de adsorção.	33
Tabela 2.4. Modelos de cinética de adsorção.	34
Tabela 3.1. Composição (m/m) e condições operacionais das blendas poliméricas fabricadas.	43
Tabela 3.2. Composição e condições operacionais das blendas confeccionadas após a realização dos testes de adsorção em batelada com a resina.	49
Tabela 4.1. Parâmetros morfológicos das membranas assimétricas com e sem inserção de resina na superfície.	55
Tabela 4.2. Estágios de perda de massa apresentados para os polímeros puros. ..	56
Tabela 4.3. Caracterização do efluente bruto e permeado através das membranas poliméricas.	62
Tabela 4.4. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a solução de Níquel.	68
Tabela 4.5. Parâmetros de molhabilidade da superfície das novas blendas.	70
Tabela 4.6. Concentrações finais dos metais para o permeado de cada blenda.	79

NOMENCLATURA

A	área da blenda (cm^2)
A_1	área útil da membrana (cm^2)
AA	porcentagem de absorção de água (%)
a_{resina}	área necessária para deposição de determinada quantidade de resina (cm^2)
A_T	constante de ligação ao equilíbrio isotérmico de Temkin (L g^{-1})
b_s	constante de Sips (L mg^{-1})
b_L	constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção (L mg^{-1})
B	constante relacionada ao calor de sorção (J mol^{-1})
C	concentração de soluto na fase líquida (mg L^{-1})
c	grau de introspecção da espessura da camada limite (-)
C_0	concentração inicial do soluto em solução (mg L^{-1})
C_{eq}	concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1})
C_f	concentração de soluto na alimentação (mg L^{-1})
Cond.	condutividade (μS)
C_p	concentração de soluto no permeado (mg L^{-1})
C_s	concentração de saturação de soluto (mg L^{-1})
C_t	concentração máxima para liberação de efluente (mg L^{-1})
DMF	N,N - dimetilformamida (-)
DQO	demanda química de oxigênio (mg L^{-1})
d_{resina}	diâmetro médio da resina (cm)
F	índice de <i>fouling</i> (%)
HCl	ácido clorídrico (-)
J	fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
J_{w0}	fluxo permeado constante de água destilada ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
J_{w1}	fluxo permeado constante sujo, após filtração do efluente ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
K	capacidade de adsorção de Freundlich (mg L^{-1})
K_1	constante de taxa de adsorção pseudo primeira ordem (min^{-1})
K_2	constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_a	constante cinética de adsorção do modelo de Thomas ($\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_d	constante cinética de dessorção do modelo de Thomas (min^{-1})
K_B	parâmetro relacionado à intensidade de ligação para todas as camadas (-)
K_D	constante para taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
K_H	constante de Henry (-)
m	massa permeada coletada (kg)
m_{ads}	massa de adsorvente (g)
m_s	massa seca (g)
m_u	massa úmida (g)
MC, MC6	membranas controle (sem resina) (-)
M1	membrana com inserção de 0,25% de resina catiônica para cima (-)
M2	membrana com inserção de 0,25% de resina catiônica para baixo (-)
M3,M4,M5	membranas com 2,5% de resina para cima (-)
M7	membrana controle com inserção de 2,2g de resina sobre MC6 (-)
M8	membrana com 2,5% de resina sem NaCl (-)
M9	membrana com 2,5% de resina com banho de DMF (-)
n	parâmetro que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como capacidade de adsorção e intensidade, e se encontra na faixa de 0 a 1 (-)
NaCl	cloreto de sódio (-)
NaOH	hidróxido de sódio (-)
n_s	expoente de Sips (-)
pH_{pcz}	ponto de carga zero (-)
PES	polietersulfona (-)
PSU	polisulfona (-)
q_{eq}	concentração de equilíbrio na fase sólida ($\text{mg}_{\text{solute}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$)
q_{max}	máxima quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ($\text{mg}_{\text{solute}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$)
q_t	quantidade de soluto adsorvida em determinado tempo ($\text{mg}_{\text{solute}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$)
R	retenção (%)
R_a	resistência devido a adsorção (m^{-1})
R_b	resistência devido ao bloqueio físico de poros (m^{-1})

R_g	resistência devido à formação de uma camada gel sobre a membrana (m^{-1})
RP	resina catiônica microporosa (-)
R_{pc}	resistência devido a polarização por concentração (m^{-1})
R_t	resistência total à transferência de massa através da membrana (m^{-1})
t	tempo (h)
t_e	tempo de evaporação de solvente (s)
T_{banho}	temperatura do banho de não solvente ($^{\circ}C$)
$T_g^{\text{PES,PSU}}$	temperatura vítrea da mistura de polímeros ($^{\circ}C$)
T_g^{PES}	temperatura vítrea do PES ($^{\circ}C$)
T_g^{PSU}	temperatura vítrea do PSU ($^{\circ}C$)
T_m	temperatura de fusão ($^{\circ}C$)
V	volume de solução inicial (L)
W_{PES}	fração mássica do PES (-)
W_{PSU}	fração mássica do PSU (-)
X_a	concentração do componente “a” na alimentação ($mg L^{-1}$)
X_b	concentração do componente “b” na alimentação ($mg L^{-1}$)
Y_a	concentração do componente “a” no permeado ($mg L^{-1}$)
Y_b	concentração do componente “b” no permeado ($mg L^{-1}$)
[Cr]	concentração de cromo ($mg L^{-1}$)
[Cu]	concentração de cobre ($mg L^{-1}$)
[Fe]	concentração de ferro ($mg L^{-1}$)
[Ni]	concentração de níquel ($mg L^{-1}$)

Letras Gregas

α	fator de separação (-)
ε	porosidade (%)
ρ	densidade da água ($T=25^{\circ}C$) ($g cm^{-3}$)
ρ_{resina}	densidade da resina ($g cm^3$)
δ	espessura da blenda (cm)
μ_f	viscosidade do fluido a ser estudado (cP)
ΔP	diferença de pressão entre os dois lados da membrana (Pa)
Δt	intervalo de tempo de coleta (h)

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA EMPREGANDO MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE TROCA IÔNICA

AUTOR: BRUNA CRISTINA GONÇALVES

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 27 de fevereiro de 2019. 97 p.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo confeccionar membranas poliméricas de troca iônica e aplicá-las ao tratamento de efluente galvânico de niquelagem. Para tanto, blendas com composição de polietersulfona (PES), polisulfona (PSU), NaCl dissolvidas em N'N – dimetilformamida (DMF) e contendo e resina catiônica Purolite (RP), foram preparadas pela técnica de inversão de fases variando-se o tempo de evaporação do solvente (t_e de 0 e 60 s) e a temperatura do banho de não solvente (T_{banho} de 25 e 40°C). As membranas foram caracterizadas morfológicamente em termos de Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), parâmetros de hidrofiliicidade e pH_{pcz} . Os testes de permeabilidade com o efluente foram realizados em uma célula de filtração *dead end*, em que foram avaliados a remoção de íons metálicos, carga orgânica, bem como percentual de *fouling*. A cinética e as isotermas de equilíbrio com uma solução de níquel (40 mg L^{-1}) foram determinadas com a RP, objetivando a determinação da massa mínima necessária de resina a ser inserida sobre a blenda, visando o atendimento da legislação vigente. Os resultados mostraram que nas blendas preparadas com t_e de 60 s e T_{banho} de 40 °C ocorreu um aumento do fluxo de permeado. Ainda, as membranas produzidas sem NaCl na composição e/ou com inserção de DMF no banho de coagulação foram as que apresentaram as melhores

remoções dos íons metálicos presentes no efluente. As caracterizações morfológicas e dinâmicas demonstraram que as membranas de troca iônica apresentaram maior hidrofiliçidade, fluxo permeado e menor estabilidade térmica, quando comparadas às blendas controle. Nas condições especificadas no preparo das membranas, as imagens de MEV mostraram que todas as membranas são assimétricas. A inserção da resina ocasionou um pH_{pcz} de 2,2, diferentemente da membrana controle, favorecendo assim o tratamento de efluentes contendo íons devido a superfície da blenda estar carregada negativamente. Os testes realizados na célula de filtração mostraram que a blenda catiônica deve estar posicionada de tal maneira, que a RP fique em contato direto com o efluente dentro do módulo. A isoterma de Sips demonstrou que são necessários inserir 2,2 g de RP sobre a blenda. As blendas de troca iônica conseguiram reduções médias dos íons Ni, Fe, Cu e Cr de 90, 80, 95 e 90 %, respectivamente, bem como 50% da carga orgânica do efluente, com um índice médio de *fouling* de 70%. O fluxo das blendas foi reestabelecido após a permeação do efluente. Desta forma, as membranas de troca iônica produzidas neste trabalho podem ser utilizadas no tratamento de efluente de galvanoplastia de niquelagem.

Palavras-chave: Membrana polimérica; troca iônica; metais; tratamento de efluente.

TREATMENT OF GALVANOPLASTY EFFLUENT BY EMPLOYING POLYMERIC MEMBRANES OF ION EXCHANGE

AUTHOR: BRUNA CRISTINA GONÇALVES

SUPERVISOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February 27th, 2019. 97 p.

ABSTRACT

The objective of this work was to prepare ionic exchange polymer membranes and apply them to the treatment of nickel plating effluent. For this purpose, blends with polyethersulfone (PES), polysulfone (PSU), NaCl dissolved in N,N- dimethylformamide (DMF) and containing cationic resin Purolite (RP), were prepared by the phase inversion technique of variability the evaporation time of the solvent (t_e 0 and 60 s) and the temperature of the non-solvent ($T_{\text{non-solvent}}$ 25 and 40°C). As membranes were characterized morphologically in terms of Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Exploration Calorimetry (DSC), hydrophilicity parameters and pH_{zpc}. The permeability tests with the effluent were reached on a dead-end filtration cell, as well as the percentage of scale. The kinetics and equilibrium isotherms with a solution of nickel (40 mg L⁻¹) were determined with the RP, aiming at a linear solution of data on the number of cases, with the objective of evaluating compliance of the current legislation. The results were that blends prepared with t_e 60s and $T_{\text{non-solvent}}$ 40°C had an increase in permeate flux. Furthermore, membranes produced without NaCl in the composition and/or with insertion of DMF in the coagulation bath were the ones with the best removal of the metal ions present in the effluent. The morphological and dynamic characterizations showed that the ion exchange membranes showed higher hydrophilicity, permeate flow and lower thermal stability when compared to the control blends. Under the conditions specified in the preparation of the membranes, SEM images showed that

all membranes are asymmetric. The resin insertion caused a pHzpc of 2.2, differently from the control membrane, thus favoring the treatment of effluents containing ions because the surface of the blend was negatively charged. The tests carried out in the filtration cell showed that the cationic blends must be positioned in such a way that the RP is in direct contact with the effluent inside the module. The Sips isotherm demonstrated that it is necessary to insert 2,2g of RP on the blend. The ion exchange blends achieved average reductions of 90, 80, 95 and 90% Ni, Fe, Cu and Cr ions respectively, as well as 50% of the organic effluent load, with a mean fouling index of 70%. The flow of the blends was reestablished after permeation of the effluent. In this way, the ion exchange membranes produced in this work can be used in the treatment of electroplating nickel plating.

Keywords: Polymer membrane; ion exchange; metals; treatment of effluent.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O planejamento, gerenciamento e utilização dos recursos hídricos tem sido uma preocupação constante dos órgãos governamentais, que tentam evitar a degradação generalizada do ecossistema devido a avançada industrialização, crescimento populacional, bem como mudanças climáticas (BROWN *et al.*, 2015). Assim, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva, com fiscalizações mais presentes, pois despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante recorrentes (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Diversas são as formas de contaminação do meio ambiente, dentre as quais o lançamento inadequado de efluentes contendo íons de metais pesados em corpos hídricos é de grande relevância devido seu caráter cumulativo e persistente na natureza. O acúmulo de metais pesados no corpo humano, dependendo da concentração e tempo de exposição, podem prejudicar funções cerebrais, aumentando o risco de doenças como Alzheimer e Parkinson (CHOLANIANS *et al.*, 2016; FARINA *et al.*, 2013; BASHA *et al.*, 2005; MONTGOMERY, 1995).

Os principais geradores deste tipo de efluente são as indústrias de extração e fabricação de metais, tintas, curtumes, pesticidas e a indústria de galvânica (RENGARAJ *et al.*, 2001). A galvanoplastia produz elevados volumes de efluentes com altas concentrações de cromo, níquel, cobre, zinco e cádmio, durante o tratamento de superfícies metálicas. Desta forma, estes resíduos líquidos, antes de serem lançados ao meio ambiente, necessitam de tratamento adequado para reduzir os níveis de concentrações à valores aceitáveis pela legislação vigente em cada país.

Dentre os processos de separação utilizados para remoção de metais pesados de águas poluídas estão a precipitação química, oxidação, osmose reversa, eletrocoagulação, adsorção, troca iônica e os processos de separação por membranas. Em virtude das características específicas dos poluentes a serem removidos e do padrão de lançamento de cada tipo de efluente, estes processos quando utilizados isoladamente podem não apresentar a eficiência de remoção desejada, devido às suas restrições técnicas (BLAIS *et al.*, 1999; ADHOUM *et al.*, 2004; RIANI, 2008; FLORIDO, 2011; POLLETO *et al.*, 2012; SOUZA *et al.*, 2012).

Assim sendo, a combinação de processos de separação que consigam atingir os níveis estipulados de concentração mínima de poluentes, podendo realizar o retorno da água ao meio ambiente de forma sustentável, é uma alternativa bastante empregada atualmente.

A integração e hibridização de diferentes técnicas tem apresentado resultados satisfatórios, sendo uma prática constante utilizada nas diversas áreas de tratamento de águas residuais. A integração dos PSM com a adsorção pode ser utilizada para aumentar a eficiência do tratamento de efluentes têxteis (FIORENTIN, 2009; FIORESE *et al.*, 2018); ainda a adsorção seguida de PSM aplica-se também a efluentes de refinaria (FLORIDO, 2011); já para captura de CO₂ a utilização de processos simultâneos com membranas adsorptivas mostrou resultados satisfatórios (HAFEEZ *et al.*, 2015), bem como para remoção de metais pesados (KHULBE & MATSUURA, 2018). Uma técnica semelhante à adsorção é a de troca iônica, que proporciona elevado potencial de remoção de metais pesados de efluentes, Riani (2008), e pode ser associada aos PSM, destacando-se que existem muitos estudos mostrando a caracterização destes trocadores iônicos, entretanto sem aplicação industrial (GEISE *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2016; HASSANVAND *et al.*, 2017).

Assim, este trabalho tem por objetivo fabricar membranas poliméricas de troca iônica, e aplicá-las no tratamento de um efluente de galvanoplastia visando a redução dos contaminantes.

Como objetivos específicos deste estudo tem-se:

- avaliar as características das blendas confeccionadas mediante testes morfológicos e de permeação;
- determinar a posição adequada da blenda dentro do módulo de filtração;
- determinar a massa mínima necessária de resina a ser inserida sobre as membranas para atendimento da legislação;
- caracterizar o efluente bruto e permeado de todas as membranas quanto a pH, condutividade, demanda química de oxigênio, absorvância e concentração de níquel, cobre, ferro e cromo;

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O crescimento populacional e a industrialização são consideradas as principais causas da degradação ambiental nos últimos anos, consequência da demanda por produtos alimentícios e que necessitam da utilização de recursos naturais para o seu desenvolvimento (LEFF, 2001). Neste sentido, a água é o bem natural mais importante em todos os aspectos para a sociedade, sendo essencial para diversas atividades, como abastecimento, irrigação, processamentos industriais, geração de energia elétrica, bem como para o equilíbrio dos ecossistemas.

Cerca de 1,3 a 1,4 bilhão de km³ de água preenchem vazios da crosta terrestre cobrindo três quartos da superfície e integrando a atmosfera. No entanto, a água potável e com baixa salinidade é um recurso finito que se distribui em partes desiguais correspondendo a 2,4% do total, em que 2,1% se encontram nos polos em forma de gelo e menos de 0,02% em rios e lagos disponível para consumo (RYGAARD, 2003; BRAZ, 2010). O Brasil possui 12% da água superficial potável do mundo e mais de 90% do território brasileiro recebe chuvas abundantes durante o ano. Assim, as condições climáticas e geológicas propiciam a formação de uma extensa e densa rede de rios, com exceção do semiárido, onde os rios são pobres e temporários (RICARDO, 2005).

A hidrosfera não é apenas um recurso natural básico, mas também econômico estratégico e fator de controle ecológico. Neste sentido, existe uma crescente tendência para a reutilização de águas residuárias devido não somente a escassez da água, bem como problemas ocasionados pelo derramamento de poluentes em aquíferos. Nesta perspectiva, o tratamento e reuso desponta como uma promissora alternativa para minimizar a demanda dos recursos hídricos, tendo em vista o alto custo de abastecimento, além da redução na agressividade ao ambiente causado pelos despejos (FLORIDA, 2011).

Inúmeras são as atividades que acarretam na degradação da qualidade da água, sendo as principais fontes poluidoras os medicamentos, compostos orgânicos, substâncias radioativas solúveis, óleos, pesticidas, bem como metais tóxicos (DORES *et al.*, 2008; AZIZULLAH *et al.*, 2011; PRADO *et al.*, 2014). Estes poluentes geram

crescente preocupação uma vez que, em muitos casos são devolvidos ao meio ambiente sem tratamento adequado (DAVIDSON, 2010).

2.1 Efluente da indústria de galvanoplastia

Existem diversos ramos industriais que geram volumosas quantidades de água residuária com diferentes tipos de poluentes, sendo os metais pesados destacados devido a sua toxicidade, mesmo em concentrações relativamente baixas (ALMEIDA & BOAVENTURA, 1997). As fontes desse tipo de contaminação são múltiplas e estão em todas as etapas de produção, desde a mineração, purificação e processamento, até acabamento metálico e galvanoplastia (DAVIDSON, 2010).

A galvanoplastia, processo pelo qual o metal é depositado em uma superfície através de uma corrente elétrica, tem contribuído muito para a contaminação da água por uma grande variedade de íons metálicos que se desprendem durante a operação de chapeamento dos metais (BODZEK *et al.*, 1999; AKBAL & CAMCI, 2011). Dentre as técnicas de galvanoplastia tem-se a niquelagem, por exemplo, que melhora a resistência à corrosão dos materiais metálicos, além de proporcionar características decorativas. O processo mais utilizado é o Níquel de Watts, composto por cloreto de níquel (NiCl_2), sulfato de níquel (NiSO_4), ácido bórico (H_3BO_3) e compostos orgânicos que são adicionados para melhorar as características do acabamento superficial (SCHARIO, 2007). Entretanto, este processo gera efluente com sais de níquel e aditivos orgânicos, em elevadas concentrações, que não podem ser depositados no meio ambiente sem um tratamento prévio.

O Níquel, apesar de ser classificado como um metal essencial em relação a necessidade nutricional dos seres vivos; assim como o Mg, Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Mo e B; em elevadas concentrações e/ou longos tempos de exposição pode causar reações alérgicas, toxicidade crônica, diarreia e diversos outros problemas. Já os metais não essenciais (Hg, Pb, Cd, Ag e Sn) são extremamente tóxicos a qualquer concentração e tempo de exposição. Algumas consequências da exposição a altas concentrações podem ser relacionadas a (SWAMINATHAN *et al.*, 2013):

- a) exposição de curta duração: resulta em funções danificadas ou reduzidas do nervo central, menores níveis de energia, danos nos

componentes sanguíneos, pulmões, rins, fígado e outros órgãos vitais;

- b) exposição a longo prazo: progressivos processos degenerativos físicos, musculares e neurológicos que imitam o câncer.

Além disso, Meneses (2008) observou que em peixes, a intoxicação por estes elementos provoca baixa fertilidade, diminuição das defesas imunológicas, redução da taxa de crescimento e patologias que podem levar à morte do animal. Quando estes são consumidos pelas pessoas, devido a acumulação dos elementos tóxicos no organismo dos seres vivos, os malefícios podem ser transferidos aos seres humanos.

Portanto, a remoção de poluentes das águas residuais é uma questão-chave na ciência ambiental moderna (SANCEY *et al.*, 2011), principalmente efluentes contendo metais tóxicos devido a alta solubilidade nos ambientes aquáticos e absorção nos organismos (BARAKAT, 2010). Uma vez que, os níveis tóxicos podem estar logo acima da concentração naturalmente encontrada na natureza, é importante o conhecimento destas quantidades para que sejam tomadas medidas de proteção contra exposições excessivas (SWAMINATHAN *et al.*, 2013). Os níveis máximos de alguns íons de metais pesados para água potável, para lançamento de efluente e para padrão de potabilidade, no Brasil, estão dispostos na Tabela 2.1. Desta forma, os órgãos reguladores introduziram legislações com requisitos rigorosos para limitar e prevenir a poluição industrial.

Tabela 2.1. Resoluções ambientais referentes aos valores permitidos para alguns metais tóxicos.

Metais	CONAMA nº 357, 2005 (mg L ⁻¹)	Portaria nº 518, 2004 (mg L ⁻¹)	CONAMA nº 430, 2011 (mg L ⁻¹)
	Água doce	Padrão de potabilidade	Padrão de lançamento de efluente
Cd	0,01	0,005	0,2
Pd	0,033	0,01	0,5
Cr	0,05	0,05	0,1
Zn	5,0	5,0**	5,0
Cu	0,013	2,0	1,0
Ni	0,025	-	2,0

**Valor referente ao padrão de consumo humano.

Fonte: CONAMA, 2005/2011; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004.

Ambas as legislações, do CONAMA e a do Ministério da Saúde, objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro. O CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, permite que o governo avalie e adote ações que visam a prevenção do meio ambiente, enquanto o ministério da Saúde (MS) é a organização responsável pela manutenção da saúde dos brasileiros. É importante ressaltar que cada país tem sua legislação própria, com variações nos limites de lançamento de poluentes no meio ambiente. Como exemplo, o órgão responsável pela legislação ambiental nos Estados Unidos é o EPA (*Environmental Protection Agency*).

Frente aos sérios problemas que a poluição acarreta faz-se necessária a ampliação da pesquisa relacionada ao tratamento e despejo corretos das águas residuais nos ecossistemas, tendo em vista todos os problemas que o descarte irregular de resíduos causa e o elevado custo dos métodos convencionais aplicados para remoção de íons metálicos.

2.2 Processos aplicados ao tratamento de efluentes

O tratamento de águas residuais representa um dos mais importantes campos de estudo, em razão do aumento da demanda mundial de água, sendo o principal desafio para os pesquisadores encontrar novos recursos, bem como a reutilização dos já existentes (MOLINARI *et al.*, 2006).

Com o avanço da tecnologia de recuperação de resíduos líquidos, conseguiu-se cargas de poluentes perto ou abaixo da regulamentação para muitos compostos, incluindo metais tóxicos e materiais orgânicos. Entretanto, as regras relativas à proteção ambiental tornam-se cada vez mais restritivas, sendo necessárias novos processos que apresentem maior eficiência, melhorando a qualidade da água e reduzindo a geração de resíduos, objetivando a liberação de líquidos com poluição zero (SANCEY *et al.*, 2011). Além disso, as técnicas utilizadas devem seguir o modelo de desenvolvimento sustentável, que englobam conceitos de consumo e preocupação com a natureza, permitindo assim a reutilização da água tratada, bem como a possibilidade de recuperação dos íons metálicos (CRINI *et al.*, 2014).

Para tanto, o processo de tratamento e recirculação do efluente requer investigação intensa e planejamento detalhado, envolvendo caracterização, estudos

de tratabilidade, controle da fonte e segregação e minimização de geração de resíduos (FLORIDO, 2001). Como forma de recuperação dos efluentes, tem-se os processos convencionais que podem envolver processos físicos, químicos ou bioquímicos, como as técnicas de precipitação química (LENZI *et al.*, 2011), permuta iônica (RIANI, 2008), separação por membranas (PSM) (AMADO, 2006) e adsorção (LIMA-MODEL *et al.*, 2015). Os dois últimos muito aplicados devido as diferentes possibilidades de arranjo e versatilidade nas condições operacionais.

Inúmeras abordagens estão sendo estudadas para o desenvolvimento de tecnologias baratas e efetivas, tanto para diminuir a quantidade de efluentes produzidos quanto para melhorar a qualidade do efluente a ser lançado no meio ambiente (LEUNG *et al.*, 2000). Nem sempre, os processos convencionais cumprem simultaneamente os critérios legislativos e econômicos, surgindo assim como alternativa a integração ou hibridização de técnicas (precipitação, eletrocoagulação, complexação-ultrafiltração, PSM-adsorção/troca iônica), a qual pode ser uma abordagem viável industrialmente. As configurações possíveis dependem do objetivo de destinação da água, e podem ser utilizadas para purificação, reciclagem da água ou descarte sem poluição (CRINI *et al.*, 2014).

2.2.1 Precipitação química

A precipitação química tem sido empregada no tratamento de diferentes tipos de efluentes, visando principalmente à remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis, nitrogênio amoniacal e metais pesados. Este método envolve a adição de produtos químicos que promovem a remoção de substâncias dissolvidas e suspensas por sedimentação (METCALF & EDDY, 2003). De acordo com Kurniawan *et al.* (2006), o método de precipitação química pode empregar precipitantes químicos como o fosfato de amônia e magnésio e hidróxido de cálcio, dependendo do alvo de remoção. O fosfato de amônia e magnésio é aplicado normalmente como pré-tratamento de lixiviado, visando principalmente à precipitação de nitrogênio amoniacal, mas pode também ser aplicado na remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica (KABDASLI *et al.*, 2008). O óxido de cálcio (CaO) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) são utilizados no tratamento de efluentes para a correção de pH, como agente precipitante para matéria orgânica, fosfatos, metais tóxicos, e como coagulante na remoção de materiais coloidais (SEMERJIAN & AYOUB, 2003).

O grau de clarificação ou remoção de cor de um efluente está diretamente relacionado com a quantidade de agente químico usado e aos cuidados necessários para o controle do processo, sendo possível obter por precipitação química um efluente praticamente isento de cor e livre de matéria orgânica em suspensão e em estado coloidal (METCALF & EDDY, 2003). Os tratamentos baseados em métodos químicos promovem uma boa degradação ou mineralização de compostos poluentes, porém o grande consumo desses produtos implica em um custo operacional relativamente elevado. Do mesmo modo, os precipitados formados são volumosos, induzindo alta produção de lodo, além do elevado pH e dureza (BLAIS *et al.*, 1999).

2.2.2 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo que consiste em criar grupos de hidróxido metálico por meio de eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio. A geração de cátions metálicos ocorre no ânodo, devido à oxidação eletroquímica do metal, enquanto que no cátodo ocorre geralmente a produção de hidrogênio (ARROYO *et al.*, 2009). Este processo envolve muitos fenômenos químicos e físicos, como descarga, oxidação anódica, redução catódica, coagulação, migração eletroforética e adsorção (CHENG, 2006). No entanto, não enriquece a solução com ânions, nem aumenta a concentração de sais como ocorre na precipitação química de metais, contribuindo para a produção de lamas metálicas compactas. Além disso, a eletrocoagulação requer equipamento simples, pequeno tempo de retenção e de fácil operação, o que reduz o custo operacional para aplicações industriais (MEUNIER *et al.*, 2006).

Embora, seja bastante eficaz no tratamento de efluentes industriais, a coagulação química pode induzir a poluição secundária causada por substâncias químicas adicionadas. Esta desvantagem, juntamente com a necessidade de um tratamento de baixo custo efetivo, incentivou muitos estudos sobre o uso de eletrocoagulação para o tratamento de vários efluentes industriais (ADHOUM *et al.*, 2004). Entretanto, apesar de ser um processo mais eficiente quando comparado com a precipitação química, tem-se a formação de lodo contaminado que necessita tratamento antes de ser lançado ao meio ambiente.

2.2.3 Complexação-ultrafiltração

O princípio da complexação-ultrafiltração baseia-se em uma sequência de passos, em que inicialmente realiza-se a complexação dos íons metálicos por meio de um polímero complexante (geralmente um polieletrólito sintético ou um permutador de íons solúveis), e a posterior separação do complexo formado por meio de uma membrana de ultrafiltração. Ao contrário dos íons livres que atravessam a membrana, o macroligando/complexo iônico fica retido na membrana (SWAMINATHAN *et al.*, 2013; CRINI *et al.*, 2014).

São definidos dois tipos de íons metálicos, os livres em solução, cuja passagem através da membrana não é restrita, e os metais ligados ao polímero, que não conseguem atravessar a membrana. Vale ressaltar que nos processos de Ultrafiltração Assistida por Polímero (PAUF), a retenção de uma espécie depende principalmente da sua interação com as cadeias macromoleculares sendo independente do seu tamanho (CRINI *et al.*, 2014; SWAMINATHAN *et al.*, 2013).

Essa combinação de processos apresentam as vantagens de: (i) serem capazes de separar íons ou concentrá-los sem afetar os outros componentes da solução, criando mecanismos de afinidade química, (ii) processar maiores volumes de solução do que outras técnicas, e (iii) permitir a regeneração do agente complexante para reutilização (CRINI *et al.*, 2014), mostrando ser uma técnica de acabamento muito promissora para a remoção de metais pesados (SWAMINATHAN *et al.*, 2013). Porém, quando os metais encontram-se em altas concentrações não podem ser inteiramente removidos, fazendo-se necessária a utilização de outros processos.

2.2.4 Processos de Separação por Membranas (PSM)

A membrana se caracteriza por ser uma barreira que separa solutos de diferentes tamanhos presentes em uma fase, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes, por meio da aplicação de algum tipo de força externa ou motriz (MULDER, 1991), como ilustra a Figura 2.1.

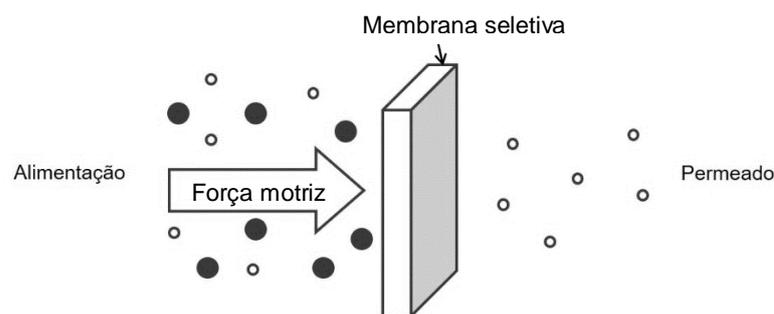


Figura 2.1. Esquema de uma membrana seletiva (Fonte: Adaptado de FIORENTIN, 2009).

As membranas são aplicadas industrialmente devido à operação contínua com baixo consumo energético, bem como a facilidade de combinação com outros processos (POLLETO *et al.*, 2012). Devido sua versatilidade, os PSM estão sendo utilizados em uma gama de indústrias tais como: alimentícia, química, farmacêutica, têxtil (BRANZINHA & CRESPO, 2010), tratamento de água e efluentes contendo metais tóxicos com elevada carga orgânica, entre outros (BALANNEC *et al.*, 2005; BALDASSO *et al.*, 2011; SHALYGIN *et al.*, 2015; CHEN & HO, 2016).

Os PSM são considerados um aperfeiçoamento dos processos convencionais de filtração clássica em que os meios filtrantes (membranas) apresentam menor diâmetro de poros. Em virtude do tamanho de poro e da força motriz aplicada (pressão), as membranas podem ser classificadas em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), ver Tabela 2.2 (NASCIMENTO, 2004; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Tabela 2.2. Características de permeação envolvendo as membranas.

Processo	Tamanho do poro	Pressão (atm)	Mecanismo de separação	Retido
MF	5 - 0,05 μm	0,5 – 2	Tamanho	Suspensões
UF	50 - 3 nm	1 – 7	Tamanho	Macromoléculas
NF	10 – 1 nm	-	Tamanho	-
OI	1 - 0,1 nm	7 – 60	Sorção/difusão	Material solúvel e suspensões

Fonte: FIORESE *et al.*, 2018; HABERT *et al.*, 2006; NASCIMENTO, 2004.

Além da classificação quanto ao tamanho do poro e a pressão aplicada, as membranas podem, ainda, ser diferenciadas quanto a sua morfologia, em:

- a) porosa: camada com poros que classifica as partículas pelo seu tamanho;

b) densa: camada delgada que classifica as partículas pelo gradiente de concentração ou afinidade;

- homogênea: constituída de um único material;
- heterogênea ou composta: constituída por mais de um material;
- isotrópica: possui as mesmas características morfológicas ao longo da espessura
- anisotrópica: apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular.

As características morfológicas das membranas são definidas a partir do material constituinte. No caso das membranas sintéticas, pode-se utilizar materiais inorgânicos como cerâmicas, carbono, óxidos metálicos e metais, bem como orgânicos (maioria polímeros), como acetato de celulose, a poli(acrilonitrila), a poli(éter imida) e o poli(carbonato), além dos polímeros aromáticos de alto desempenho, como poliimida, polisulfona, polifenilenosulfeto (PPS), poliarilsulfona e polietersulfona, que são os mais utilizados com solventes orgânicos (PULIDO *et al.*, 2018 e ALRESHEEDI *et al.*, 2018). Embora as membranas cerâmicas sejam conhecidas por seu alto potencial de separação e resistência térmica (GITIS & ROTHENBERG, 2016), as membranas poliméricas as superam em termos de fabricação, processabilidade e custo (MULDER, 1991; PULIDO *et al.*, 2018).

Além da resistência a solventes orgânicos, a robustez térmica é também, desejável na aplicação de processos que atualmente estão sendo tratados apenas com membranas cerâmicas (GITIS & ROTHENBERG, 2016). Para tanto, tem-se realizado a mistura de polímeros, denominados de blendas poliméricas, ou polímero+aditivo orgânico (blenda) como forma de desenvolvimento de novas membranas com características físicas, químicas e térmicas diferentes daquelas obtidas com os polímeros puros, além de apresentar menor custo, quando confrontado à síntese de novos polímeros (AGRAWAL, 2007). As blendas podem ser preparadas a partir da combinação de materiais de alto valor agregado como os termoplásticos de engenharia e materiais de baixo custo como o polipropileno (PP) (LEITE, 2008).

Nesse sentido, o campo da fabricação de blendas tem sido relevante no desenvolvimento de combinações de materiais poliméricos com diferentes estruturas, podendo ser obtidas por métodos de inversão de fase, sinterização, estiramento ou

gravação (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1991). A técnica de inversão de fases é a mais utilizada para obtenção de membranas microporosas simétricas e assimétricas (YOUNG *et al.*, 2002), sendo composta pelas etapas descritas na Figura 2.2.

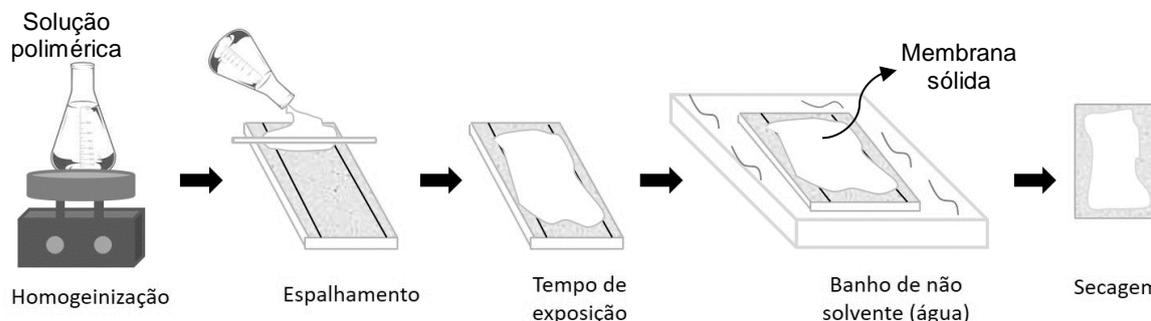


Figura 2.2. Etapas da técnica de inversão de fases para confecção de membranas poliméricas. (Fonte: próprio autor).

O processo de inversão de fases se inicia pela desestabilização da solução polimérica a partir da indução do estado de supersaturação, pela adição de um não-solvente (geralmente água destilada) para o polímero. A solução torna-se termodinamicamente instável e tende a formar duas fases, uma rica e outra pobre em polímero. No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura superior, denominada de pele, responsável pela retenção do soluto devido ao menor tamanho do poro, enquanto que a fase pobre aos poros mais abertos (HABERT *et al.*, 2006). Assim, a concentração e o tipo de polímeros, o solvente e não-solvente utilizados, as condições de agitação e do banho de imersão da solução polimérica, bem como a presença de aditivos, são fatores que influenciam nas características morfológicas e dinâmicas das blendas.

A caracterização das membranas é fundamental para determinar as características morfológicas e dinâmicas, para posteriormente serem aplicadas na separação/clarificação/concentração de solutos e soluções. A caracterização morfológica é um importante fator utilizado para verificar as alterações sofridas na estrutura das blendas decorrentes do processo de inversão de fases, bem como da variação da composição destas. Além disso, permite avaliar qualitativamente a blenda que poderá vir apresentar maior permeabilidade e rejeição de soluto, parâmetros esses que constituem a seletividade das membranas (Mulder, 1996). As membranas geralmente são caracterizadas morfolologicamente quanto:

- a) à porosidade: relação entre o volume de vazios (poros) e o volume da membrana. Pode ser um parâmetro relativo a membrana como um todo

ou apenas à sua pele filtrante. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo da fase fluida através da membrana (HABERT et al, 2006);

- b) ao ângulo de contato e porcentagem de absorção de água: caracterizam as superfícies das membranas quanto ao aspecto hidrofílico/hidrofóbico, que ilustram a facilidade com que uma superfície tem de realizar ligações de hidrogênio (ELZBIECIAK *et al.*, 2008);
- c) ao diâmetro médio de poros: é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, tendo em vista que esta faixa de tamanho determina o que ficará retido na blenda (RIBEIRO, 2005). Esta propriedade é expressa como uma faixa de tamanhos devido a não uniformidade de poros formados pelas membranas e determinado pela permeação de uma solução com tamanho de soluto conhecido;
- d) a degradação térmica: deve ser avaliada para que sejam determinadas as condições de operação do sistema de filtração, com intuito de manter a integridade da membrana, aumentando a vida útil da mesma. Exemplos dessas análises são a termogravimétrica e a calorimetria exploratória diferencial;
- e) ao pH_{pcz} : pH no qual a superfície da membrana tem carga neutra, encontrando valores de pH os quais favorece a adsorção de íons.

Já a caracterização dinâmica de uma membrana pode ser analisada quanto a permeabilidade, quantidade de material que passa através da membrana, avaliando assim a porosidade superficial e da subcamada. Pode ser influenciada pelas características da solução a serem filtradas e condições de operação, como temperatura e pressão. O aumento da temperatura eleva o fluxo devido à redução da viscosidade da solução, bem como o aumento da pressão até determinado valor aumenta o fluxo. Entretanto, ambas as propriedades possuem limites, pressões elevadas podem danificar a membrana e altas temperaturas degradar ou desestabilizar a membrana e/ou produto (BASSETI, 2002).

Outro fator influenciado pelo tamanho de poros é o fluxo permeado, definido como sendo o volume de fluido que atravessa a área da membrana por unidade tempo.

Além disso, o desempenho de uma membrana também está relacionado com a seletividade, sendo representada por dois parâmetros, Retenção (R) (Equação (2.1)) ou fator de separação (α) (Equação (2.2)) (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006), que indicam a quantidade de soluto retido

$$R (\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} 100 \quad (2.1)$$

em que: C_f concentração de soluto na alimentação (mg L^{-1}); C_p : concentração de soluto no permeado (mg L^{-1});

$$\alpha = \frac{Y_a/Y_b}{X_a/X_b} \quad (2.2)$$

em que: a,b: componentes da mistura, sendo que o componente “a” permeia mais que o componente “b”; Y_a : concentração do componente “a” no permeado (mg L^{-1}); Y_b : concentração do componente “b” no permeado (mg L^{-1}); X_a : concentração do componente “a” na alimentação (mg L^{-1}); X_b : concentração do componente “b” na alimentação (mg L^{-1}); α : fator de separação.

Para misturas aquosas diluídas, consistido de um solvente (geralmente água) e um soluto, é mais conveniente expressar a seletividade em termos da retenção. Este parâmetro varia desde 0%, (situação em que soluto e solvente passam pela membrana livremente), ou seja, a concentração da espécie em questão no permeado é igual a sua concentração na alimentação, até 100%, implicando em uma retenção completa do soluto (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006). Vale salientar que a retenção de solutos pela membrana causa quedas expressivas do fluxo permeado, podendo causar inúmeros fenômenos que afetam o desempenho da mesma.

2.2.4.1 Fenômenos que influenciam no desempenho da membrana

Ao passar uma solução através de uma membrana ocorre o decréscimo acentuado do fluxo permeado (Figura 2.3) devido a ocorrência de dois fenômenos conhecidos, a incrustação e a polarização por concentração.

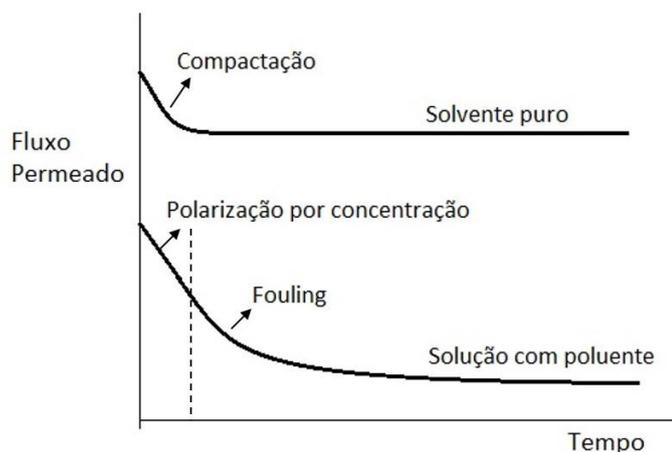


Figura 2.3. Perfil do fluxo de permeado em função do tempo. (Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006).

A polarização por concentração seguida pela incrustação gera o *fouling*, que se refere à deposição de alguns componentes presentes na alimentação na superfície da membrana (fenômeno de camada gel) ou dentro de seus poros (fenômeno de colmatagem) (PATOCKA e JELEN, 1987). Essa incrustação pode ocorrer em curto prazo de tempo, podendo ser removida por limpeza hidráulica e/ou química; e a longo prazo, envolvendo a perda lenta de permeabilidade devido à sorção irreversível de materiais que resistem as limpezas hidráulica e química; resultando na diminuição do desempenho da membrana.

Além da incrustação, pode ocorrer também o fenômeno de polarização por concentração, que se caracteriza pelo aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana, excedendo o limite de solubilidade, ocasionando a formação de uma torta, altamente viscosa e delgada, conhecida como camada de gel ou segunda membrana. Esta torta produzirá uma resistência adicional ao fluxo permeado, conhecida como resistência da camada de gel, perturbando assim o funcionamento hidrodinâmico do sistema, sendo considerado reversível (BASSETI, 2002). O *fouling* a longo prazo provoca a substituição da membrana com aumento do custo operacional dos sistemas de membranas (ALRESHEEDI *et al.*, 2018).

Estes fenômenos representam resistências adicionais à transferência de massa e ao transporte através da membrana, além da resistência intrínseca a membrana, tornando o fluxo permeado uma relação entre a diferença de pressão dos dois lados da membrana e as resistências associadas, como mostra a Equação (2.3).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_f R_t} \quad (2.3)$$

$$R_t = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc}$$

em que: μ_f é a viscosidade do fluido a ser estudado (cP); ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana (bar); R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção (m^{-1}), R_b é a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros (m^{-1}), R_g é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana (m^{-1}), R_{pc} é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização de concentração (m^{-1}), R_t é a resistência total à transferência de massa através da membrana (m^{-1}).

Os PSM são muito utilizados para remoção de moléculas grandes como é o caso de medicamentos, corantes, compostos orgânicos. Basseti *et al.* (2004) realizaram a filtração do soro do queijo utilizando membranas de polivinilideno/cloreto de lítio/polietilenoglicol para retenção de proteínas; Goswami *et al.* (2018) utilizaram membranas de poliulfona com nanopartículas de paládio para remoção do corante cristal violeta, obtendo 99% de retenção; Martínez *et al.* (2013) realizaram a passagem de solução de fármacos através de membranas de poliamida. Quando se tem solutos de baixa massa molecular, muitas vezes tem-se a necessidade do acoplamento de outras técnicas aos PSMs. Bodzek *et al.* (1999) utilizaram um complexante contendo ácido poliacrílico combinado com o processo de separação por membranas alcançando remoção de 85-97% de íons cobre, zinco e níquel. Li *et al.* (2018) estudaram a remoção de cromo, cádmio, cobre e chumbo mediante PSM e adsorção.

2.2.5 Adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo no qual as moléculas presentes em um fluido acumulam-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre devido a um resultado de forças em desequilíbrio entre a superfície de um sólido e as moléculas presentes em um fluido (SOUZA, 1999). Portanto, é um fenômeno de superfície relacionado com a área disponível do adsorvente, com a relação entre massa do adsorvido e massa do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e natureza química do adsorvente e do adsorvato, podendo ser um processo reversível ou irreversível. Assim, a adsorção não implica

necessariamente na formação de uma nova substância, mas sim na ligação de um composto/elemento ao adsorvente (CASTILHO JUNIOR, 2006; LINS, 2008).

O processo de adsorção pode ser classificado em químico (quimissorção) ou físico (fisissorção), dependendo da natureza das forças superficiais envolvidas. A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determinará o tipo de interação que pode ocorrer entre adsorvato/adsorvente (HO e MCKAY, 1999). A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido devido à existência de forças de Van der Waals, apresentando energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimissorção, possuindo caráter reversível. É um fenômeno rápido, que pode ocorrer em multicamadas, permitindo a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (ADAMSON & GAST, 1997). Já na adsorção química, tem-se a efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, ocorrendo em monocamadas e fazendo com que se liguem fortemente, sendo geralmente irreversíveis (MELO, 2009).

Dependendo do sistema e de suas condições experimentais, ambos os processos, adsorção física e química, podem ocorrer de forma simultânea ou alternada. No entanto, por ser um processo endotérmico, a quimissorção usualmente requer energia para que aconteça, enquanto que a fisissorção, por ser um processo exotérmico, é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e entropia do sistema. Nesses casos, para o desenvolvimento e utilização de processos adsorptivos deve-se considerar o tipo de adsorção predominante, dependendo da necessidade de regeneração do adsorvente em virtude do custo (DABROWSKI, 2001).

Além disso, é importante avaliar a não formação de produtos intermediários e a dependência exclusiva de fatores físico-químicos, como o tamanho da partícula, características estruturais, interação adsorvente/adsorbato, pH, temperatura, tempo de residência e a área superficial do adsorvente (MARIN, 2013). O adsorvente pode ser de origem mineral, orgânica ou biológica, zeólitos, subprodutos industriais, resíduos agrícolas e materiais poliméricos (KURNIAWAN *et al.*, 2005, MELO, 2009, DABROWSKI, 2001).

A interação entre o adsorvente e o soluto é controlada e pode ser interpretada como um equilíbrio de fases, relacionando a concentração do soluto na fase sólida com sua concentração na fase líquida (RUTHVEN, 1984). As curvas resultantes são chamadas isotermas de adsorção, dependentes da temperatura, que avaliam

quantitativamente o processo, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção que está ocorrendo (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Inúmeros modelos matemáticos são apresentados na literatura a fim de descrever o comportamento de dados experimentais, destacando-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin e Brunauer, Emmett e Teller (BET), Sips (Tabela 2.3), sendo Langmuir e Freundlich os mais utilizados (FIORENTIN, 2009; MÓDENES *et al.*, 2009, MARIN *et al.*, 2018).

Tabela 2.3. Modelos matemáticos aplicados às isotermas de adsorção.

Isoterma	Equação	Referência
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{max} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}}$	LANGMUIR, 1918.
Freundlich	$q_{eq} = KC_{eq}^{\frac{1}{n}}$	FREUNDLICH, 1906.
Sips	$q_{eq} = \frac{q_{max} (b_s C_{eq})^{ns}}{1 + (b_s C_{eq})^{ns}}$	SIPS, 1948.
BET	$q_{eq} = \frac{q_{max} K_B C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left\{ 1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right\}}$	BRUNAUER <i>et al.</i> , 1938.
Henry	$q_{eq} = K_H C_{eq}$	
Temkin	$q_{eq} = B \ln A_T + B \ln C_{eq}$	TEMPKIN e PYZHEV, 1940.

Além das isotermas, utilizadas para a avaliação da interação entre adsorvente e adsorvato, é de suma importância o conhecimento da cinética de adsorção, responsável pelo controle da eficiência do processo de separação. Existem inúmeros modelos para predição do mecanismo, os quais são baseados em considerações teóricas e experimentais específicas tornando-os assim limitados muitas vezes (KHRAISHEH *et al.*, 2002). As cinéticas de adsorção são normalmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que se referem a reação da adsorção, difusão intrapartículas e difusão externa, classificados como modelos de difusão (QIU *et al.*, 2009). Assim, a Tabela 4 apresenta as equações dos modelos descritos.

Tabela 2.4. Modelos de cinética de adsorção.

Cinética	Equação	Referência
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	LAGERGREN, 1898.
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t$	HO & MCKAY, 1998.
Difusão intrapartícula	$q_t = K_D t^{\frac{1}{2}} + c$	WEBER & MORRIS, 1963
Difusão externa multicamada	$q_t = \frac{K_a C q_{eq} - \exp(-tK_a C - tK_d)}{(K_a C + K_d)}$	THOMAS, 1944.

Similar a adsorção tem-se o processo de troca iônica, que desde seus estudos iniciais, tem sido aplicado na remoção de íons de metais tóxicos de águas e efluentes (COLLINS *et al.*, 2006).

2.2.6 Troca iônica

O processo de troca iônica aplicado ao tratamento de efluentes consiste na remoção de íons indesejáveis, substituídos por uma quantidade equivalente de espécies iônicas que apresentam um menor potencial poluidor, presentes em uma matriz sólida insolúvel (HABASHI, 1993). Uma reação de troca iônica pode ser definida como uma transferência reversível de íons entre a fase sólida (trocador iônico) e a fase líquida (solução aquosa). Desta maneira, existem dois tipos de trocas iônicas, a troca catiônica em que o íon positivo da fase sólida desprende-se dando lugar ao íon positivo da fase líquida, e a troca aniônica, o íon negativo da fase sólida dá lugar ao íon negativo da fase líquida (TENÓRIO & ESPINOZA, 2001).

O comportamento de troca iônica depende da natureza das espécies iônicas, tais como o tamanho, a carga e o grau de hidratação do trocador iônico. Estes fatores influenciam a capacidade de troca iônica, a qual se refere à quantidade total de íons trocáveis (OLIVEIRA, 2008). Por sua vez, a forma iônica dos íons em solução é influenciada por parâmetros como a concentração, o pH, a força iônica e a presença de outras espécies químicas (VIEIRA, 2008).

Na troca iônica pode-se empregar resinas sintéticas ou zeólitas como trocadores iônicos, que apresentam capacidade de regeneração, excelente estabilidade física, química e térmica e elevada seletividade (ERNEST *et al.*, 1997). Diferentes tipos de resinas de troca iônica podem ser produzidas de acordo com a constituição da matriz, grupos de troca, bem como características físico-químicas.

Resinas baseadas em poliestireno por exemplo, uma das matrizes mais utilizadas, são produzidas pela polimerização de estireno, que possui estrutura linear e forma uma estrutura com ligações cruzadas (matriz) na presença de divinil-benzeno (DVB), cujo teor confere o grau de copolimerização da estrutura da resina (HABASHI, 1993). Quando resinas são produzidas na presença de compostos que não são polimerizados com o DVB, como o heptano, ácidos saturados ou poliestireno de baixa massa molecular, existe a formação de canais no interior do leito da resina. A presença desses canais produz resinas com alta porosidade sendo chamadas de macroporosas, enquanto que as produzidas na ausência destes compostos são denominadas de microporosas ou tipo gel (HABASHI, 1993), como mostra a Figura 2.4.

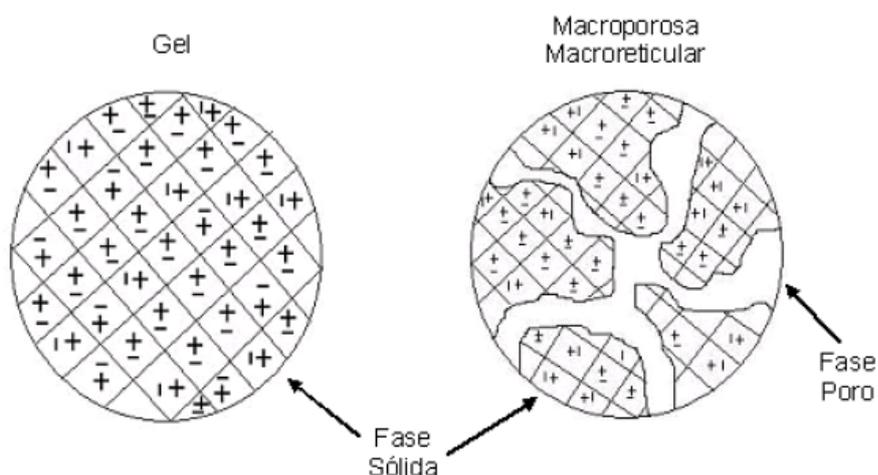


Figura 2.4. Estrutura de resinas. (Fonte: WHEATON e LEFEVRE, 2000).

As resinas de troca iônica convencionais consistem de uma matriz polimérica reticulada com uma distribuição relativamente uniforme de sítios ativos iônicos por toda a estrutura. Uma resina de permuta catiônica com uma matriz carregada negativamente e íons positivos permutáveis é mostrada na Figura 2.4. Os materiais permutadores de íons são vendidos como esferas ou por vezes grânulos com um tamanho e uniformidade específicos para atender as necessidades de uma aplicação determinada. Uma variedade de grupos funcionais pode ser adicionada a matriz polimérica, sendo o grupo ácido sulfônico um dos responsáveis por pela troca iônica.

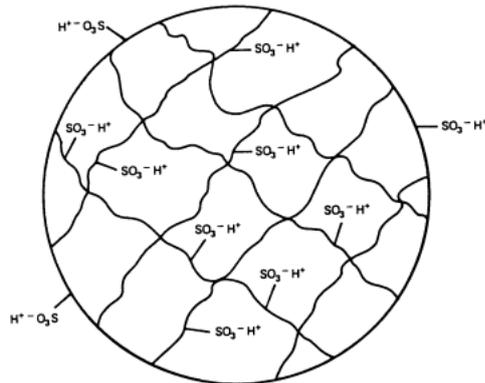


Figura 2.5. Esquema de Resina de troca Catiônica. (Fonte: WHEATON e LEFEVRE, 2000).

Apesar do fenômeno de troca iônica assemelhar-se à adsorção, na troca iônica, o processo é estequiométrico, ou seja, todo íon que é retirado da solução é substituído por um íon equivalente de outra espécie iônica, enquanto que na adsorção, uma espécie é extraída da solução sem ser substituída por outra espécie (HELFFERICH, 1962). Riani (2008) utilizou resinas de troca iônica para a remoção de íons de cromo e zinco de um efluente galvânico, conseguindo reduzir as concentrações iniciais de 34 e 26 mg L⁻¹, respectivamente, para valores abaixo da legislação vigente.

2.3 Considerações Finais

A galvanoplastia é um processo empregado para o tratamento de superfícies metálicas, que dispõe íons metálicos sobre um objeto a partir da passagem de uma corrente elétrica. Além da contaminação por metais pesados na água utilizada nas lavagens, ainda há a presença de compostos orgânicos, utilizados para melhor fixação dos íons. Por isso, águas residuárias desses processos devem ser tratadas adequadamente antes do descarte em corpos hídricos.

O processo de separação por membranas mostra-se eficaz na remoção da matéria orgânica de efluentes, sendo viável devido alta versatilidade, facilidade de *scale-up*, possibilidade de reutilização de uma mesma membrana e combinação com outros processos. Porém, não demonstra a mesma eficácia na remoção de íons metálicos, tornando necessária a aplicação de outro tratamento, como o de troca iônica.

A literatura mostra que vários são os trabalhos envolvendo os PSM adicionando à solução polimérica, nanopartículas, sílica, resíduos agroindustriais, além de modificações de polímeros por meio de enzimas para obtenção de membranas com

propriedades antifouling, no intuito de remover poluentes de águas residuárias, como os compostos orgânicos. A troca iônica tem sido um processo muito utilizado na remoção de moléculas carregadas das soluções como níquel, CO₂, urânio entre outros, obtendo-se resultados com 96% de remoção. Como o PSM é versátil na inserção de compostos sobre a superfície, sendo eficaz na remoção de carga orgânica de efluentes, e a troca iônica é viável na retirada de íons de soluções, este trabalho estuda a integração dos processos de separação por membranas e troca iônica para remoção de contaminantes de efluente galvânico de niquelagem.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Processo de tratamento do efluente de galvanoplastia

A metodologia adotada para o tratamento do efluente galvânico envolvendo os processos de separação por membranas (PSM) e troca iônica (TI) é detalhado no fluxograma apresentado na Figura 3.1. Neste esquema, o efluente é coletado *in loco*, caracterizado e posteriormente submetido ao tratamento escolhido, com o objetivo da redução dos contaminantes metálicos presentes no efluente ao nível da legislação vigente CONAMA.

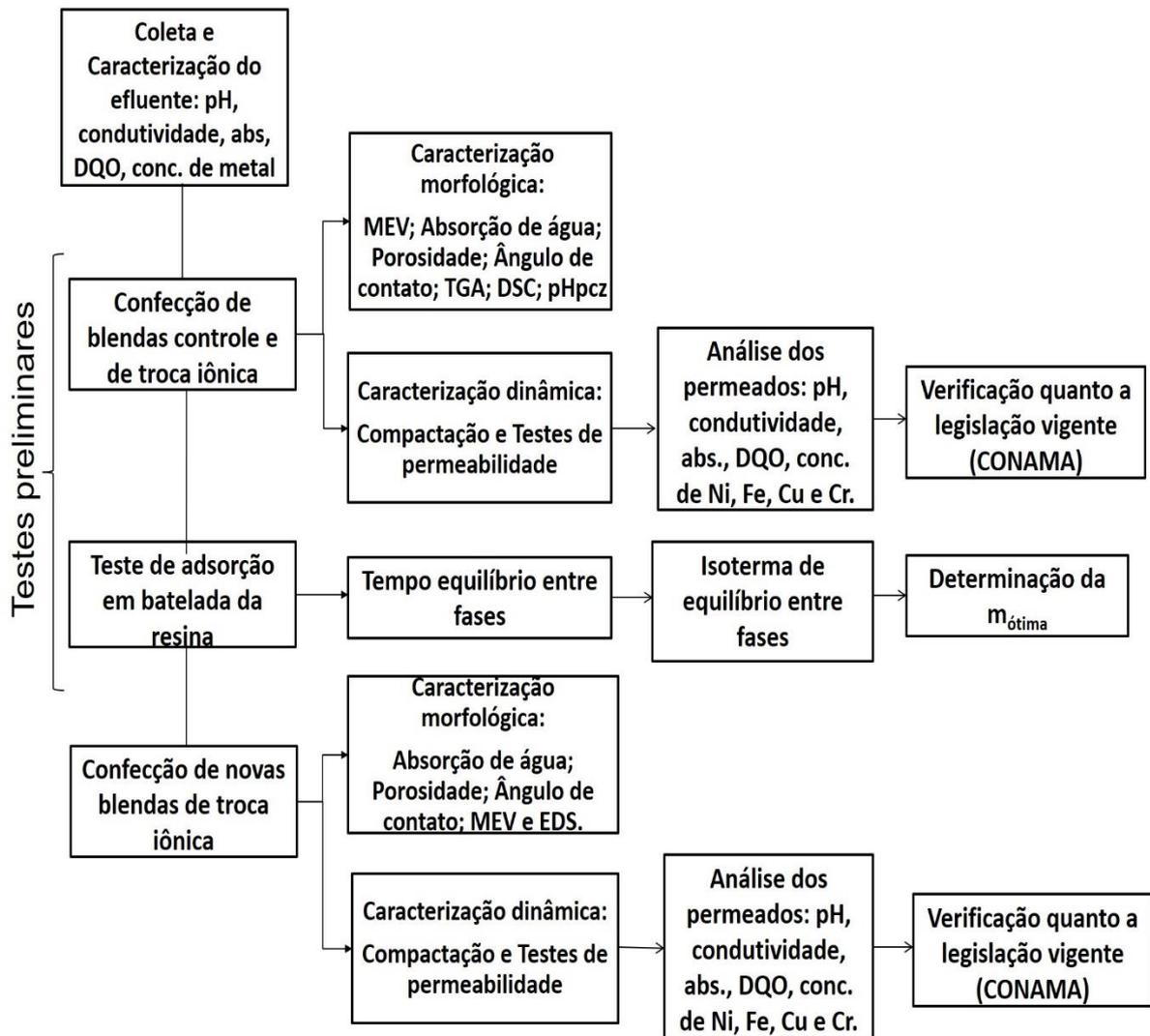


Figura 3.1. Fluxograma do processo de tratamento do efluente de galvanoplastia realizado através da hibridização dos processos PSM e TI. (Fonte: próprio autor).

3.2 Coleta e caracterização do efluente

O efluente galvânico de niquelagem utilizado foi coletado em julho de 2017, em uma indústria localizada na cidade de Cascavel-PR, acondicionado em recipientes de 5 litros, e mantidos sob refrigeração a 4 °C. O efluente foi caracterizado por análises físico-químicas e elementares que incluíram a demanda química de oxigênio (DQO), condutividade elétrica, pH, absorvância e concentração dos principais metais por espectrometria de fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF) ou espectrofotometria de absorção atômica, antes e após a realização de cada tratamento.

3.2.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada conforme descrito pelo *Standard Methods for Examination of water and wastewater* (APHA, 1980), que consiste no preparo da solução oxidante, catalítica e curva de calibração.

A solução oxidante foi preparada a partir da diluição de 10,216 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco a 100 °C, em 500 mL de água destilada, então adicionou-se 33,3 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) e 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Após esfriar a temperatura ambiente, 23 °C, completou-se o volume (1 L) com água destilada. Em seguida preparou-se a solução catalítica com a diluição de 10 g de sulfato de prata em 1 L de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, em tubos de oxidação, foram inseridos 1,5 mL da solução oxidante, 2,5 mL da amostra do efluente e 3,5 mL da solução catalítica. Os tubos foram fechados e homogeneizados manualmente e colocados no reator (COD – REACTOR HACH) à 150 °C por 2 h. Em seguida foram retirados e deixados para esfriar a temperatura ambiente por aproximadamente 2 h. Por fim, as absorvâncias das soluções foram lidas em espectrofotômetro UV-vis (Perkin Elmer) em 600 nm.

3.2.2 Condutividade e pH

A condutividade e o pH foram medidos por pHmetro/condutivímetro (Tecnal) após a calibração do equipamento com tampões de pH 4 e 7.

3.2.3 Absorvância

Para realização da leitura da absorvância do efluente foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis (Perkin Elmer). Uma amostra do efluente foi diluída em água destilada na proporção 1:10, inserida em cubetas de quartzo e analisadas no comprimento de onda de 210 nm, determinado pelo espectro de máxima absorção.

3.2.4 Espectrometria de fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF)

Utilizando o espectrômetro TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX) e aplicando o método do padrão interno, as concentrações dos metais em solução aquosa foram determinadas. Preparou-se uma solução contendo 950 μL da amostra a ser analisada e 50 μL da solução padrão de gálio ($1,0 \text{ g L}^{-1}$), perfazendo assim uma concentração final de 50 mg L^{-1} de gálio. Uma alíquota de 5 μL de uma solução de silicone foi depositada no centro dos discos refletores de quartzo (30 mm de diâmetro, 3 mm de espessura), previamente limpos, até a secagem. Em seguida, uma gota de 5 μL da solução anteriormente preparada foi depositada no centro da superfície da gota de silicone seco. Os discos contendo as amostras foram secos em capela de fluxo laminar, temperatura ambiente, e colocados no autoamostrador do equipamento S2 PICOFOX. Posteriormente, um método de análise foi preparado contendo as instruções do tempo de leitura, condições de operação e lista de elementos a serem identificados e quantificados. Previamente, os parâmetros de ajuste espectral e quantificação, foram testados utilizando padrão monoelementar de As. Todas as medidas de TXRF foram feitas em triplicata analítica com tempo de análise de 300 s.

3.3 Testes preliminares

Os testes preliminares consistiram na produção de blendas controle e de troca iônica, sem e com a presença de resina na superfície, respectivamente, as quais foram aplicadas no tratamento do efluente galvânico de niquelagem. Posteriormente, avaliou-se o tempo de contato e as isotermas de equilíbrio no processo de troca iônica em batelada, com o intuito de determinar a quantidade mínima necessária de resina a ser inserida sobre a “pele” das blendas.

3.3.1 Confeção das blendas

As etapas constituintes do processo de confecção das blendas seguem conforme descrito pelo fluxograma da Figura 3.2.

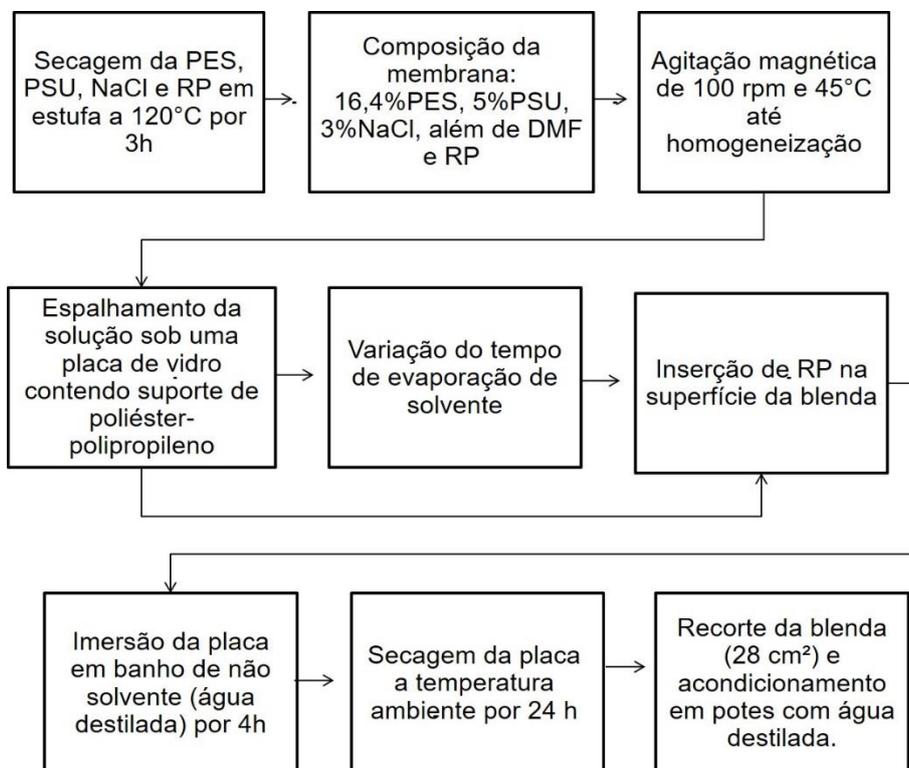


Figura 3.2. Processo de confecção das blendas empregando a homogeneização da solução seguido pela técnica de inversão de fases em banho de não solvente (Fonte: próprio autor).

Após secos e pesados os componentes constituintes das blendas, preparou-se duas soluções poliméricas, MC (membrana controle) e M1/M2, as quais foram colocadas em erlenmeyers, vedados com papel filme e mantidos sob agitação magnética com aquecimento de 65 e 45 ± 5 °C por 48 h, respectivamente. Em seguida, as soluções foram espalhadas (espessura de 4 mm) com auxílio de um bastão de vidro sobre placas de vidro recobertas com o suporte de poliéster-polipropileno. Para a blenda M1/M2 a resina foi inserida logo após o espalhamento da solução líquida sobre o suporte. As duas placas foram cuidadosamente imersas em banho de água destilada, com temperatura de 75 e 25 °C durante 4 h, para MC e M1/M2, respectivamente. Por fim, as blendas foram retiradas do banho e secas a temperatura ambiente, 25 ± 3 °C, por 24 h.

Um esquema de preparação das blendas, bem como a descrição das nomenclaturas adotadas encontram-se na Figura 3.3. A nomenclatura M1 foi

empregada quando a blenda era utilizada com a resina voltada para cima, estando assim diretamente em contato com o efluente. Já para a nomenclatura M2, a resina se posicionava para baixo, estando assim em contato com o efluente o suporte da subcamada da membrana. Vale ressaltar que entre um teste e outro foi realizada a limpeza da blenda, conforme será descrito no item 3.5.2.2 deste capítulo.

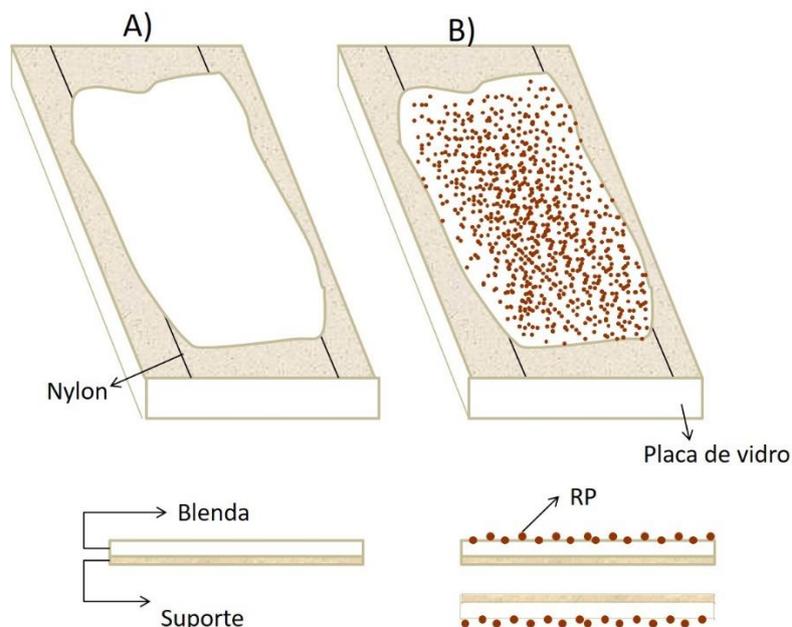


Figura 3.3. Esquema de produção das blendas: a) MC; b) M1 e M2 (Fonte: próprio autor).

Os materiais constituintes para a produção das blendas foram os polímeros polisulfona (PSU) de 77 a 83 kDa – UDEL P-3500 LCD MB7 da Solvay®; e a polietersulfona (PES) – VERADEL 3000P da Solvay®, com massa molar de 63 kDa; bem como o cloreto de sódio (NaCl) da Nuclear®. Os polímeros foram dissolvidos em N, N Dimetilformamida (DMF) da NEON, e a solução foi espalhada sobre o suporte de poliéster-polipropileno, adicionando-se a resina catiônica microporosa Purolite (RP) – Gel de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, com densidade igual a $1,21 \text{ g cm}^{-3}$ (Supergel SGC650H) e diâmetro médio de $650 \mu\text{m}$, sobre o filme polimérico ainda líquido.

Na Tabela 3.1, tem-se a descrição das concentrações (m/m) dos componentes constituintes das blendas empregadas para a realização dos testes preliminares, bem como as condições utilizadas na fabricação de cada uma, como tempo de evaporação de solvente e banho de imersão do não-solvente (água destilada).

Tabela 3.1. Composição (m/m) e condições operacionais das blendas poliméricas fabricadas.

Blenda	Composição polimérica (m/m)					Condições	
	PES (%)	PSU (%)	NaCl (%)	RP (%)	DMF (%)	t _e (s) ⁴	T _{banho} (°C) ⁵
MC ¹	16,4	5	3	-	75,6	60	75
M1 ²	16,4	5	3	*↑0,25	75,4	0	25
M2 ³	16,4	5	3	*↓0,25	75,4	0	25

*A seta indica qual a posição da resina em relação ao filme polimérico, para cima indica que o efluente estava em contato direto com a resina, e para baixo o efluente estava em contato direto com o suporte da blenda.

MC¹ Blenda controle, sem a inserção de resina (Figura 3.3 a); M1² Blenda de troca iônica com a resina catiônica posicionada para cima (Figura 3.3 b); M2³ Blenda de troca iônica com a resina catiônica posicionada para baixo (Figura 3.3 b). t_e(s)⁴ é o tempo de evaporação do solvente; T_{banho} (°C)⁵ é a temperatura do banho de não-solvente utilizada durante o processo de inversão de fases.

3.3.2 Caracterização morfológica

3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram fixadas no suporte por uma fita de carbono dupla face, metalizadas em ouro, 5 nm de espessura, sob vácuo, com posterior determinação da morfologia em microscópio eletrônico de varredura MEV (TESCAN Modelo VEGA 3) utilizando detector de elétrons secundários. As micrografias foram realizadas na superfície, subcamada e seção transversal das blendas.

3.3.2.2 Absorção de água (AA)

Para determinar a quantidade de água absorvida pelas blendas utilizou-se metodologia adaptada de Eren *et al.* (2015). As blendas (25 cm²) foram secas em estufa a 50±5°C por 24 h e colocadas em contato com 40 mL de água destilada por 24 h. Em seguida realizou-se a pesagem em balança analítica (±0,001 g) e por diferença de massa seca e úmida, determinou-se o percentual de absorção de água (AA), Equação (3.1)

$$AA (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} 100 \quad (3.1)$$

em que: m_u: massa úmida da blenda (g); m_s: massa seca da blenda (g).

3.3.2.3 Porosidade

A partir da diferença de massa obtida no teste de AA e inferindo-se a espessura das blendas com um paquímetro analógico, pode-se calcular o percentual de porosidade (ε) de cada blenda, conforme a Equação (3.2)

$$\varepsilon (\%) = \frac{m_u - m_s}{\rho \delta A} 100 \quad (3.2)$$

em que: ρ : densidade da água ($T=25^\circ\text{C}$) (g cm^{-3}); δ : espessura da blenda (cm); A: área da blenda (cm^2).

3.3.2.4 Ângulo de contato

O grau de hidrofiliicidade das blendas foi avaliado por meio do ângulo de contato, que consistiu de uma medida quantitativa da molhabilidade da superfície das blendas. O aparato experimental é composto por uma câmera (CAM-Micro Tantec 630) associada a um microscópio digital. Por meio de uma micropipeta depositou-se uma gota de $5 \mu\text{L}$ de água destilada sobre a superfície das blendas. O registro da imagem foi efetuado em até 5 s após a deposição da gota na superfície da blenda, em temperatura ambiente a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O ângulo de contato foi determinado pelas imagens registradas no *software* ImageJ, empregando o método LBADSA. As medidas foram realizadas em três pontos aleatórios de cada blenda.

3.3.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas foram determinadas em aparelho STA 6000 da PerkinElmer, a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 30 mL min^{-1} . As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 900°C utilizando $8 \pm 0,2 \text{ mg}$ de amostra em cadinho de cerâmica aberto.

3.3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria das amostras foi determinada em equipamento DSC 60 da Shimadzu, na faixa de temperatura de 30 até 500°C , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, fluxo de nitrogênio 50 mL min^{-1} e massa de amostra de $5 \pm 0,2 \text{ mg}$ em cadinho de alumínio.

Além da avaliação dos termogramas estimou-se a temperatura vítrea da mistura mediante a equação de mistura (Equação (3.3)). Para os cálculos a fração mássica de PES e PSU foi 0,77 e 0,23, respectivamente (LUCAS *et al.*, 2001).

$$T_g^{\text{PES,PSU}} = W_{\text{PES}} T_g^{\text{PES}} + W_{\text{PSU}} T_g^{\text{PSU}} \quad (3.3)$$

em que: $T_g^{\text{PES,PSU}}$: temperatura vítrea da mistura de polímeros (°C); W_{PES} e W_{PSU} : frações mássicas do PES e PSU; T_g^{PES} e T_g^{PSU} : temperatura vítrea do PES e do PSU (°C).

3.3.2.7 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A metodologia utilizada para determinação do pH_{PCZ} das blendas foi adaptada de Fungaro e Borrelly (2012). Inicialmente preparou-se uma solução de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ da qual inseriu-se 50 mL em cada um dos erlenmeyers. O pH foi ajustado na faixa de 2 a 12 com soluções de HCl (0,01, 2,5 e 5 % (v/v)) e de NaOH (0,01 e 5 mol L^{-1}). Posteriormente pesou-se 0,1 g de cada blenda, colocadas em cada erlenmeyer, os quais foram inseridos na incubadora refrigerada com agitação (TECNAL Modelo TE-421) a 100 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Por fim, o pH final das soluções foi medido novamente e verificada a variação ocorrida, construindo-se um gráfico do pH inicial em relação a diferença do pH inicial e final.

3.3.3 Caracterização dinâmica

3.3.3.1 Módulo experimental de filtração

Os testes de filtração foram realizados em módulo, fluxo perpendicular à superfície da blenda (*dead-end*), composto de uma célula de aço inoxidável AISI 316, com capacidade de aproximadamente 300 mL e pressão máxima de 5 bar. No seu interior possui uma placa de aço em inox perfurada com área útil de filtração de $2,53 \text{ cm}^2$, utilizada como suporte para as blendas. Esta célula é acoplada a um cilindro de nitrogênio que fornece pressão como a força motriz do processo de filtração, Figura 3.4.

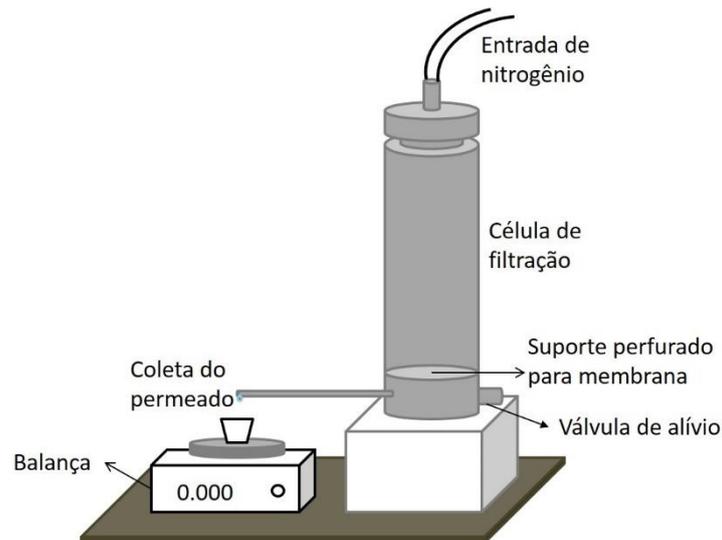


Figura 3.4. Módulo experimental de permeação para as blendas (Fonte: Adaptado de Fiorentin, 2009).

3.3.3.2 Compactação das blendas

A compactação foi realizada mediante a passagem de água destilada através das blendas durante $2,00 \pm 0,02$ h, na pressão de 4 bar para a MC e atmosférica para a M1/M2.

3.3.3.3 Testes de permeabilidade com água destilada

Os testes de permeabilidade com água destilada foram realizados a uma pressão de 3 bar e atmosférica, para MC e M1/M2, respectivamente. Amostras de permeado foram coletadas em intervalos de tempo definidos e as massas pesadas em balança analítica ($\pm 0,001$ g). O fluxo permeado foi calculado conforme Equação (3.4)

$$J = \frac{m}{A_1 \Delta t} \quad (3.4)$$

em que: J: fluxo permeado ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$); m: massa permeada (kg); A_1 : área útil da membrana, $2,5 \cdot 10^{-4}$ (m^2); Δt : intervalo de tempo de coleta (h).

O teste de permeabilidade com água destilada foi realizado até a obtenção da massa de permeado constante, sendo o valor do fluxo estabilizado (dois últimos pontos) denominado de fluxo limpo, J_{w0} . Este parâmetro foi empregado como referência do restabelecimento do fluxo permeado após a limpeza das blendas, que se faz necessário toda vez que se permeia um contaminante.

3.3.3.4 Testes de permeabilidade com efluente

Após os testes de compactação e permeabilidade com água destilada, as blendas foram submetidas a filtração com o efluente de galvanoplastia. Os testes de permeabilidade foram realizados a pressão constante definida, sendo realizada coleta de permeado até estabilização do fluxo permeado. O permeado foi caracterizado em termos de espectrofotometria de absorção atômica (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy– TXRF) para determinação da retenção de metal.

3.3.3.5 *Fouling*

Após a filtração do efluente, realizou-se a passagem de água destilada pela blenda (mesma condição de pressão utilizada no J_{w0}), para determinação do fluxo, J_{w1} , com o objetivo de calcular o índice de *fouling*, conforme Equação (3.5)

$$F (\%) = \frac{J_{w0} - J_{w1}}{J_{w0}} 100 \quad (3.5)$$

em que: J_{w0} : fluxo permeado estável com água destilada ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$); J_{w1} : fluxo permeado estável obtido após a filtração do efluente ($\text{kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$).

3.3.3.6 Limpeza das blendas

Após cada permeação do efluente foi realizada a limpeza das blendas, que consistiu em inverter a membrana no módulo de filtração e passar água destilada durante 15 min (retrolavagem) a pressão de 3 bar. Nos casos em que não foi possível o restabelecimento de J_{w0} , a blenda foi inserida em banho de ultrassom por 10 min, com posterior verificação de J_{w0} . Para a blenda de troca iônica (M1/M2) contendo RP, além da retrolavagem e quando necessário banho de ultrassom, foi realizada a imersão da membrana em ácido clorídrico 2 M, durante 20 h, para a recuperação da capacidade de troca iônica da resina catiônica.

3.3.4 Adsorção batelada com resina

3.3.4.1 Tempo de equilíbrio com efluente

Para a determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a resina e o efluente, 40 mL de efluente foram colocados em erlenmeyers juntamente com 0,05 g de resina. Os erlenmeyers foram inseridos em incubadora refrigerada com agitação (TECNAL Modelo TE-421) de 150 rpm a 30 °C. Amostras (triplicata) foram coletadas em diferentes intervalos de tempo durante 1380 min e posteriormente realizada a leitura no TXRF.

3.3.4.2 Isotherma de adsorção

Preparou-se uma solução de Níquel, com concentração inicial de 40 mg L⁻¹. Nos testes, a massa de resina foi variada entre 0,01 até 1 g em 100 mL de solução, em duplicata. Os erlenmeyers foram colocados em incubadora com agitação de 200 rpm e 30 °C por 5 h. As amostras foram filtradas em papel qualitativo e realizada a análise de metais em TXRF.

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 2.3 – Revisão Bibliográfica) com o auxílio do programa OriginPro8.0, determinando-se as concentrações de equilíbrio e capacidade máxima adsorvida pela resina.

3.4 Confecção de novas blendas aplicadas ao tratamento do efluente de galvanoplastia

3.4.1 Confecção de novas blendas

Após estimar a quantidade de resina necessária para retenção desejada de metais pelo teste de adsorção em batelada com a resina, confeccionou-se blendas cujas composições, tempo de evaporação de solvente e temperatura do banho de não solvente, estão na Tabela 3.2. Deve-se atentar, que para as membranas M3, M4, M5, M8 e M9, a resina foi inserida sobre o filme líquido da solução polimérica antes da inversão de fases. Para a blenda M7, adicionou-se 2,2 g de resina sobre a membrana MC6 já posicionada dentro do módulo de filtração.

Tabela 3.2. Composição e condições operacionais das blendas confeccionadas após a realização dos testes de adsorção em batelada com a resina.

Blenda	Composição das blendas (m/m)					Condições	
	PES (%)	PSU (%)	NaCl (%)	RP (%)	DMF (%)	t_e (s) ¹	T_{banho} (°C) ²
M3	16,4	5	3	2,5	73,1	0	25
M4	16,4	5	3	2,5	73,1	60	25
M5	16,4	5	3	2,5	73,1	60	40
MC6	16,4	5	3		75,6	60	40
M7*	16,4	5	3		75,6	60	40
M8	16,4	5		2,3	76,3	0	25
M9	16,4	5	3	3,0	72,6	0	25

t_e (s)¹ – tempo de evaporação do solvente após espalhamento da solução polimérica na placa de vidro; T_{banho} (°C)² – temperatura do banho de água destilada durante o processo de inversão de fases. M7* - é a blenda MC6 inserida no módulo, e sobre ela a depositada 2,2 g de RP.

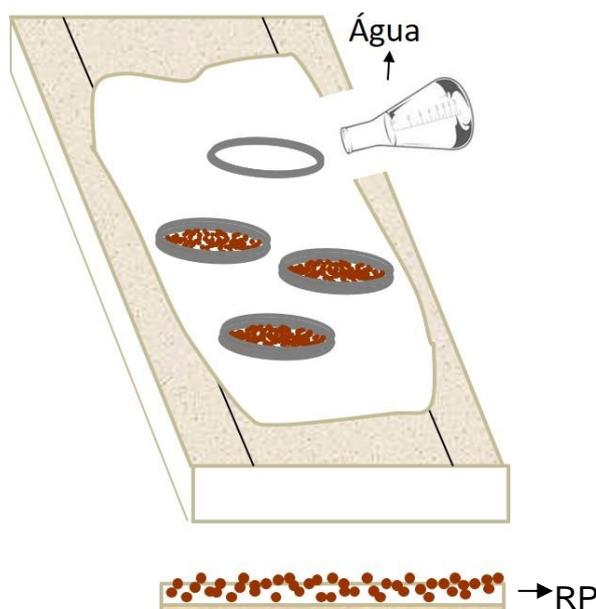


Figura 3.5. Esquema de produção das blendas M3 a M9 (Fonte: Próprio autor).

A confecção pelo processo de inversão de fases das membranas, foi realizada conforme as etapas apresentadas na Figura 3.2. A única modificação ocorrida foi na forma de espalhamento da resina, que para esses novos testes foram colocados anéis metálicos sobre o filme polimérico, como forma de maior controle da massa de resina inserida, Figura 3.5. Além disso, o não solvente água destilada (800 mL), foi adicionado sobre a placa contendo o filme polimérico ao invés de ser realizada a imersão da placa. Já na M9 adicionou-se 33 mL de DMF em 800 mL de água destilada, correspondendo a 4% de DMF .

3.4.2 Caracterização morfológica

As caracterizações morfológicas das novas blendas foram realizadas conforme os itens 3.3.2.2 para absorção de água, 3.3.2.3 para porosidade, e 3.3.2.4 para o ângulo de contato.

3.4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As membranas M8 e M9 foram caracterizadas quanto a MEV e EDS. As amostras fixadas sobre porta-amostra com fita de carbono dupla face e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície, 5 nm, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA 3) acoplado ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva EDS com detector de raio X (OXFORD INSTRUMENTS, modelo x-act), para determinação das composições das microrregiões.

3.4.3 Ensaios de permeabilidade

3.4.3.1 Compactação

A compactação foi realizada mediante a passagem de água destilada através das blendas por aproximadamente 1 h, a pressão atmosférica (P_{atm}).

Os testes de permeabilidade com água e efluente, bem como a limpeza das blendas foram realizados de acordo com os itens 3.3.3.3 a 3.3.3.6 do Capítulo 3 – Materiais e Métodos.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho são divididos em dois tópicos, um referente aos estudos preliminares e o outro relacionado ao aprimoramento dos resultados. desenvolvimento da pesquisa. No primeiro tópico, são apresentados os resultados dos testes preliminares realizados com a hibridização dos processos de separação por membranas (PSM) e troca iônica (TI), formando uma membrana de troca iônica, bem como a avaliação da adsorção por troca iônica para determinação da massa mínima de resina que deve ser inserida nas superfícies das blendas, com a finalidade de aumentar a rejeição de metais no permeado. No segundo tópico, são apresentados os resultados referentes a confecção de blendas de troca iônica nas condições ideais estimadas pelos testes preliminares, objetivando a redução dos principais metais (Ni, Cr, Fe, Cu) presentes no efluente galvânico de niquelagem a níveis moderados.

4.1 Testes Preliminares

A partir da confecção das blendas controle e com RP, foi possível realizar a caracterização das mesmas quanto a morfologia e aspectos dinâmicos, como fluxo permeado e índice de *fouling*, com intuito de avaliar as alterações sofridas devido a inserção da resina. Além disso, foi realizado o processo de adsorção em batelada utilizando a resina como trocador iônico, para obtenção da quantidade ótima de resina a fim de otimizar o tratamento do efluente.

4.1.1 Caracterização morfológica

4.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da superfície, subcamada e seção transversal das blendas MC e M1/M2 foram analisadas e estão dispostas nas Figura 4.1 e Figura 4.2.

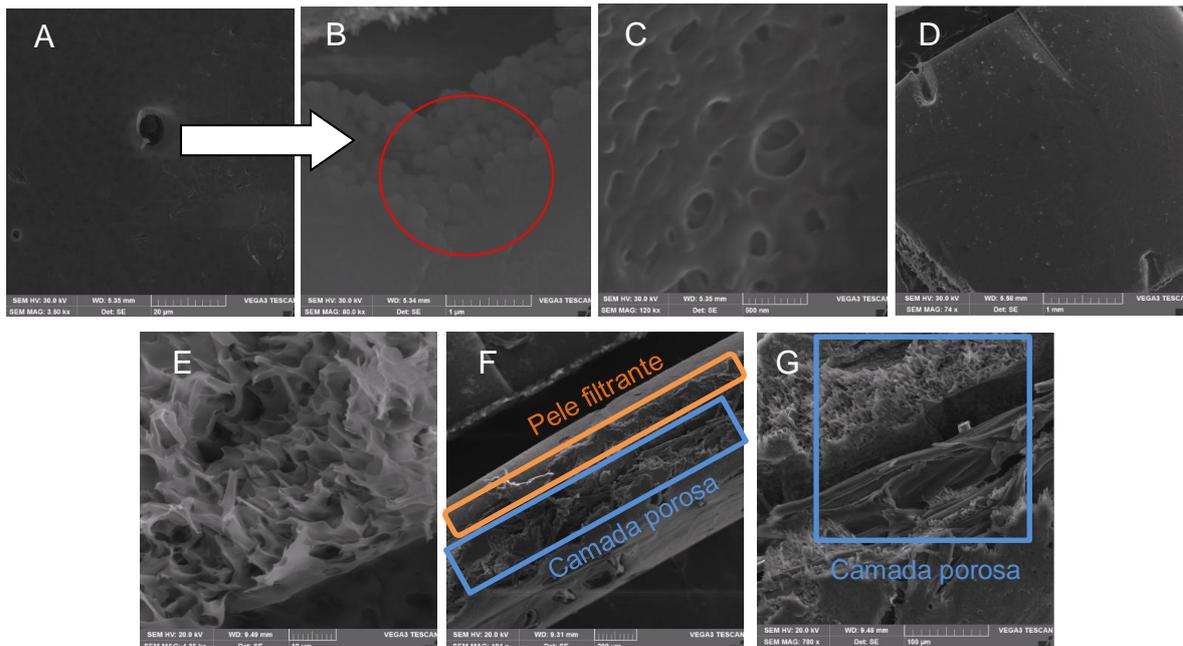


Figura 4.1. Fotomicrografias de MEV referente a blenda MC para a: superfície, A) 3.5kx (20 μ m), B) 80kx (1 μ m), C) 74x (500nm) e D)120kx (1mm); subcamada, E)4.35kx (10 μ m); seção transversal, F) 194x (200 μ m) e G)780x (100 μ m).

A membrana MC (Figura 4.1) apresenta uma típica formação de uma membrana assimétrica (Figura 4.1 F), com uma superfície densa (Figura 4.1 A e D), a pele filtrante, e uma camada porosa, denominada de subcamada (Figura 4.1 F e G). Comparando as imagens da Figura 4.1 com a Figura 4.2, referente a blenda M1/M2, percebe-se que a inserção da resina não ocasionou modificação na morfologia da membrana que se manteve assimétrica, pois o aditivo foi espalhado sobreposto o filme polimérico. Entretanto observa-se o rompimento da pele filtrante após a inserção da resina, Figura 4.2 D. A estrutura interna, formada pela subcamada pobre em polímero, Figura 4.1 e Figura 4.2, possui poros abertos denominados de macrovazios, além de longas fibras, característica de quando se empregam maiores percentuais de PES na composição das membranas (Nasrollahi *et al.*, 2017). Esta formação de macrovazios foi observada também através do mapeamento de EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) da blenda de polietersulfona (PES) modificada com nanocompósito de CuO/ZnO, estudada por Nasrollahi *et al.* (2017).

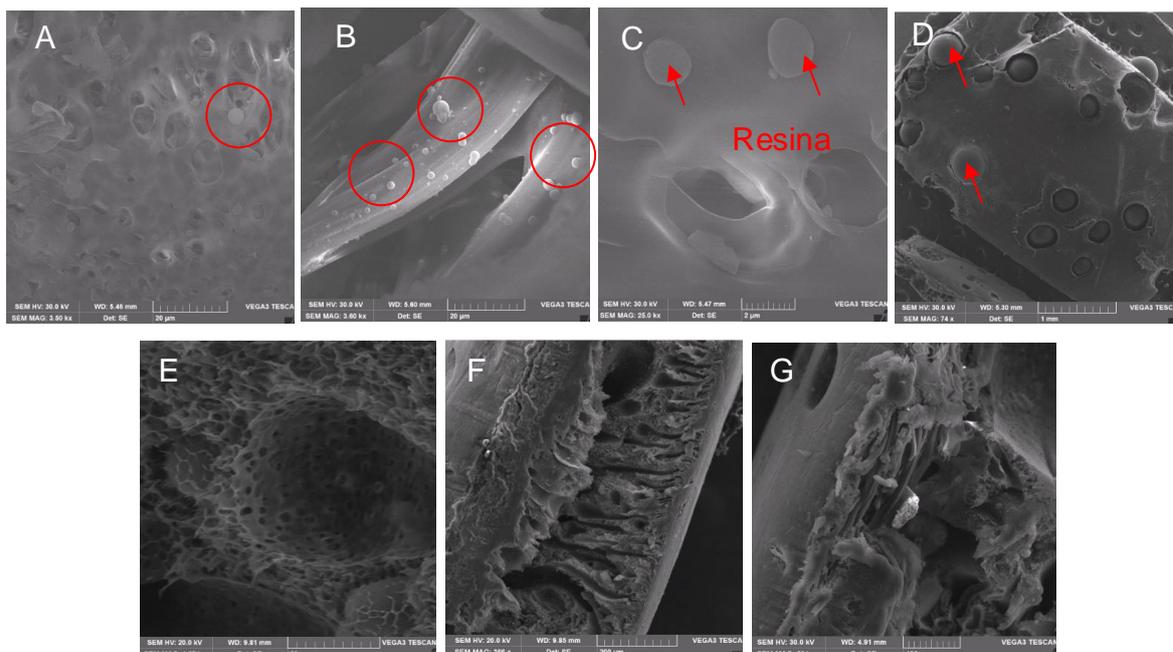


Figura 4.2. MEV blenda M1/M2: superfície: A)3.5kx (20 μ m), B)3.6kx (20 μ m), C)25kx (2 μ m) e D)74x (1mm); subcamada: E)4,27kx (20 μ m); seção transversal: F)366x (200 μ m) e G)504x (100 μ m).

Nas Figura 4.2 A e B, percebe-se a presença de pequenos grânulos arredondados (círculos vermelhos), bem como os observados para a MC, Figura 4.1 (imagem B). Nota-se que os grânulos tiveram maior predominância na pele filtrante para a blenda MC, enquanto que para a blenda M1/M2, estes grânulos ficaram na região da subcamada. Este fato pode estar associado a diferença de temperatura do banho, entre a MC (75 °C) e a M1/M2 (25 °C), pois quanto menor a temperatura do banho, mais lenta é a transferência de massa entre solvente e não solvente (Nadour *et al.*, 2017). Nadour *et al.* (2017) que estudaram os efeitos da metilcelulose nas propriedades e morfologia de membranas de polissulfona preparadas por inversão de fase, com temperatura do banho de 25 °C e composição de 16% de PSU em solvente N-metil-2-pirrolidona também verificaram a formação destes grânulos. Os autores atribuíram esta formação a uma possível nucleação e precipitação do polímero causada pela difusão lenta do não-solvente dentro dos poros nas condições analisadas.

Já nas imagens F e G das Figura 4.1 e Figura 4.2, que mostram a seção transversal das blendas, nota-se a presença de grande quantidade de canais irregulares, macrovazios, formando a camada porosa sobre a qual deposita-se a camada mais densa em polímero. As diferenças estruturais visualmente observadas entre as imagens das seções transversais das blendas, podem estar

associadas a inserção da RP sobre a solução polimérica de M1/M2. No entanto, ambas as imagens, possuem uma estrutura assimétrica típica semelhante a obtida por Ding *et al.* (2014), que produziram membranas com 11% de PSU em banho de imersão a temperatura ambiente e Méndez *et al.* (2014), que fabricaram membranas com 20 % PES (m/m). Méndez *et al.* (2014) atribuíram a formação porosa a separação de fase instantânea durante a inversão de fases, causada em virtude da alta afinidade entre o solvente DMA e água, bem como a compatibilidade limitada do polímero com a mesma.

Ao observar as imagens das seções transversais das blendas percebe-se que a blenda M1/M2 possui menor espessura da pele filtrante, indicando que a permeabilidade desta será maior em relação MC. Em geral, os aditivos aumentam o tamanho dos poros, resultando em alto fluxo de permeado, mas com perda considerável na porcentagem de rejeição do soluto (AHMAD *et al.*, 2013). Assim, devido as propriedades físico-químicas da resina catiônica, bem como da morfologia visualizada pelo MEV, presume-se que a blenda M1/M2 possa reter uma maior quantidade de cátions presentes no efluente, diminuindo assim o percentual destes metais no permeado. Segundo Mulder (1996), membranas que possuem este tipo de conformação, filme polimérico adicionado de aditivo, neste caso a RP, além de rejeitarem soluto pelo tamanho de poro, podem ainda trabalhar como membranas adsorptivas.

4.1.1.2 Avaliação da hidrofiliabilidade das blendas

Para avaliar a hidrofiliabilidade das blendas, três parâmetros foram analisados, percentual de absorção de água, porosidade e ângulo de contato. O primeiro indica o grau de afinidade da blenda com a água, ou seja, quanto esta consegue absorver de água. A porosidade estabelece a resistência que a membrana terá em relação ao fluxo (CHERYAN, 1998). Por fim, o ângulo de contato é definido como a inclinação formada pela interseção da interface líquido-sólido (YUAN & LEE, 2013). Para um ângulo de contato menor que 90°, a molhabilidade da superfície é favorecida pelo espalhamento do fluxo na superfície, o que já não acontece para ângulos maiores que 90° (BOUSSU *et al.*, 2005, YUAN & LEE, 2013). Segundo Cheryan (1998), supondo que as membranas sejam compostas por materiais adsorventes, para a hidrofiliabilidade de um fluxo de alimentação aquosa, a

membrana ideal seria a hidrofílica por não favorecer a adesão de moléculas hidrofóbicas, diminuindo assim o *fouling*.

O aumento da absorção de água e diminuição do ângulo de contato ocorrido entre as membranas sem (MC) e com resina (M1 e M2), Tabela 4.1, está relacionado a maior afinidade com a água devido a inserção da resina catiônica. Segundo o fabricante, Purolite, a resina apresenta cerca 46 a 50 % de retenção de umidade. Este resultado corrobora com as imagens de MEV, que mostraram modificações morfológicas nas blendas contendo RP, Figura 4.2.

Tabela 4.1. Parâmetros morfológicos das membranas assimétricas com e sem inserção de resina na superfície.

Blenda	AA (%)	δ (cm)	ϵ (%)	Ângulo de contato (°)
MC	42	0,04 ± 0,02	15,2 ± 0,6	87 ± 1,7
M1	53	0,10 ± 0,05	17,6 ± 0,8	76,2 ± 0,5
M2	53	0,10 ± 0,05	17,6 ± 0,8	79,1 ± 0,5

Estes resultados demonstram que a hidrofiliidade de membranas fabricadas com polímeros, deve-se as interações que ocorrem durante a inversão de fases, pois segundo Li *et al.* (2016) e Xiuli *et al.* (1998) tanto a PES como a PSU são materiais hidrofóbicos. Assim, as membranas preparadas neste trabalho com polímeros hidrofóbicos e adicionadas de NaCl promoveram blendas classificadas como hidrofílicas (Tabela 4.1), semelhante a obtida por Boussu *et al.* (2005), que preparou uma membrana comercial de PES e apresentou ângulo de contato de 88,4°.

4.1.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O método de análise térmica está associado a perda de massa em função do aumento temperatura. O aquecimento é realizado sob condições rigorosamente controladas podendo revelar mudanças na estrutura, nas propriedades químicas e físicas importantes do material em estudo (OZAWA, 1971; COATS & REDFEN, 2003), bem como as perdas de massa referentes a cada modificação. Portanto, a partir da Figura 4.3 A, foi possível construir a Tabela 4.2 relacionando os estágios de temperatura com as perdas de massa dos componentes puros correspondentes a cada estágio.

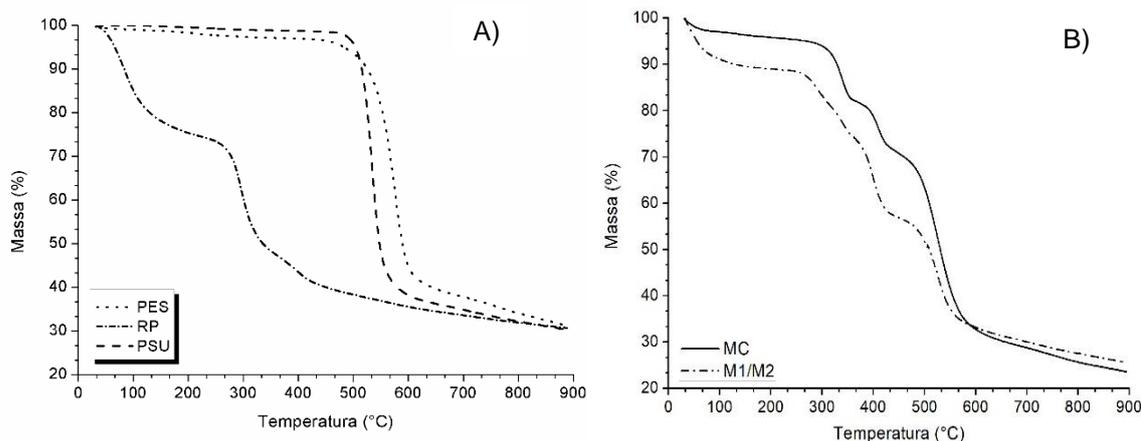


Figura 4.3. Curvas termogravimétricas de 30 a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, fluxo de 30 mL min⁻¹ em atmosfera de N₂, para: A) os polímeros puros e resina; B) as blends MC e M1/M2.

Tabela 4.2. Estágios de perda de massa apresentados para os polímeros puros.

Estágio	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de massa (%)		
	PES	PSU	RP	PES	PSU	RP
1	0 a 460	0 a 470	0 a 230	4	2	25
2	460 a 630	470 a 600	230 a 340	54	62	17
3	630 a 900	600 a 900	340 a 430	12	6	18
4	-	-	430 a 900	-	-	10

Nota-se que a primeira perda de massa está relacionada a perda de água não ligada, sendo mais expressiva para a resina devido sua afinidade com a água, já mencionada anteriormente. No estágio 2 ocorre a decomposição das cadeias poliméricas (LUCAS *et al.*, 2001), bem como a decomposição térmica do grupo SO₃H, o qual compõe a RP (LU *et al.*, 2005), iniciando-se em 530, 564 e 290°C, para PSU, PES e RP, respectivamente. Segundo Klaysom *et al.* (2011), a PES é um excelente polímero termoestável que se decompõe a alta temperatura, em torno de 575 °C, e Ouradi *et al.* (2014) descreve que a degradação da PSU tem início em 530 °C, devido sua estabilidade por ser composto por uma estrutura totalmente aromática.

No terceiro estágio tem-se a carbonização do material, associada à evaporação dos produtos voláteis restantes para os polímeros (MOMENI & PAKIZEH, 2013, YANG *et al.*, 2016), além da decomposição do restante das cadeias que formam a resina, em 400 °C, como indicou Fathy, *et al.* (2013) em seus estudos de preparação de resina de troca catiônica. Por fim, o último estágio

de perda de massa para a resina catiônica indica a carbonização e volatilização dos compostos restantes que compõem este material, como citado anteriormente.

As curvas termogravimétricas apresentadas para as blendas são semelhantes, Figura 4.3 B, pois para MC entre 30 e 350 °C ocorre uma perda de aproximadamente 5 % da massa da blenda, enquanto que para M1/M2 ocorreu uma perda de 10 % da massa da blenda entre 30 e 300 °C. Esta perda de massa está associada a evaporação da água, bem como de resquícios do DMF (153 °C), sendo mais acentuada em M1/M2 pela presença da resina que suporta temperatura máxima de 130 °C e retém maior porcentual de umidade. No segundo estágio, de 300 a 500 °C, a perda (10 e 15%) pode ser atribuída a degradação do suporte de poliéster, bem como das moléculas de baixo peso molecular (CHERUBINI, 2012; SOUZA *et al.*, 2015). A partir de 500 °C ocorre a degradação dos polímeros como já mencionado anteriormente, a carbonização de componentes voláteis, bem como a fusão do sal NaCl próximo a 800 °C, totalizando uma perda de massa de 40 e 50 % para M1/M2 e MC, nesta ordem.

A blenda controle MC possuiu maior estabilidade térmica quando comparada a blenda M1/M2. Entretanto, ambas demonstraram uma boa estabilidade térmica até aproximadamente 300 °C, comprovando que as características químicas e físicas dos polímeros puros foram mantidas após o processo de inversão de fases, e indicando que a presença da resina catiônica não afetou expressivamente o comportamento térmico da blenda quando se comparado com a controle.

4.1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento calorimétrico dos polímeros e resina estão dispostos na Figura 4.4 A, e mostram um pico endotérmico em 100 e 110°C para a PES e RP, respectivamente, indicando a perda de umidade destes materiais. Além disso, em 195°C (PSU) e 230°C (PES) tem-se a temperatura de transição vítrea (T_g), em que o polímero passa de um estado rígido para maleável, dando maior mobilidade as cadeias poliméricas, mas sem a ocorrência de mudança estrutural (MARK, 1999). Li *et al.* (2016) determinaram valores de 181,4 e 228,6 °C para a PSU e a PES, respectivamente, conforme também descrito por Mulder (1996) para a PES (225°C). A PSU possui um pico endotérmico em 480 °C aproximadamente, que indica a temperatura de fusão (T_m), em que o material alcança o estado viscoso-

fundido, com o desaparecimento da cristalinidade e a formação de uma fase líquida. Já o termograma da PES não apresentou T_m nas condições que foi realizado, necessitando de uma análise com temperatura mais elevada para visualização deste ponto.

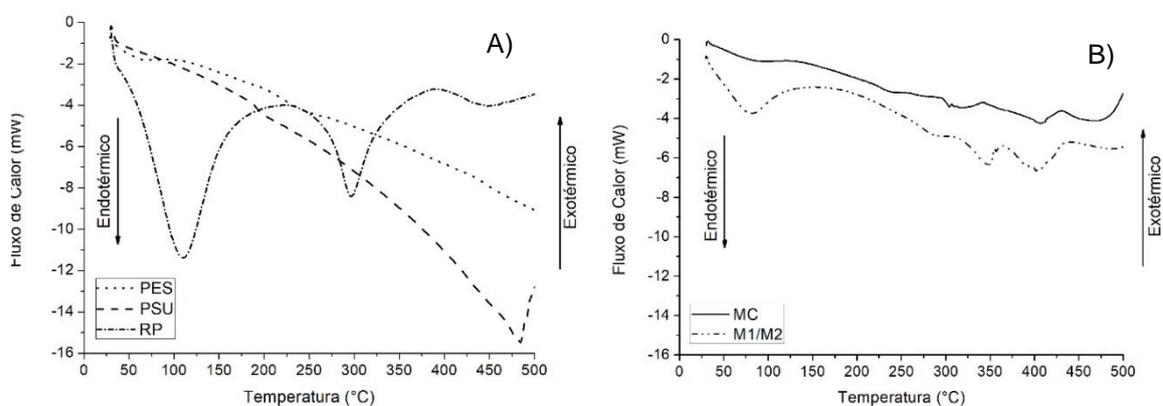


Figura 4.4. DSC de 30 a 500 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, fluxo de N₂ 50 mL min⁻¹ para: A) os polímeros e a RP e B) as blendas MC e M1/M2.

Os dois picos endotérmicos observados no termograma da RP, Figura 4.4 A, mostram que o primeiro pico ocorre em 100°C, representando a perda de umidade da resina juntamente com sua T_g , que segundo Campelo e Machado (2013) foi de 96,2 °C para o estireno polimerizado com divinilbenzeno, material constituinte da estrutura da resina. O segundo pico em 300 °C corresponde a T_m e que após 400 °C tem-se um declínio na curva, que possivelmente é quando se inicia a vaporização dos componentes da resina.

Avaliando-se os termogramas para as blendas, Figura 4.4 B, tem-se um pico endotérmico na região próxima a 100 °C (M1/M2), referente a T_g da resina pura juntamente com a perda de água, pico este não tão expressivo quando comparado a RP pura, possivelmente devido a parte da resina estar contida no interior da blenda. Em seguida observa-se a mudança da linha de base, indicando a T_g da blenda em 250 °C (MC) e 300 °C (M1/M2), valor próximo ao calculado pela regra de mistura (LUCAS *et al.*, 2001) (Equação (3.3)), de 295,5 °C. Nota-se também a presença de mais dois picos endotérmicos, em 350 e 400 °C, que são picos mais intensos para M1/M2, provavelmente devido a degradação da RP, do suporte de poliéster e da presença de moléculas com menor massa molecular, pois estes picos aparecem em ambas as blendas. As temperaturas de fusão dos polímeros e do NaCl são maiores que 500 °C, então a temperatura de fusão das blendas seguirá

mesmo comportamento, pois como mostrado anteriormente as propriedades dos componentes puros são mantidas após a inversão de fases. Por fim, tem-se que os picos determinados pela análise de DSC estão de acordo com os termogramas apresentados na Figura 4.3.

4.1.1.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH_{pcz} é o ponto que indica qual é o pH em que o material é eletricamente neutro, ou seja, possui uma igualdade de cargas positivas e negativas (DEOLIN *et al.*, 2013). O comportamento das cargas superficiais das blendas foi avaliado e estão dispostos na Figura 4.5.

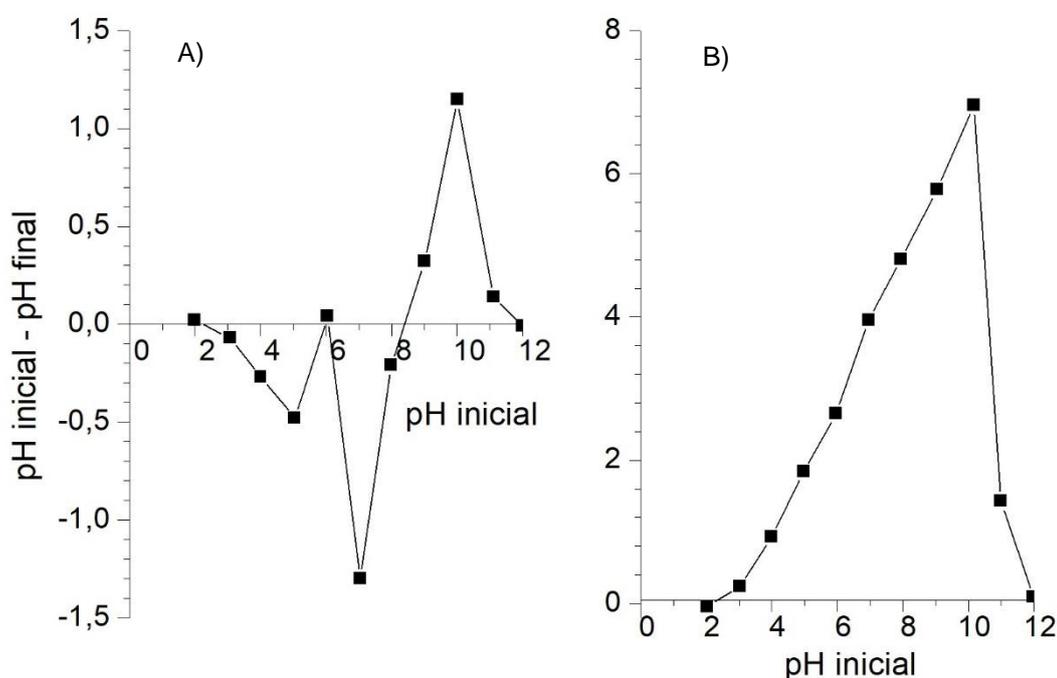


Figura 4.5. Ponto de carga zero para a: A) blenda controle MC e B) blenda M1/M2 com resina.

Os valores de pH cuja carga superficial da blenda MC é considerada neutra, são: 2,2; 5,97; 6,08; 8,4 e 11,9. Entre pH 2,2 e 5,97; 6,08 e 8,4 a blenda possui cargas superficiais positivas, favorecendo a adsorção de ânions, e entre 5,97 e 6,08; 8,4 e 11,9 possui cargas negativas, que favorece a adsorção de cátions. A blenda M1/M2 possui apenas um ponto de carga zero em pH 2,2 e acima deste pH, M1/M2 é carregada negativamente. A resina tem caráter ácido, com pH_{pcz} de 2,68 (SAUSEN, 2017 e AL-DEGS *et al.*, 2000), que é um fator importante no comportamento de adsorção de compostos iônicos, pois em um valor de pH acima

do PCZ predomina carga negativa, o que pode auxiliar na adsorção de íons metálicos (SPOSITO, 1989).

Desta forma, a caracterização morfológica realizada durante os testes preliminares evidencia que a inserção da resina na superfície das membranas (blendas de troca iônica), durante o processo de fabricação, pode auxiliar na remoção dos metais presentes no efluente de galvanoplastia de niquelagem.

4.1.2 Caracterização dinâmica

4.1.2.1 Teste de permeabilidade com água

Antes da realização dos testes de permeabilidade, Figura 4.6, as membranas foram compactadas com água destilada com a finalidade de reduzir a deformação mecânica em função da pressão, adquirindo assim uma estrutura mais densa, em que as moléculas se colocam de modo a não haver mobilidade entre elas, o que causaria redução do fluxo permeado (fluxo real) (PERSSON *et al.*, 1994).

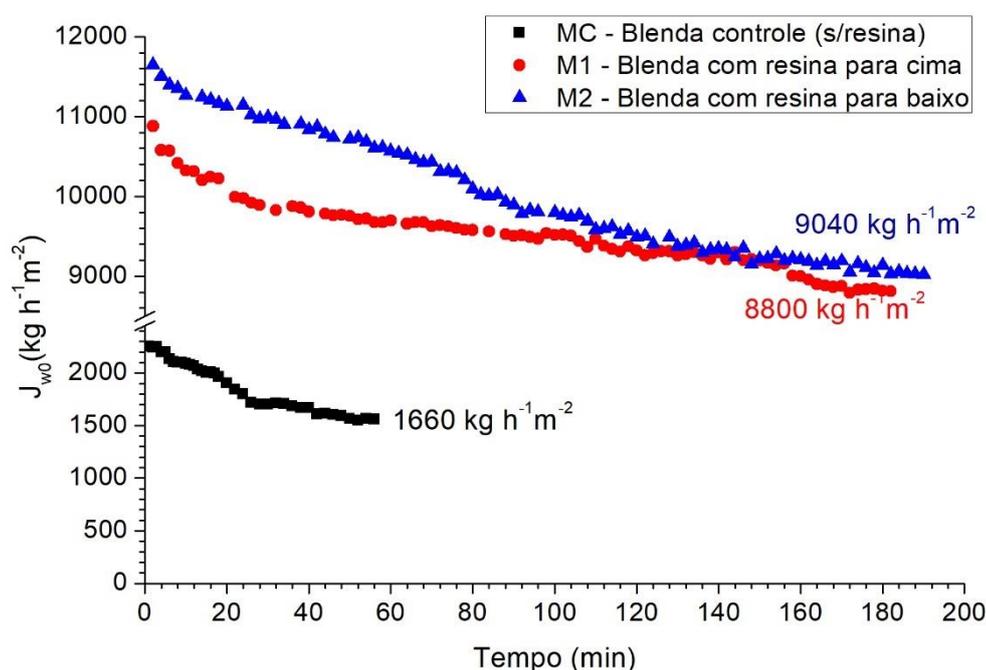


Figura 4.6. Perfil do fluxo de permeado (J_{w0}) para as blendas: MC à 4 bar e para M1 e M2 à P_{atm} . Testes realizados à temperatura ambiente de $25\pm 4^\circ\text{C}$.

O decaimento do perfil do fluxo apresentado por todas as blendas está diretamente associado as modificações internas da estrutura polimérica, mostrando que as blendas ainda estão sofrendo o processo de compactação em virtude da

aplicação da pressão (MULDER, 1996). Os resultados mostram ainda, Figura 4.6, que a inserção da resina na superfície ocasionou um aumento no fluxo de permeado, conforme inferido na Tabela 4.1, em função do aumento da hidrofiliicidade das blendas M1/M2 em relação a MC. Além disso, a menor espessura das blendas M1/M2, Figura 4.2 (imagem F e G), associada ao “rompimento” da pele filtrante causada pela deposição da resina na superfície, Figura 4.2 (imagem D), também favoreceram o aumento do fluxo de permeado.

4.1.2.2 Testes de permeabilidade com o efluente

Após a permeabilidade com água destilada através das blendas, realizou-se a filtração do efluente galvânico determinando-se os fluxos em estado estacionário, conforme apresentado na Figura 4.7.

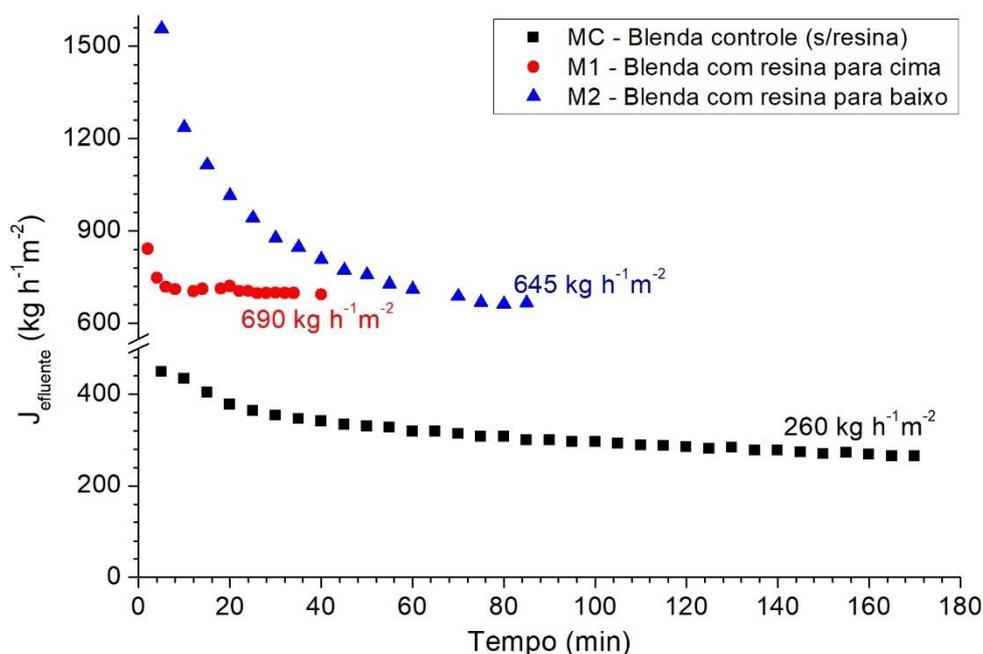


Figura 4.7. Perfil do fluxo permeado com o efluente para as blendas: MC à 3 bar e para M1 e M2 à P_{atm} . Testes realizados à temperatura ambiente $25\pm 4^{\circ}C$

Nota-se na Figura 4.7 que as blendas contendo resina apresentaram fluxos estáveis próximos entre si, com valores de 690 e 645 $kg\ h^{-1}\ m^{-2}$, para M1 e M2, respectivamente. Também pode-se verificar que a estabilização do fluxo para a membrana M1 foi mais rápida que a M2, possivelmente devido o maior acúmulo de sólidos na resina, uma vez que esta se encontrava posicionada para cima dentro do módulo. Assim, a adição da RP em contato direto com o efluente favoreceu o

comportamento à elevados fluxos permeados, com menor tempo de estabilização, características estas desejáveis quando se trabalha com PSM.

Os percentuais de *fouling* determinados para as blendas foram de 87, 92 e 79% para MC, M1 e M2, respectivamente. O maior *fouling* obtido (M1) corrobora com a estabilização mais rápida do fluxo permeado em relação as demais membranas. Já em relação a limpeza química/física, todas as blendas tiveram seu fluxo recuperado (J_{w0}), evidenciando assim, que o fato de apresentarem valores de ângulo de contato distintos, mas menores que 90°, não causou diferença considerável neste parâmetro. O restabelecimento do fluxo também mostra a eficiência e a facilidade de limpeza, uma vez que todas as blendas apresentaram *fouling* elevado.

O permeado do efluente foi caracterizado em termos de condutividade, pH, absorvância, DQO e concentração de metais, cujos resultados estão dispostos na Tabela 4.3, juntamente com a legislação vigente para lançamento de efluentes em geral.

Tabela 4.3. Caracterização do efluente bruto e permeado através das membranas poliméricas.

Parâmetros	Legislação	Bruto	Permeado ⁷		
			MC	M1 (↑RP)	M2 (↓RP)
pH	5-9*	7,2 ± 0,1	7,7 ± 0,2	6,0 ± 0,1	7,0 ± 0,4
Cond. ¹ (μS)	-	1665 ± 1	1432 ± 1	1617 ± 1	1662 ± 1
DQO (mg L ⁻¹)	150**	180 ± 9	93 ± 5	98 ± 5	61 ± 4
Abs ²	-	5,4 ± 0,4	3,9 ± 0,2	4 ± 0,6	4 ± 0,3
[Ni] ³ (mg L ⁻¹)	2*	22,2 ± 0,1	21,9 ± 0,4	7,6 ± 0,3	12,3 ± 0,2
[Cr] ⁴ (mg L ⁻¹)	0,1*	3,6 ± 0,3	1,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1
[Fe] ⁵ (mg L ⁻¹)	15*	6,1 ± 0,4	0,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	4,0 ± 0,2
[Cu] ⁶ (mg L ⁻¹)	1*	1,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,3

*CONAMA nº430 (2011), **IAP - Parâmetro de lançamento de efluentes líquidos.

Cond.¹- Condutividade (μS); Abs²- Absorvância (adimensional); [Ni]³ – Concentração de Níquel (mg L⁻¹); [Cr]⁴ – Concentração de Cromo (mg L⁻¹); [Fe]⁵ – Concentração de Ferro (mg L⁻¹); [Cu]⁶ – Concentração de Cobre (mg L⁻¹), Permeado⁷- valores medidos após a estabilização do fluxo de permeado.

A diminuição do pH, observado para o permeado da blenda M1, está relacionada a liberação dos íons H⁺ da resina para a solução, enquanto que o aumento de pH ocorrido na MC refere-se a retirada dos íons da solução (Tabela 4.3). Em relação a condutividade, as blendas M1 e M2 não apresentaram variações

consideráveis em relação ao efluente bruto, possivelmente devido ao fenômeno de troca iônica da resina, quando íons H^+ são liberados para a solução enquanto íons de metais ficam retidos na blenda. Este fato é fortemente evidenciado pela diferença de condutividade entre o efluente bruto e o permeado da MC, em que a retenção de íons metálicos ocorre sem a liberação de outros íons, pois esta blenda foi produzida apenas com polímeros e NaCl. Verifica-se ainda a remoção de 20% da carga orgânica presente no efluente com as membranas MC e M1 e 50% com a M2.

As blendas com resina mostraram-se eficientes na retenção dos íons metálicos, pois reduziram grandes quantidades das concentrações presentes no efluente, comprovando assim o que foi observado na Figura 4.5 B em que a carga superficial da blenda favorece a adsorção de cátions. Desta forma, os resultados demonstram que a inserção da resina na superfície da membrana, melhora a capacidade de retenção de íons metálicos, além de manter a capacidade de retenção de carga orgânica.

A fim de determinar qual a melhor posição da resina na membrana dentro do módulo de filtração, construiu-se as cinéticas de pH, condutividade, DQO, absorvância e concentração dos metais dos permeados das blendas M1 (resina para cima) e M2 (resina para baixo) (Figura 4.8 e Figura 4.10).

O aumento acentuado da condutividade nos primeiros 15 min de permeação, que acompanha o decaimento do pH na Figura 4.8 B, bem como da DQO, Figura 4.8 C, ocorrem devido a liberação de íons H^+ da resina para a solução, tornando-a ácida. Este comportamento, evidencia que a remoção de carga orgânica é favorecida em pH próximo a 2.

A condutividade e o pH do efluente permeado através da blenda M1 possuem perfis mais acentuado quando comparados a M2. Este comportamento pode estar relacionado ao contato direto da resina com a solução, assim como observado na cinética dos metais (Figura 4.8 e Figura 4.10). Desta forma, a blenda M1 é considerada a mais indicada quando se deseja remover íons metálicos de um efluente com estas características.

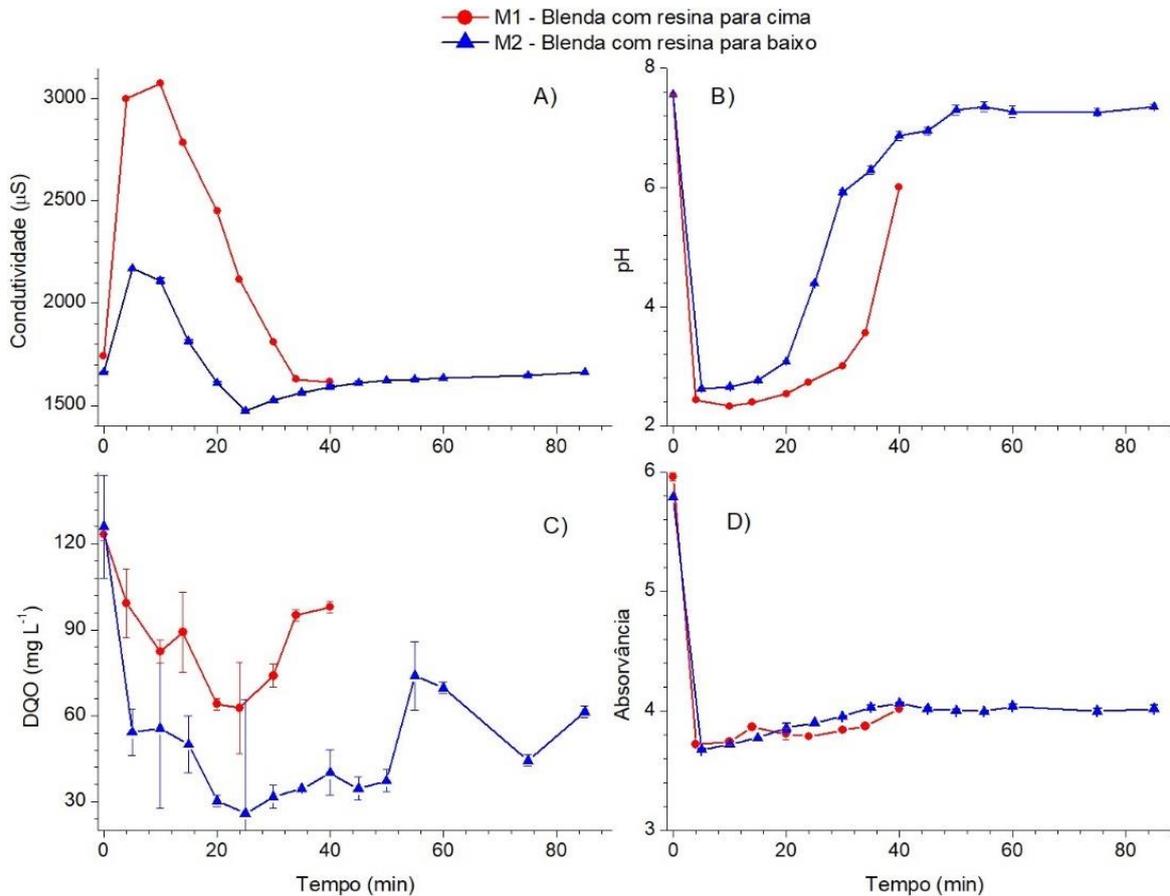


Figura 4.8. Comportamento cinético do permeado do efluente galvânico quanto a: A) condutividade; B) pH; C) DQO e D) absorvância. Condições experimentais: temperatura ambiente $25\pm 4^\circ\text{C}$, P_{atm} e filtração *dead end*.

Além disso, quando se observa na Figura 4.8 D, a absorvância, verifica-se um decaimento brusco nos primeiros 5 min de permeação com posterior estabilização. Este comportamento está associado a remoção de partículas presentes no efluente e que após estabilização do fluxo forma sobre a membrana uma superfície densa e gelatinosa, denominada de torta, como indica a Figura 4.9.

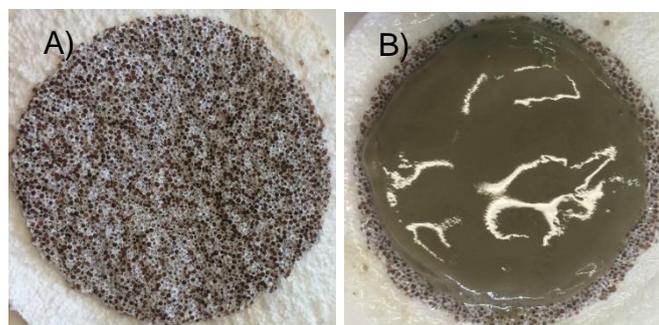


Figura 4.9. Aspecto visual das blendas: a) limpa e b) após filtração do efluente.

Observa-se para os metais níquel (Figura 4.10 A) e cobre (Figura 4.10 D), que a blenda M1 possuiu maior capacidade de remoção do que a M2 quando

comparado ao cromo e ao ferro. Esta maior eficiência possivelmente esteja relacionada ao fato de que o Ni e o Cu não apresentam variação na camada de valência, o que favoreceria a troca iônica dos metais com a resina, além de possuírem valência menor do que o Cr. Ainda, verifica-se para o cromo (Figura 4.10 B) determinada estabilidade da concentração no intervalo avaliado; em que uma hipótese a ser considerada é devido à baixa concentração inicial deste elemento, outrossim o diâmetro deste íon, que é o maior quando comparado aos demais elementos analisados. Já para o ferro (Figura 4.10 C) observa-se oscilações na concentração, possivelmente devido a formação de agregados contendo esses íons, pois sais de ferro são utilizados também como coagulantes (METCALF & EDDY, 2003). Além disso, pode ter ocorrido a formação de hidróxido férrico, cuja característica é a insolubilidade em água (ECKENFELDER, 1989).

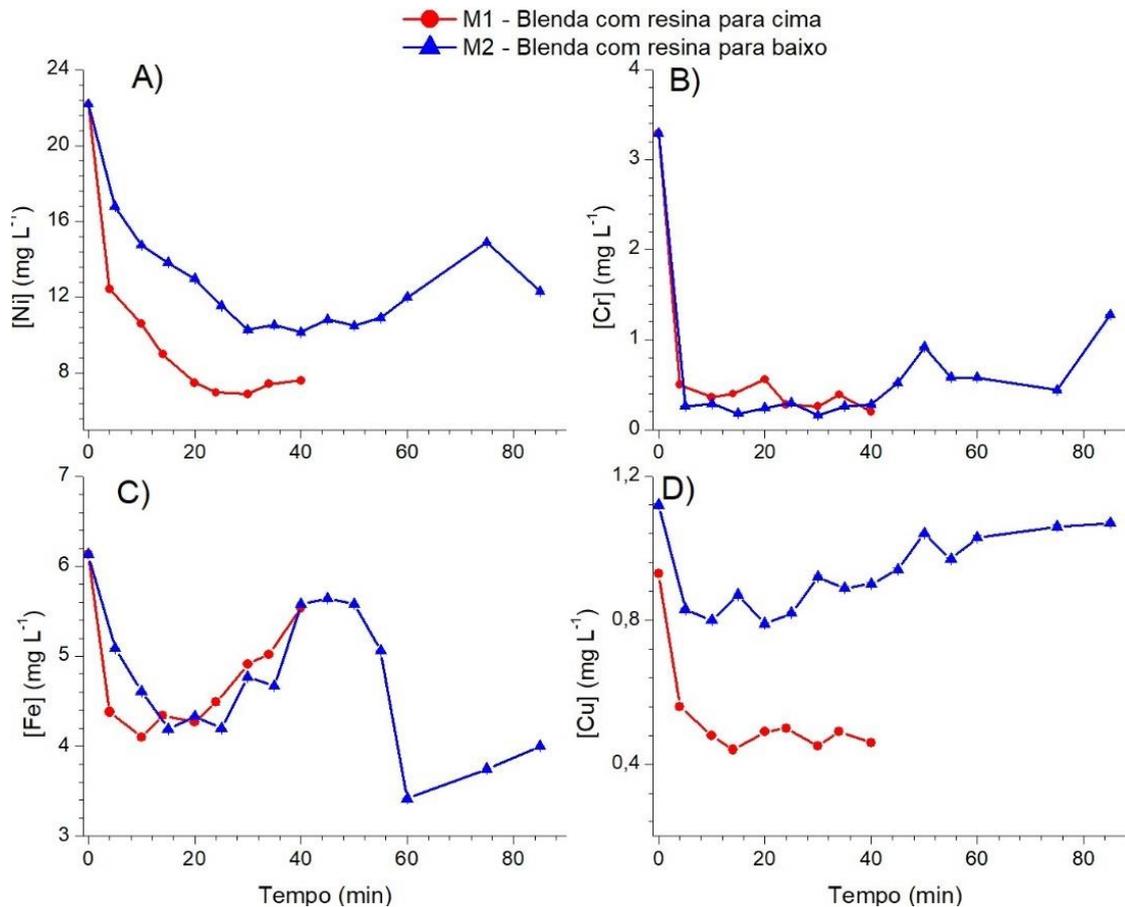


Figura 4.10. Comportamento cinético dos principais metais presentes no permeado do efluente galvânico para o: a) níquel; b) cromo; c) ferro e d) cobre, em relação ao tempo. Condições de coleta: temperatura ambiente $23 \pm 4^\circ\text{C}$, P_{atm} e filtração *dead end*.

Portanto, a blenda M1 foi a que apresentou os melhores resultados de retenção dos íons analisados, indicando assim que a resina deve estar posicionada na membrana de tal forma a estar em contato direto com o efluente contaminante.

4.1.3 Adsorção em batelada

Com a finalidade de aumentar a remoção da concentração dos metais presentes no efluente, principalmente em relação ao níquel que se encontra em maior concentração, optou-se em realizar um estudo empregando a adsorção em batelada utilizando a resina como trocador iônico. E a partir das isotermas de adsorção, determinar a massa mínima necessária que deveria ser inserida sobre a superfície das blendas para o cumprimento da legislação vigente.

4.1.3.1 Cinética de equilíbrio e isoterma de adsorção

A concentração de níquel retida pela resina em contato com a solução sintética foi determinada por análise de TXRF, sendo os dados experimentais apresentados na Figura 4.11. A resina apresenta uma cinética de adsorção muito rápida, com 100 min de contato tem-se 98% de remoção dos íons da solução, com um tempo de equilíbrio de 2,5 h. A equação que melhor se ajustou aos dados cinéticos do efluente foi a difusão externa multicamada (Tabela 2.4Tabela 2.3), indicando que a etapa limitante para o processo de troca iônica ocorre na superfície da resina.

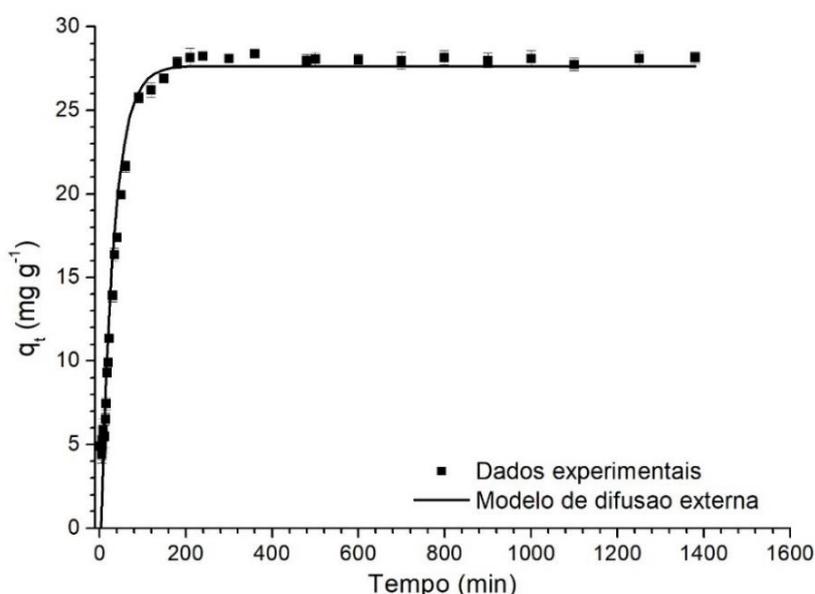


Figura 4.11. Modelo cinético de difusão externa multicamada ajustado aos dados de concentração de Níquel na fase sólida (resina catiônica) para o efluente de galvanoplastia. Condições

experimentais: 40 mL de solução sintética (40 mg L^{-1}) em 0,05 g de RP, temperatura de 30°C e agitação de 150 rpm.

Quando um fluido passa sobre a superfície das partículas, uma camada laminar é desenvolvida na qual a velocidade paralela à superfície varia rapidamente em uma distância muito curta, normal ao fluxo, o que acarreta em uma camada limite estagnada, devido à baixa velocidade e pouca mistura (SATTERFIELD, 1970). No seio da fase fluida, o transporte é independente da difusão, porém próximo da superfície da resina a taxa de transporte é proporcional ao gradiente de concentração sobre a camada limite e o coeficiente de difusão molecular (GATES, 1992). O transporte iônico para a superfície da resina é, portanto, por difusão molecular sobre esta camada limite estagnada (DU TOIT, 2003).

A isoterma de adsorção determinada a partir de uma solução de níquel é apresentada na Figura 4.12, juntamente com os modelos ajustados de Langmuir, Freundlich e Sips (Tabela 2.3). Os parâmetros de estimação dos modelos de Freundlich (K e n), de Langmuir (q_{max} e b_L) e Sips (q_{max} , b_s e n_s) estão dispostos na Tabela 4.4. Observa-se que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da isoterma de adsorção com a solução sintética.

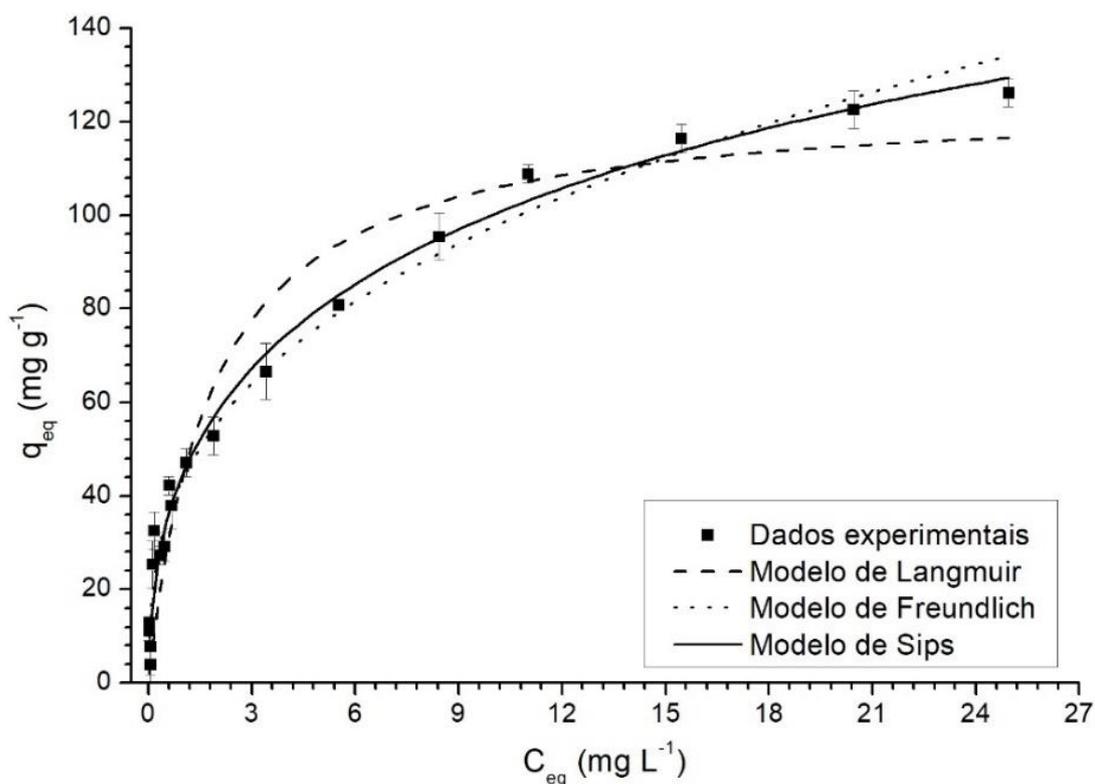


Figura 4.12. Ajuste dos modelos de adsorção aos dados experimentais da isoterma obtida a partir uma solução sintética de níquel. Condições experimentais: Solução de 40 mg L⁻¹, variação de massa de RP de 0,01 a 1 g, temperatura de 30 °C, agitação de 200 rpm por 24 h.

Tabela 4.4. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a solução de Níquel.

	Langmuir		Freundlich		Sips		
	q _{max} (mg g ⁻¹)	b _L (L mg ⁻¹)	K (mg L ⁻¹)	n	q _{max} (mg g ⁻¹)	b _s (L mg ⁻¹)	ns
Valor	125	0,54	44	2,9	288	0,03	0,47
R²	0,9350		0,9800		0,9840		

A partir dos dados ajustados pelo modelo de Sips (Tabela 4.4) e do balanço de massa (Equação (4.1)); em que a quantidade do adsorvato no adsorvente deve ser igual a quantidade de adsorvado removido da solução; pode-se estimar que a quantidade de massa de resina necessária para reduzir a concentração de Níquel até 2 mg L⁻¹ (CONAMA nº430 de 2011) seria 0,04 g.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_{ads}} \quad (4.1)$$

em que: q_t é a quantidade de metal adsorvido em um determinado tempo (mg g_{ads}⁻¹), V é o volume da solução inicial de Ni de 0,3 L, C₀ é a concentração inicial da solução de Ni de 40 mg L⁻¹, C_t é a concentração máxima fornecida pela legislação (2 mg L⁻¹) e m_{ads} é a massa de adsorvente necessária para atender a legislação (g).

Para determinar a área necessária para acomodar 0,04 g de resina, utilizou-se a Equação 4.2.

$$a_{resina} = \frac{m_{ads}}{\rho_{resina} d_{resina}} \quad (4.2)$$

em que: a_{resina} é a área necessária para a deposição da resina (cm²), ρ_{resina} é a densidade da resina (1,21 g cm⁻³) e d_{resina} é o diâmetro médio (0,065 cm) das partículas (cm).

Relacionando a área obtida pela Equação 4.2, 0,5 cm², com a área útil da membrana, 28,35 cm², pôde-se estimar que devem ser inseridos 2,2 g de resina na superfície da blenda para ser atingido a concentração mínima de níquel exigida pela legislação para lançamento em corpos hídricos.

Ainda, procurou-se avaliar o comportamento cinético do pH, condutividade, DQO e absorvância em função do aumento da massa de resina no efluente galvânico, conforme observado na Figura 4.13. A diminuição do pH com o aumento da quantidade de resina empregada, reafirma o que foi citado anteriormente sobre a liberação de H^+ para a solução, tornando-a ácida, e estando de acordo com o aumento da condutividade observado na Figura 4.13 B. Avaliando-se o parâmetro DQO (Figura 4.13 C) nota-se que considerando o erro experimental, o aumento da massa de resina não ocasionou a diminuição da carga orgânica. E por fim, observa-se também a redução de absorvância (Figura 4.13 D) em concordância com os dados de DQO, em que a diminuição deste parâmetro é independente da quantidade de resina aplicada.

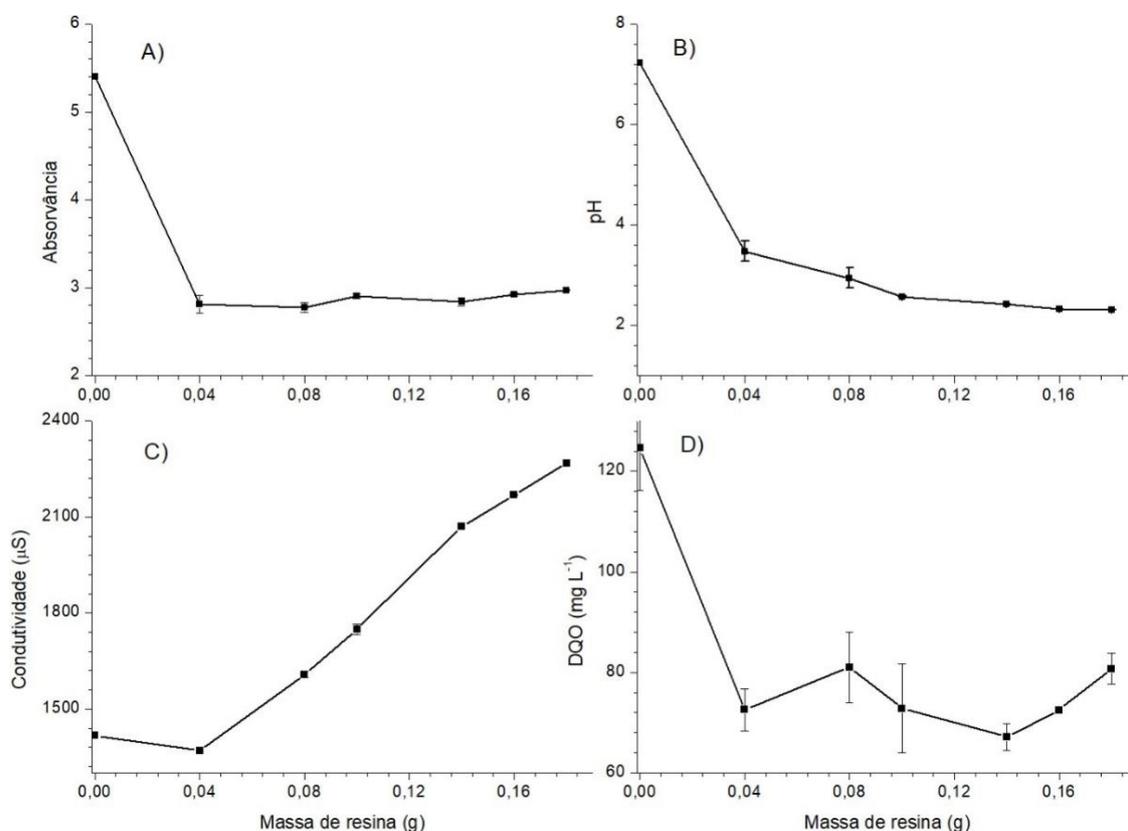


Figura 4.13. Perfil do comportamento dos parâmetros de: A) absorvância; B) pH; C) condutividade e D) DQO, para o efluente de galvanoplastia. Condições experimentais: agitação de 100 rpm e temperatura de 30°C.

Estes resultados preliminares comprovam a eficácia da resina como trocadora iônica para a remoção de íons metálicos presentes no efluente em estudo. Desta forma, o emprego de uma massa maior de RP na superfície da membrana pode vir a aumentar a rejeição destes poluentes, tornando as

membranas fabricadas mais eficientes principalmente em relação ao Níquel que se encontram em maior concentração.

4.2 Confeção de novas blendas para aplicação no tratamento de um efluente de galvanoplastia

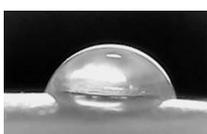
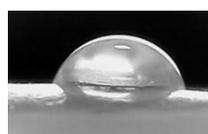
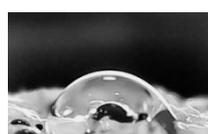
As novas membranas possuem mudanças na composição e conseqüentemente em suas características morfológicas e dinâmicas.

4.2.1 Caracterização morfológica

4.2.1.1 Avaliação da hidrofiliicidade das membranas

A hidrofiliicidade das novas blendas confeccionadas com maior quantidade de resina na superfície foi avaliada e estão dispostas na Tabela 4.5. Também são apresentadas as imagens das gotas de água depositadas sobre superfície após 5 e 25 s de contato.

Tabela 4.5. Parâmetros de molhabilidade da superfície das novas blendas.

Blend a	AA (%)	δ (cm)	ϵ (%)	Ângulo de contato ($^{\circ}$) [*]	Tempo de contato	
					5 s	25 s
M3	110	0,15	62,3 ± 3,9	89,9 ± 1,8		
M4	126	0,14	63,3 ± 4,5	79,4 ± 1,1		
M5	151	0,16	67,4 ± 4,6	76,9 ± 6,1		
MC6	45,8	0,06	10,3 ± 0,1	84,8 ± 0,9		
M8	93,8	0,17	28,3 ± 0,9	94,4 ± 5,2		

M9	76,2	0,19	23,5 ± 0,5	97,0 ± 3,6
----	------	------	------------	------------



* calculado com base em 5 s de contato.

As blendas M3, M4 e M5 possuem valores de AA próximos entre si e indicando que o aumento do tempo de evaporação de não solvente (M3 e M4) e da temperatura do banho de imersão (M4 e M5) não influenciaram expressivamente nos parâmetros de hidrofiliidade dessas blendas. No entanto, o aumento da quantidade de resina sobre a superfície das blendas, de 0,25% (M1 - Tabela 4.1) para 2,5% (M3, M4, M5, M8 e M9), aumentou a absorção de água, a porosidade e a espessura das blendas. A MC6 possui valores menores de percentual de absorção de água, porosidade e espessura quando se comparado com a demais membranas que contém RP superficialmente. Contudo, estes são semelhantes aos obtidos para MC (Tabela 4.1), que dispõe da mesma composição.

Com a retirada do sal da composição da blenda (M8) houve decréscimo da porcentagem de absorção de água e da porosidade, quando se compara aos valores de M3, possivelmente devido a diminuição da quantidade de poros em M8. Tal comportamento foi semelhante a blenda M9, cuja composição contém NaCl, porém com modificações no banho de imersão. Ao observar o percentual de absorção de água e o ângulo de contato para M8 e M9 conclui-se que a retirada do sal da composição, bem como a modificação do banho de imersão tornaram as membranas levemente hidrofóbicas em um tempo de 5 s de análise. Porém nas imagens de 25 s é possível observar que a gota já possuía maior contato com a blenda.

Portanto, a adição de maior quantidade de resina sobre as blendas aumentou o percentual de absorção de água, bem como da porosidade, diminuindo assim o ângulo de contato, sendo que o aumento do tempo de evaporação de solvente (60 s) e da temperatura do banho de coagulação (40 °C) acentuaram ainda mais estas características. E ao retirar o sal da composição ou inserir DMF no banho de água modificou estes parâmetros no sentido do aumento da hidrofobicidade, o que está de acordo com a literatura que afirma que a adição de um solvente ao banho de não solvente pode retardar a transferência de massa produzindo membranas com tamanho de poros menores, Mulder *et al.* (1996).

Logo, a caracterização morfológica indica que possivelmente as membranas M8 e M9 possam apresentar menores fluxos permeados quando comparado a M3, M4 e M5, além de melhores remoções iônicas do efluente. Desta forma, realizou-se a análise de MEV e EDS para as membranas M8 e M9.

4.2.1.1 MEV e EDS

As micrografias para as blendas M8 e M9 estão dispostas nas Figura 4.14 e Figura 4.15, respectivamente. A M8 é uma membrana com pele filtrante densa (Figura 4.14 A, B e C) e formação assimétrica (Figura 4.14 E, F e G), com poros e macrovazios irregulares, característica de blendas poliméricas produzidas por inversão de fases. Além disso, as flechas vermelhas indicam a presença da RP sobre a superfície polimérica (Figura 4.14 B), semelhante as observadas para a blenda M1/M2.

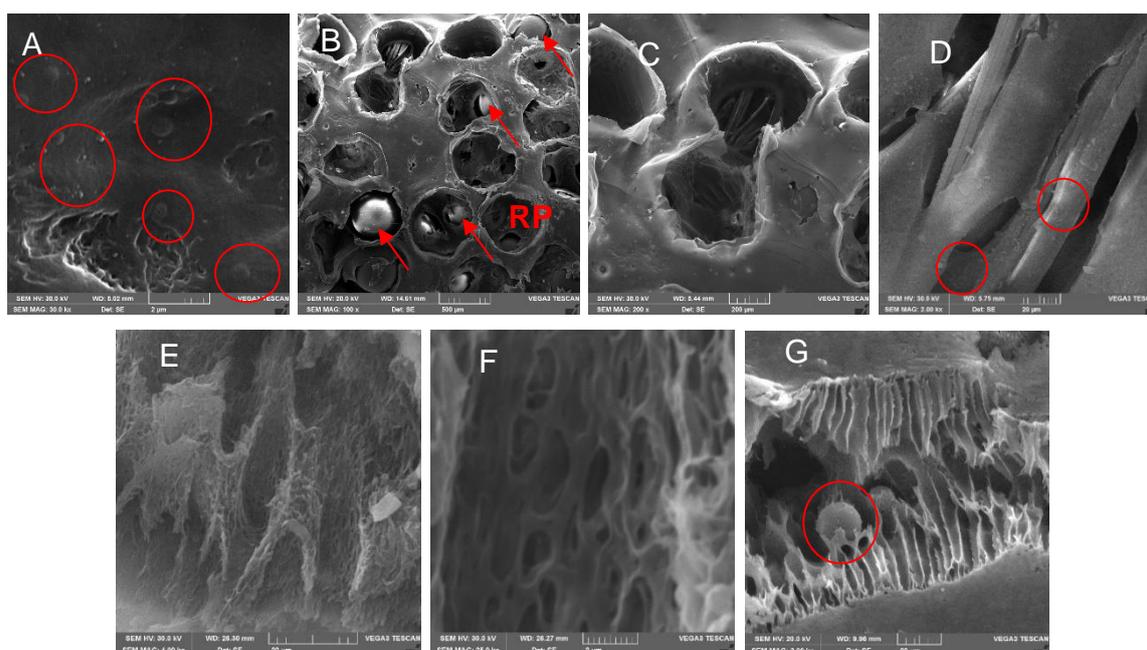


Figura 4.14. MEV blenda M8: superfície: A) 30kx (2 μ m), B)100x (500 μ m), C)200x (200 μ m), D)2.00kx (20 μ m); subcamada: E)4.0kx (20 μ m), F)25kx (2 μ m); seção transversal: G)2.00kx (20 μ m).

Os círculos vermelhos demonstram o aparecimento de grânulos (Figura 4.14 A e D), tanto na superfície quanto na subcamada, como os mencionados para MC e M1/M2 (Figura 4.1 e Figura 4.2), devido a precipitação do PSU, enquanto as fibras observadas ocorrem devido à alta concentração de PES (Figura 4.14 C e D). Estas imagens mostram que algumas características morfológicas foram mantidas mesmo retirando o sal da composição das blendas.

Para a M9 também obteve-se uma superfície densa (Figura 4.15 A), assimetria (Figura 4.15 D e F), bem como a formação de fibras na subcamada (Figura 4.15 D), como anteriormente mencionadas. Um fator importante a ser observado é a diminuição da quantidade de grânulos (Figura 4.15 A) em relação a blenda M8, podendo ser explicado devido ao teor de solvente adicionado no banho de não-solvente, que favoreceu a difusão entre os líquidos.

De modo geral, não ocorreram grandes modificações na estrutura das blendas, quando se comparam MC com M1/M2 e M8 com M9, pois em todas as membranas ocorrem a formação de fibras, bem como os grânulos, mantendo-se as características assimétricas com pele filtrante (rica em polímero) e de subcamada porosa (baixo teor de polímero), apesar da inserção de RP.

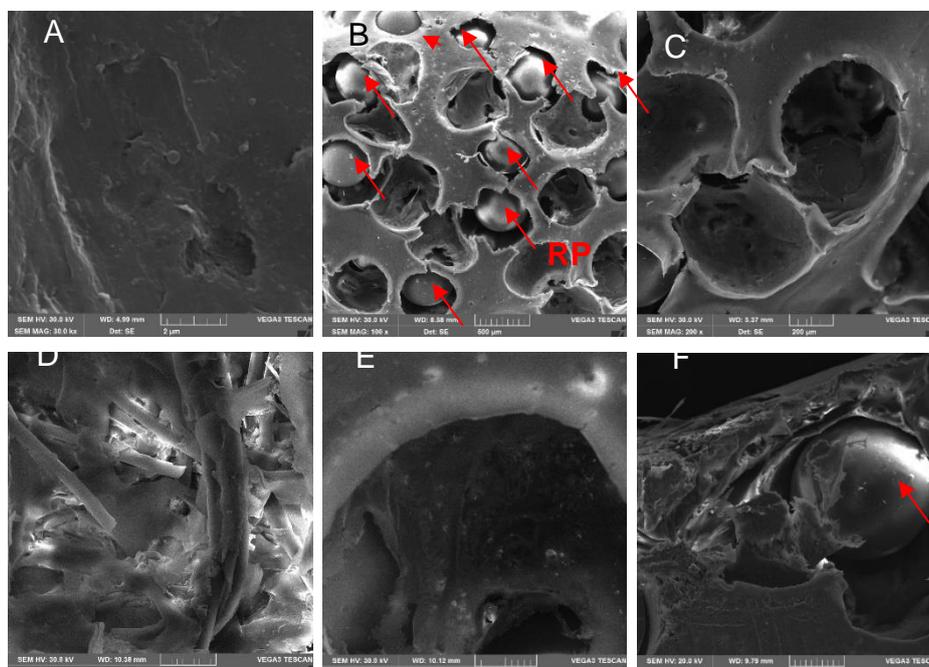


Figura 4.15. MEV blenda M9: superfície: A) 30kx (2 μ m), B) 100x (500 μ m), C) 200x (200 μ m); subcamada: D) 1kx (50 μ m), E) 250x (100 μ m); seção transversal: F) 250x (200 μ m).

Ainda para a blenda M9 foi realizada uma análise de EDS, evidenciando que o NaCl, solúvel em água, adicionado na composição da solução polimérica migra para o banho de não-solvente durante o processo de inversão de fases, realizando a função de auxiliar na formação dos poros. A análise de EDS mostrou que a membrana M9 apresenta uma composição média de 73,33% de carbono, 16,08% de oxigênio e 10,59% de enxofre, todos elementos que fazem parte unicamente dos polímeros. A falta do NaCl na matriz polimérica sólida, confirmada pela análise

de EDS pode ser considerada para as demais membranas também, tendo em vista que a composição deste sal não é diferenciada.

4.2.2 *Caracterização Dinâmica*

4.2.2.1 Teste de permeabilidade com água

Para diminuição dos efeitos de mobilidade estrutural, antes da determinação do J_{w0} , Figura 4.16, as novas blendas foram compactadas com água destilada em intervalos de tempo entre 30 e 60 min. A variação no valor do fluxo estabilizado observado nos perfis das blendas, está associada aos parâmetros morfológicos avaliados na Tabela 4.5. Neste sentido, justifica-se o fato das blendas M3, M4 e M5 apresentarem os maiores valores de fluxo (Figura 4.16), sendo que a M5 obteve a maior absorção de água. Quanto as membranas MC6 e M7, de mesma composição, a diferença do perfil do fluxo pode ser explicada devido à resistência causada pela camada de resina adicionada sobre a M7 quando já se encontrava dentro do módulo.

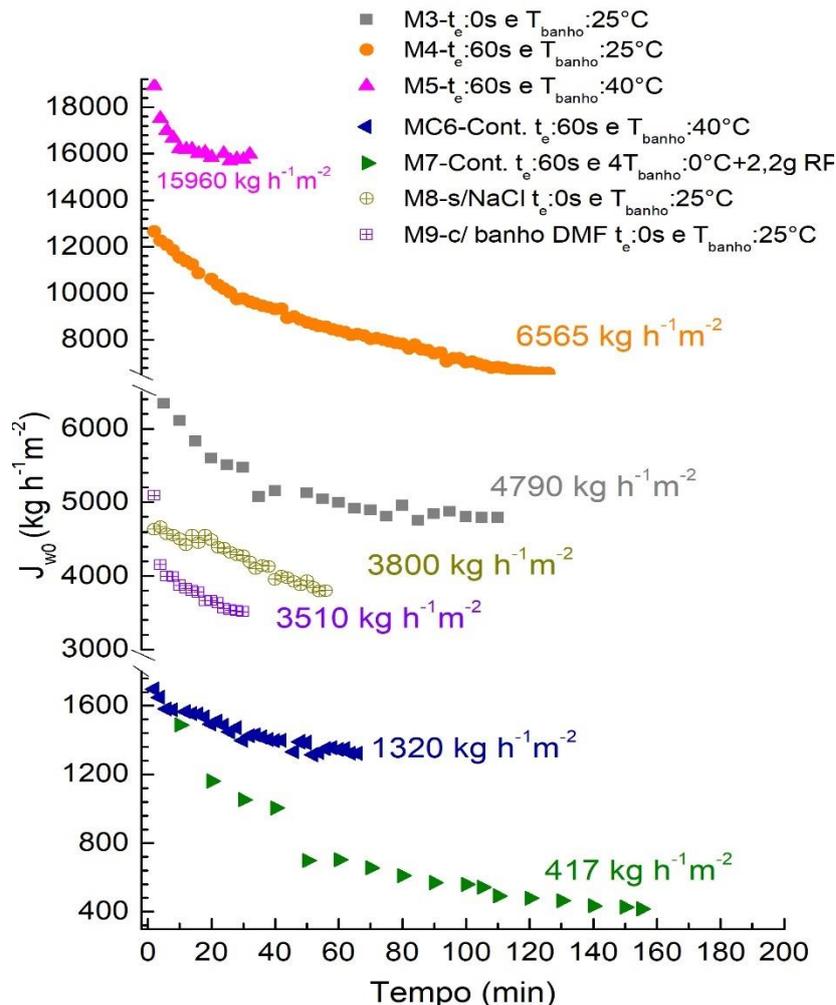


Figura 4.16. Fluxo de permeado com água destilada para as novas membranas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} e $25\pm 3^\circ\text{C}$, filtração *dead end*.

Em relação a inserção de NaCl durante a homogeneização da solução polimérica objetivando o aumento da porosidade, Tabela 4.5, e conseqüentemente do fluxo de permeado, verifica-se que a membrana M8, sem sal, apresentou menor fluxo do que a M3, com sal, comprovando assim os resultados de porosidade e absorção de água anteriormente apresentados. Quando se avalia a adição de DMF no banho de inversão de fases, blenda M9, verifica-se uma diminuição na absorção de água, a ponto de torna-la mais hidrofóbica em relação a M3 (Tabela 4.5) e ocasionando também decréscimo no valor do fluxo de permeado.

De um modo geral, a inserção de maior quantidade de resina sobre as superfícies das blendas causaram aumento expressivo do fluxo permeado, indicando que este aditivo aumentou a porosidade. Já ao retirar o sal da composição (M8) ou adicionar DMF no banho de água (M9), o fluxo sofre

decaimento quando comparado com as demais blendas M3, M4 e M5. Fluxo permeado elevado é uma característica desejável em um processo de separação por membranas, pois torna o tratamento do efluente eficiente em relação ao tempo demandado.

4.2.2.2 Testes de permeabilidade com efluente

A partir da avaliação do comportamento do fluxo com a passagem de água destilada, foi determinado o perfil do fluxo permeado com o efluente galvânico como pode ser observado na Figura 4.17. O acentuado decaimento do fluxo permeado em todas as blendas, que ocorre em virtude da deposição de material particulado na superfície da membrana, formando uma resistência adicional durante a filtração. Esta deposição, em alguns casos, pode levar ao entupimento dos poros (*fouling*), comportamento este demonstrado na Figura 2.3 (Capítulo 2). Entretanto, pelos valores obtidos de fluxo estacionário nas blendas preparadas, verifica-se que nas condições em que foram realizadas as permeações não chegou a ocorrer o entupimento completo dos poros.

O fluxo permeado de efluente para M9, quando comparado J_{w0} , decaiu em maiores proporções do que na M8, comprovando assim que a hidrofobicidade da membrana influencia no fluxo através do fenômeno de *fouling* (KOEHLER *et al.*, 1997).

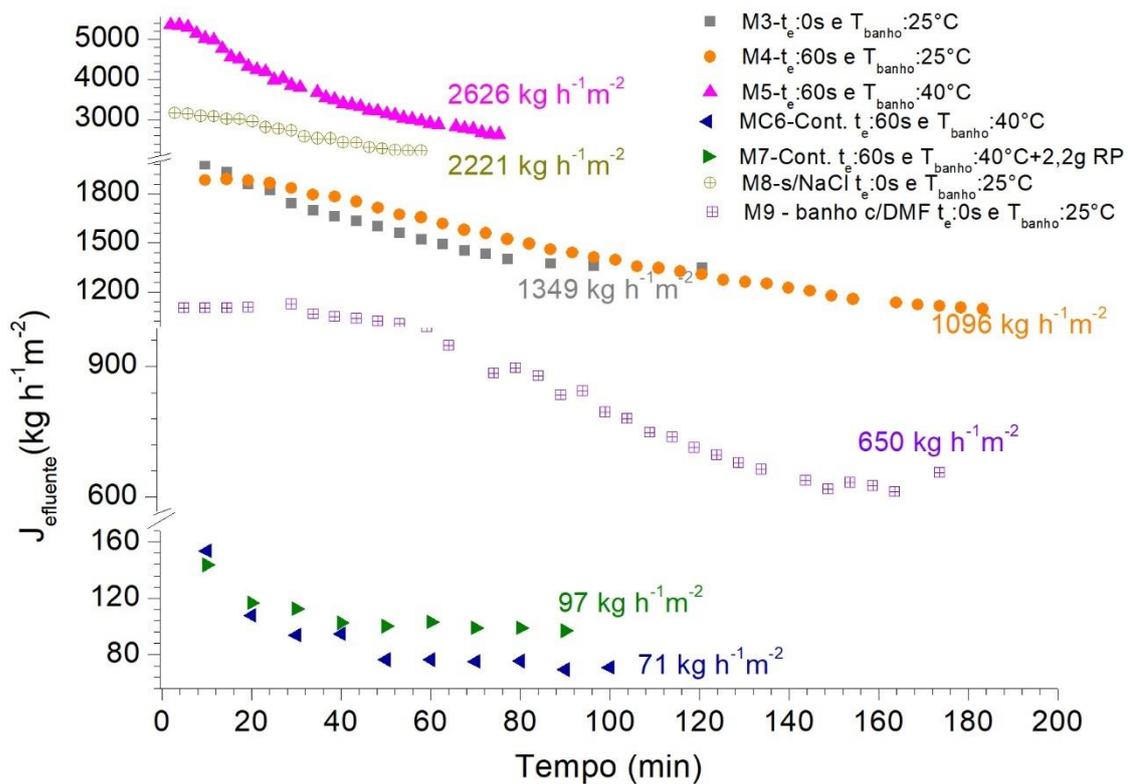


Figura 4.17. Fluxo permeado com o efluente para as novas membranas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} , $25 \pm 3^\circ\text{C}$, filtração *dead end*.

Além dos fluxos permeados, determinou-se os percentuais de entupimento dos poros, índice de *fouling*, de 61, 79, 80, 92, 78, 35 e 78%, para a M3, M4, M5, MC6, M7, M8 e M9, respectivamente. Pode-se perceber que MC6 (blenda sem resina) possuiu a maior porcentagem de entupimento. Esta característica evidencia que a resina, seja incorporada (M3, M4, M5, M8, M9) ou apenas sobre uma blenda pronta (M7), auxilia no não entupimento dos poros, bem como a remoção do NaCl da composição (M8). Portanto, relacionando-se fluxo permeado, percentual de entupimento dos poros e hidrofiliicidade de todas as blendas tem-se que a M8 é a que apresenta melhor desempenho quanto a estes parâmetros.

Assim sendo, foi possível construir as curvas cinéticas do pH, condutividade, DQO e absorvância para a permeação do efluente, em que observa-se o decaimento do pH em função do tempo (Figura 4.18 B) com posterior aumento até a constância, como observado nos testes preliminares realizados, em que o pH no início da permeação era próximo a 2, e posteriormente igualou-se ao do efluente bruto. Este comportamento é evidenciado para as membranas M3, M4, M5, M8 e M9 e também pode ser observado quanto a remoção de carga orgânica, Figura 4.18 C. Para a condutividade tem-se comportamento esperado (Figura 4.18 A), pois

quando ocorre o decréscimo acentuado no pH, certamente há grande quantidade de íons dissolvidos fazendo com que a condutividade aumente, tendo em vista, que na troca iônica a RP libera íons H^+ .

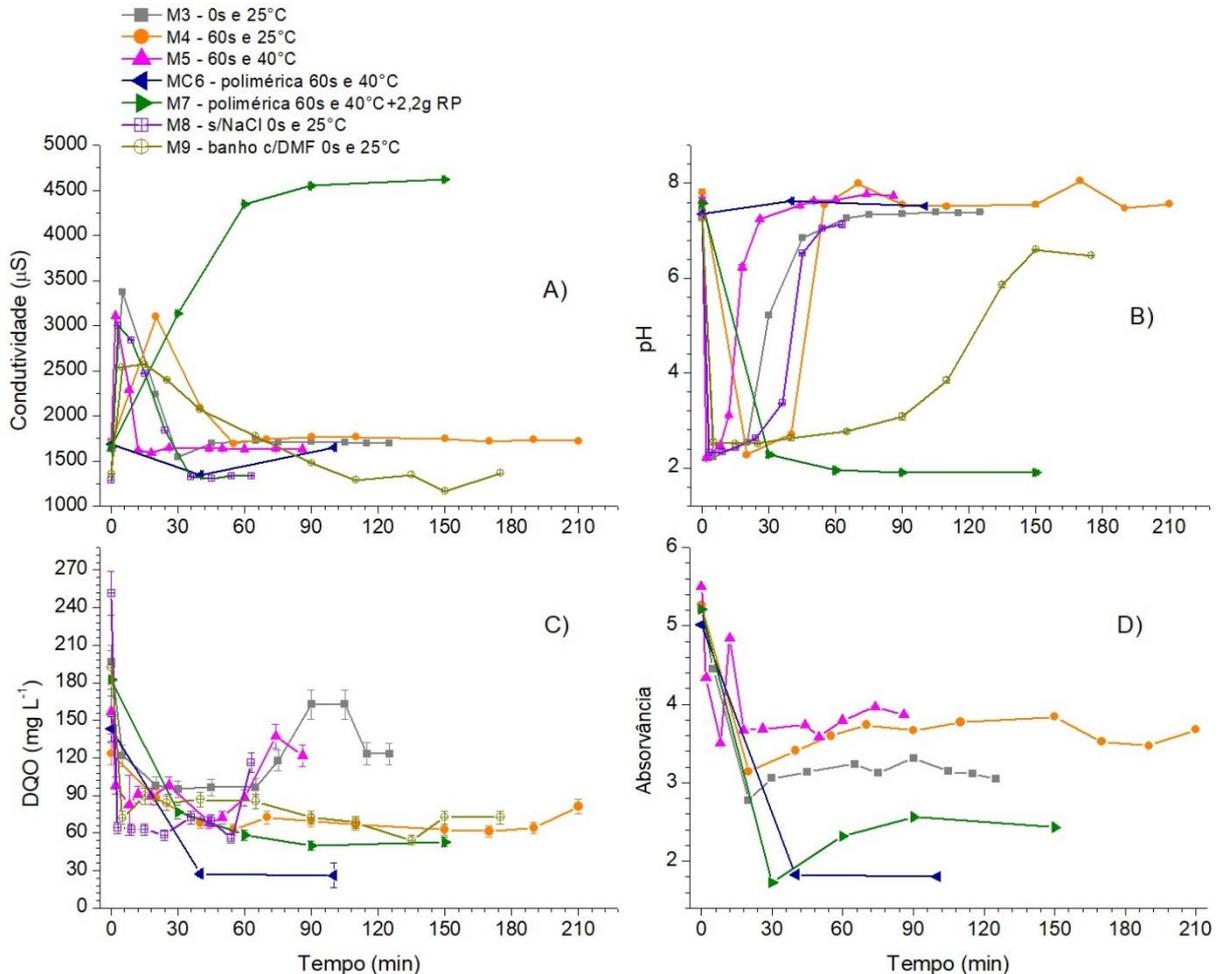


Figura 4.18. Cinética de permeação do efluente através das blendas M3 a M9 para os parâmetros: A) condutividade, B) pH, C) DQO e D) absorvância. Condições experimentais: P_{atm} , $25 \pm 3^\circ C$ e filtração *dead end*.

O permeado de MC6 não possui variação considerável de condutividade e pH (Figura 4.18 A e B), comportamento contrário a M7, que teve intenso aumento de condutividade e diminuição de pH. Esta comparação evidencia que o processo de troca iônica acidifica a solução, com liberação dos íons H^+ .

Ao avaliar o comportamento da DQO (Figura 4.18 C) observa-se que todas as blendas possuem alto potencial de remoção deste parâmetro, porém para M3, M4 e M8 ocorre a saturação da blenda fazendo com que a quantidade de carga orgânica aumente novamente após 60 min de permeação.

Por fim, avaliou-se o comportamento das blendas em relação aos íons metálicos de níquel, cobre, ferro e cromo, cujos dados se encontram na Figura 4.19.

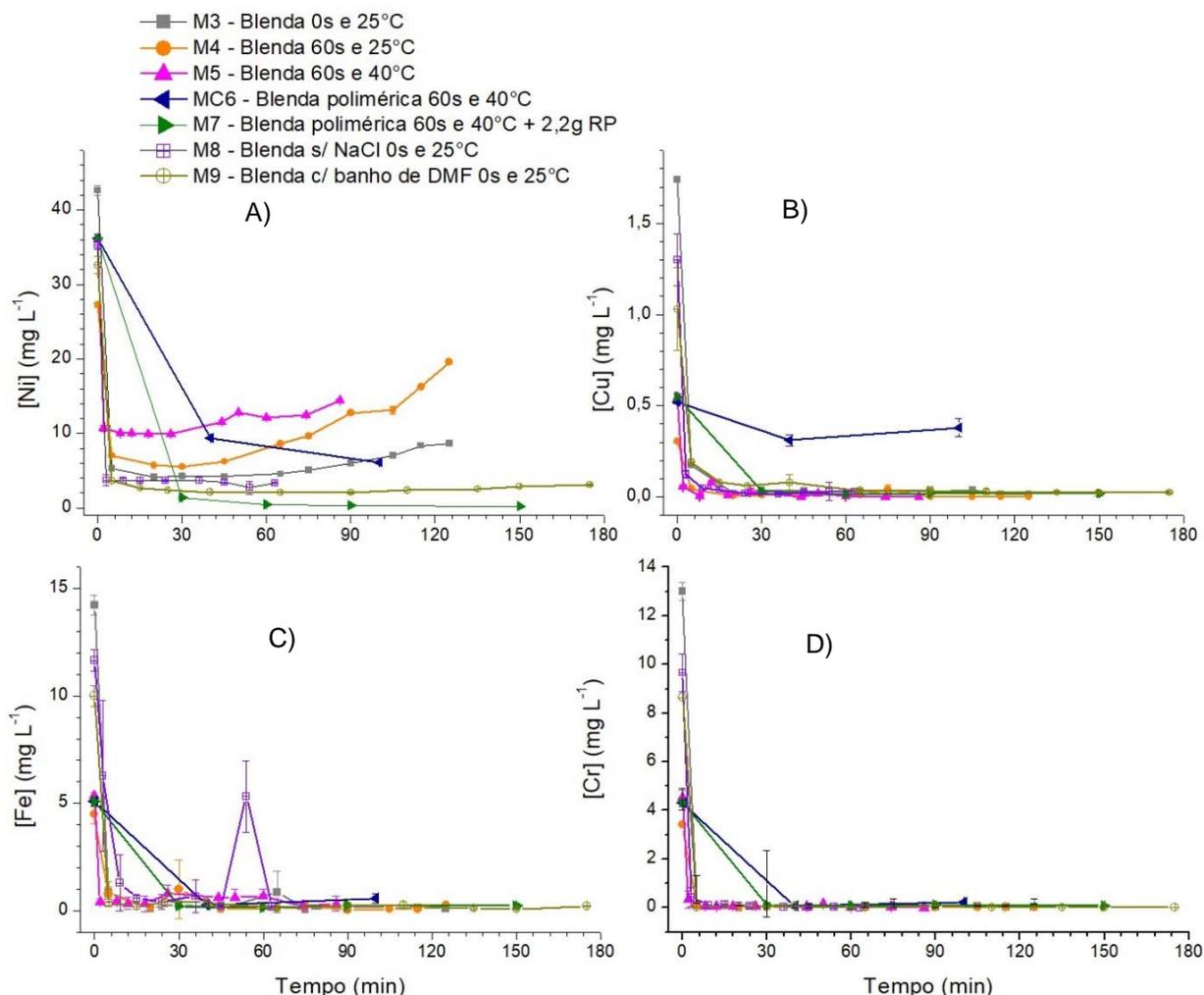


Figura 4.19. Cinética de concentração de Metais para: A) Níquel, B) Cobre, C) Ferro e D) Cromo, após a permeação pelas blendas M3 a M9. Condições experimentais: P_{atm} , e temperatura ambiente.

Observa-se na cinética dos metais que ocorre a saturação da resina em M3, M4 e M5 a partir de 45 min, pois após isso a concentração de níquel aumenta gradativamente. A rápida saturação está associada ao elevado fluxo permeado apresentado para estas blendas. Ainda é possível notar que MC6 foi eficiente na remoção de 60% da concentração inicial de níquel, e M7, M8 e M9 possuem comportamento ainda mais acentuado devido ao maior tempo que o efluente fica em contato com a resina, fato este que pode ser observado quando avaliados os fluxos permeados das blendas, Figura 4.197.

Para o cobre (Figura 4.19 B) percebe-se um comportamento diferente em relação ao permeado de MC6, em que se tem um decréscimo seguido de aumento

da concentração. Esse fato é decorrente do pequeno tamanho atômico deste elemento, que satura os poros menores rapidamente, fazendo com que o restante atravessasse a blenda. Para as demais blendas obteve-se 90 % em média de remoção deste íon.

Analisando-se a Figura 4.19 C é possível observar que todas as blendas foram eficientes na remoção de ferro do efluente galvânico, comportamento adequado quando se relaciona o tamanho da partícula, pois o átomo de ferro é maior que o de níquel e cobre, além da formação de agregados como anteriormente mencionado.

De modo geral, as blendas M3, M4 e M5 demonstraram certa perda de eficiência de RP, bem como a não formação da pele filtrante devido ao fato deste material ter sido inserido sobre o filme polimérico antes da inversão de fases. A blenda MC6 tem elevada capacidade de retenção de íons metálicos com tamanho de partícula maiores que o níquel, e quando combinada com a resina (M7), se torna eficaz inclusive na retenção de íons menores como é o caso do cobre. Em relação as membranas M8 e M9 verifica-se que estas foram capazes de remover com eficácia todos os íons metálicos presentes no efluente, estando todos os parâmetros dentro da legislação CONAMA, exceto o níquel que apresentou um valor de 3 mg L^{-1} , sendo que é exigido 2 mg L^{-1} para lançamento em rios e lagos.

Tabela 4.6. Concentrações finais dos metais para o permeado de cada blenda.

Blenda	[Ni] (mg L⁻¹)	[Cu] (mg L⁻¹)	[Fe] (mg L⁻¹)	[Cr] (mg L⁻¹)
Legislação	2	1	15	0,1
M3	8,6 ± 0,2	0,02 ± 0,01	0,10 ± 0,06	0,04 ± 0,01
M4	19,6 ± 0,2	NQ*	0,25 ± 0,1	0,02 ± 0,01
M5	14,4 ± 0,2	NQ	0,4 ± 0,3	NQ
MC6	6,1 ± 0,1	NQ	0,6 ± 0,2	0,24 ± 0,04
M7	0,25 ± 0,03	0,02 ± 0,01	0,22 ± 0,12	0,08 ± 0,03
M8	3,4 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,18 ± 0,06	NQ
M9	3,1 ± 0,1	0,02 ± 0,02	0,21 ± 0,05	NQ

NQ* - Não quantificado.

Além disso, comparando-se as concentrações do permeado com fluxo estável (Tabela 4.6), último ponto, tem-se que todas as blendas foram eficientes na

remoção de cobre e ferro, enquanto que para o cromo, apenas MC6 (sem RP) não obteve resultado satisfatório.

As membranas eficazes na remoção de níquel foram as M7, M8 e M9, indicando então, que além da quantidade adequada de RP sobre a superfície polimérica, faz-se necessária a diminuição do tamanho dos poros, como o caso de M8 e M9. O tempo de contato entre o efluente e a RP é um fator importantíssimo para a ocorrência da troca iônica, fato este comprovado a partir do fluxo permeado de cada uma das blendas.

Portanto, com a realização deste estudo, foi possível produzir membranas com características adsorptivas que demonstraram eficiência no tratamento do efluente galvânico de niquelagem. As blendas M7, M8 e M9 forneceram um permeado com baixo nível de metais, podendo assim serem aplicadas industrialmente em escalas maiores no tratamento de efluentes contendo metais, mantendo os princípios da sustentabilidade do meio ambiente.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados mostraram que as membranas preparadas com a mistura de polímeros (PES e PSU) e com a resina catiônica apresentaram resultados satisfatórios quanto a remoção dos íons metálicos, Ni, Fe, Cu e Cr, bem como da carga orgânica contidos no efluente galvânico de niquelagem.

Os testes preliminares mostraram que a inserção da resina catiônica sobre as blendas acarretou a diminuição da espessura da pele filtrante, com abertura do tamanho dos poros da subcamada, elevando o percentual de absorção de água e porosidade, com diminuição do ângulo de contato e pequeno decréscimo na estabilidade térmica. Além disso favoreceu a adsorção de cátions devido ao pH_{pcz} ser igual a 2,2.

Em relação aos testes de permeabilidade, o fluxo permeado estável com água destilada foi favorecido nas membranas contendo RP, e apresentaram melhores percentuais de remoção de íons metálicos, Ni (65%), Fe (21%), Cu (40%) e Cr (90%) quando comparada a membrana controle, estando o ferro e o cobre dentro da legislação do CONAMA. Por fim, a característica hidrofílica das membranas de troca iônica auxiliou na sua limpeza, entretanto manteve um elevado grau de *fouling*.

Os testes de adsorção com a RP e a solução de Níquel mostraram, pela isoterma de Sips, a necessidade da deposição de 2,2 g de RP sobre a superfície da membrana para que fosse atingido o limite máximo exigido pela legislação.

O aumento da quantidade de resina de 0,25 para 2,5% promoveram blendas com maior absorção de água e porosidade, sendo a característica hidrofílica mantida. Além de maiores valores de fluxo permeado, tanto com água destilada como com efluente, bem como redução de 10% do índice de *fouling*, possivelmente devido ao aumento do tamanho dos poros. Desta forma, além da capacidade de remoção dos íons de ferro e cobre alcançada pela blenda M1, também se pode através das membranas M3, M4 e M5, atingir os limites da legislação para o íon cromo. Entretanto, o níquel, com concentração inicial de 35 mg L^{-1} , continua

estando fora da legislação (2 mg L^{-1}), com uma concentração média de 10 mg L^{-1} para o permeado destas membranas.

Os estudos realizados com a membrana M7 demonstraram que parte da resina depositada dentro da pele da membrana (M3, M4, M5, M8 e M9) é inutilizada devido sua diminuição de troca iônica. Possivelmente devido a este fato, as membranas de troca iônica não obtiveram, principalmente em relação ao níquel, a remoção desejada.

As variações na composição e no banho de inversão de fases, realizadas nas membranas M8 e M9, promoveram diminuição, em relação a M3, do percentual de absorção de água e porosidade, conferindo-lhes característica hidrofóbica, com menores fluxos permeados (em média $3000 \text{ kg h}^{-1}\text{m}^{-2}$). Assim, além dos íons ferro, cobre e cromo alcançarem concentrações menores que as exigidas pela legislação vigente, ainda foi possível reduzir a concentração de Níquel a 3 mg L^{-1} , a partir da permeação do efluente por estas blendas.

Como sugestões para trabalhos futuros poderia ser realizada uma maior quantidade de estudos variando as condições experimentais, tais como o tempo de evaporação do solvente e a temperatura do banho de imersão, envolvendo as composições das membranas M8 e M9.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W., GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6ª Ed. New York: John Wiley e Sons, p. 808, 1997.

ADHOUM, N., MONSER, L., BELLAKHAL, N., BELGAIED, J.-E. **Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr (VI) by electrocoagulation**. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 207–213, 2004.

AGRAWAL, P. **Influência do tipo de polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de poliamida 6/ polietileno**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

AHMAD A. L., ABDULKARIM A. A., OOI, B. S., ISMAIL, S. **Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement**. *Chem Eng J.*, vol. 223, p. 246–67, 2013.

AKBAL, F., CAMCI, S. **Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation**. *Desalination*, vol. 269, 214-222, 2011.

AL-DEGS, Y. S., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent**. *Water Research*, v. 34, p. 927-935, 2000.

ALMEIDA, M. A. F. e BOAVENTURA, R. A. R. **Chromium precipitation from tanning spent liquous using industrial alkaline residues: A comparative study**. *Waste Management*, v. 14, p. 201-209, 1997.

ALRESHEEDI, M. T., BARBEAU, B., BASU, O. D. **Comparisons of NOM Fouling and Cleaning of Ceramic and Polymeric Membranes during Water Treatment**. *Separation and Purification Technology*, 2018.

AMADO, F. D. R. **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para o uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais**. Tese de Doutorado, Porto Alegre, 2006.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

ARROYO, M.G., PÉREZ-HERRANZ, V., MONTANÉS, M.T., GARCÍA-ANTÓN, J., GUINÓN, J. L. **Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor**. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, 1127–1133, 2009.

AZIZULLAH, A., KHATTAK, M. N. K., RICHTER, P., HÄDER, D. R. **Water pollution in Pakistan and its impact on public health – A review**. *Environment International*, v. 37, p. 479-497, 2011.

BALANNEC, B., VOURCH, M., RABILLER-BAUDRY, M., CHAUFER, B. **Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration.** *Separation and Purification Technology*, 42, 195-200, 2005.

BALDASSO, C., BARROS, T.C. & TESSARO, I. C. **Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration.** *Desalination*, Amsterdam, 278, 381-386, 2011.

BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** *Arabian Journal of chemistry*, vol. 4, 361-377, 2010.

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A., TAVARES, C. R. G., SCHNEIDER, R. M., SUSZEK, M., SOUSA-AGUIAR, E. F. **Removal of Cr (III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX.** *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004.

BASHA, M. R., MURALI, M., SIDDIQI, H. K., GHOSAL, K., SIDDIQI, O. K., LASHUEL, Y.-W., GE, D. K., ZAWIA LAHIRI, N. H. **Lead (Pb) exposure and its effect on APP proteolysis and A-beta aggregation.** *FASEB J.*, v. 19, p. 2083–2084, 2005.

BASSETI, F. DE. J. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas.** Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.

BASSETI, F. J., PERES, L., PETRUS, J. C. C. **Desenvolvimento de membranas assimétricas microporosas e aplicação no soro de queijo.** Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável, Santa Catarina, 2004.

BLAIS, J. F., DUFRESNE, S., MERCIER, G. **État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels.** *Revue des Sciences de l'eau*. Eau, vol. 12, no. 4, 689–713, 1999.

BODZEK, M., KORUS, I., LOSKA, K. **Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for removal of metal ions from galvanic wastewater.** *Desalination*, vol. 121, 117-121, 1999.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, Dissertação Mestrado, 2006.

BOUSSU, K., VAN DER BRUGGEN, B., VOLODIN, A., SNAUWAERT, J., VAN HAESDONCK, C., VANDECASTEELE, C. **Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM.** *Journal of Colloid and Interface Science* 286, 632–638, 2005.

BRANZINHA, C. e CRESPO, J. G. **Membrane processing: Natural antioxidants from winemaking by-products.** *Filtration & Separation*, 47, 2, 32-35, 2010.

BRAZ, C., ALVES, R., HESSEL, R. **Águas Brasil - Informativo da Agência Nacional de Águas**. Brasília - DF, Editora Renascer, n. 18, 2010.

BROWN, C. M., LUND, J. R., CAI, X., REED, P. M., ZAGONA, E. A., OSTFELD, A., HALL, J., CHARACKLIS, G. W., YU, W., BREKKE, L. **The future of water resources systems analysis: Toward a scientific framework for sustainable water management**. *Water Resources Research*, vol. 51, 6110–6124, 2015.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TAYLOR, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, p. 309-319, 1938.

CAMPELO, N. M. e MACHADO, F. **Reciclagem de Poli(estireno-divinilbenzeno) via Processo de Polimerização em Massa-Suspensão**. *Polímeros*, v. 23, n. 2, p. 212-222, 2013.

CASTILHOS JUNIOR, A. B., LANGE, L. C., COSTA, R. H. R., MÁXIMO, V. A., RODRIGUES, M. C., ALVES, J. F. **Principais processos físico-químicos utilizados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Florianópolis, ABES, Projeto PROSAB. 494 p, 2006.

CHEN, Y., HO, W. S. W. **High-molecular-weight polyvinylamine/piperazine glycinate membranes for CO₂ capture from flue gas**. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 376–384, 2016.

CHENG, H. **Cu(II) removal from lithium bromide refrigerant by chemical precipitation and electrocoagulation**. *Separation and Purification Technology*, vol. 52, 191–195, 2006.

CHERUBINI, C. C. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso na separação de gases**. Dissertação Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville, Santa Catarina, 2012.

CHERYAN, M. (Ed.) *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. Lancaster: Technomic Publ., 1998. 526 p.

CHOLANIANS, A. B., PHAN, A. V., DITZEL, E. J., CAMENISCH, T. D., LAU, S. S., MONKS, T. J. **Arsenic induces accumulation of α -synuclein: Implications for synucleinopathies and neurodegeneration**. *Toxicol. Sci.*, v. 153, p. 271–281.

COATS, A. W. E REDFEN, J. P. **Kinetic parameters from thermogravimetric data. II**. *J. of Polym. Sc. Part B: Polymer Letters*, 3(11), p.917–920, 2003.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP. Editora da UNICAMP, p. 452, 2006.

CONAMA. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357**. 2005.

CONAMA. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430**. 2011.

CRINI, G., MORIN-CRINI, N., FATIN-ROUGE, N., DÉON, S., FIEVET, P. **Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan.** *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, S3826-S3839, 2014.

DABROWSKI, A. **Adsorption: from theory to practice.** *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAVIDSON, J. **Removal of nickel(ii) from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration.** Worcester polytechnic institute. Shanghai Jiao Tong University, 2010.

DEOLIN, M. H. S., FAGNANI, H. M. C. ARROYO, P. A. BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes.** Encontro Internacional de Produção Científica, UNICESUMAR, Maringá-PR, 2013.

DING, C., YIN, J., DENG, B. **Effects of Polysulfone (PSf) Support Layer on the Performance of Thin-Film Composite (TFC) Membranes.** *J Chem Proc Eng. Vol 1*: 102, 2014.

DORES, E. F. G. C., CARBO, L., RIBEIRO, M. L., FREIRE, E. M. DE L. **Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste region, Mato Grosso, Brazil.** *Journal of Chromatographic Science*, v. 46, p. 585 - 590, 2008.

DU TOIT, E. L. **The rate inhibiting effect of water as a product on reactions catalysed by cation exchange resins: Formation of mesityl oxide from acetone as a case study.** University of Pretoria, Dissertação (Mestrado), 2003.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial Water Pollution Control.** 2^a Ed. McGraw-Hill, Singapore, 1989.

ELZBIECIAK, M., KOLASINSKA, M. & WARSZYNSKI, P. **Characteristic of Polyelectrolyte Multilayers: the Effect of Polyion Charge on Thickness and Wetting Properties.** *Colloids Surf. A*, 321, 258-261, 2008.

EREN, E., SARIHAN, A., EREN, B., GUMUS, H., KOCAK, F. O. **Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier.** *Journal of Membrane Science* 475, 1-8, 2015.

ERNEST Jr., M. V., WHITLEY, R. D., MA, Z., WANG, N. H. L. **Effects of mass action equilibria in fixed bed multicomponent ion exchange dynamics.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 1, p. 212-226, 1997.

FARINA, M., AVILA, D. S., DA ROCHA, J. B. T., ASCHNER, M. **Metals, oxidative stress and neurodegeneration: A focus on iron, manganese and Mercury.** *Neurochem. Int.*, v. 62, p. 575–594, 2013.

FATHYZ, M., MOGHNY, T. A., ALLAH, A. E. A., EL-BELLIHI, A-H. A-A. **Preparation of cation-Exchange Resin from Styrene-Divinylbenzene Copolymer Obtained by suspension Polymerization Method.** *Social Studies*, v. 60, p. 16095-16097, 2013.

FIorentin-Ferrari, L. D. **Remoção de corante de efluentes da Indústria têxtil utilizando processos com Membranas e adsorção em bagaço de Laranja.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, UTFPR, Maringá, 2009.

FLORIDO, P. e SANTIAGO, V. M. **Tratamento do Efluente da ETDI da REGAP por Ultrafiltração Visando Reuso - Estado da Arte.** Relatório Técnico RT BIO 38/01, CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Rio de Janeiro - RJ, 2001.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, 173 p., 2011.

FREUNDLICH, H. **Over the adsorption in solution (Über Die Adsorption In Lösungen).** *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, p. 385-470, 1906.

FUNGARO, D. A. BORRELY, S. I. **Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico.** *Revista Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

GATES, B. C. **Catalytic Chemistry.** John Wiley & Sons, Inc., 1992.

GEISE, G. M., CASSADY, H. J., PAUL, D. R., LOGANB, B. E., HICKNER, M. A. **Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 21673—21681, 2014.

GITIS, V., ROTHENBERG, G. **Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications,** Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2016

GOSWAMI, R. GOGOI, M., BORAH, H. J., INGOLE, P. G., HAZARIKA, S. **Biogenic synthesized Pd-nanoparticle incorporated antifouling polymeric membrane for removal of crystal violet dye.** *Engineering*, v. 6, no. 5, p. 6139-6146, 2018.

HABASHI, F. **A textbook of Hidrometallurgy.** Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec, Canadá, p. 375-405, 1993.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membrana.** Escola Piloto de Engenharia Química (COPPE), E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HAFEEZ, S., FAN, X., HUSSAIN, A., MARTÍN, C. F. **CO₂ adsorption using TiO₂ composite polymeric membranes: A kinetic study.** *Journal of environmental sciences*, v. 35, p. 163 – 171, 2015.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems.** Springer science + Business Media Dordrecht, 1995.

HASHINO, M., HIRAMI, K., KATAGIRI, M., KUBOTA, T. **Effects of three natural organic matter types on cellulose acetate butyrate microfiltration membrane fouling.** *Journal of Membrane Science* 379, 233-238, 2011.

HASSANVAND, A., WEI, K., TALEBI, S., CHEN, G. Q., KENTISH, S. E. **The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation.** *Membranes*, v. 7, p. 1 – 54, 2017.

HELFFERICH, F. G. **Ion Exchange.** New York. McGraw-Hill, p. 624, 1962.

HO, Y. S., MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, p. 183-191.

HO, Y. S., MCKAY, G. **Pseudo-second-order model for sorption process.** *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, 451-465, 1999.

HSU, T-C. **Experimental assessment of adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by oyster shell powder.** *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1-3, 995–1000, 2009.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. **Parâmetros de Lançamentos de Efluentes Líquidos.**

KABDASLI, I., SAFAK, A., TÜNAY, O. **Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for Young landfill leachate.** *Waste Management*, 2008.

KATSOUFIDOU, K. S., SIOUTOPOULOS, D. C., YIANTSIOS, S. G., KARABELAS, A. J. **UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanisms and reversibility.** *Desalination* 264, 220-227, 2010.

KHRAISHEH, M. A. M., AL-DEGS, Y. S., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N. **Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1651 – 1657, 2002.

KHULBE, K. C. & MATSUURA, T. **Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques.** *Appl Water Sci*, p. 8 – 19, 2018.

KLAYSOM, C., LADEWIG, B. P., LU, G. Q. M., WANG, L. **Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes.** *Journal of Membrane Science* 368, p. 48–53, 2011.

KOCHERGINSKY, N. M., YANG, Q., SEELAM, L. **Recent advances in supported liquid membrane technology.** *Separation e Purification Technology*, 53, 171-177, 2007.

KOEHLER, A., ULBRICHT, M., BELFORT, G. **Intermolecular Forces between Proteins and Polymer Films with Relevance to Filtration Jeffrey.** *Langmuir*, v.13, p. 4162-4171, 1997.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., BABEL, S. **Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals.** *Science of the Total Environment*, vol. 366, 409–426, 2005.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., BABEL, S. **Physicochemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, 83–98, 2006.

KURNIAWAN, T. A., LO, W., CHAN, G. Y. S. **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials*, no. 28, 80-100, 2006-1.

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,** *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, vol. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEFF, E. **Saber ambiental: sustentabilidade, racionalidade, complexidade, poder;** tradução de Lúcia Mathilde Endlich Orth - Petrópolis: Vozes, 2001.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica para separação de água/óleo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

LENZI, E., ALMEIDA, V. C., FAVERO, L. O. B., BECKER, F. J. **Detalhes da utilização do íon hidróxido, HO⁻, no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco.** *Acta Scientiarum Technology*, v. 33, p. 313-322, 2011.

LESAGE, N., SPERANDIO, M., CABASSUD, C. **Study of a Hybrid Process: Adsorption on Activated Carbon/Membrane Bioreactor for The Treatment of an Industrial Wastewater.** *Chemical Engineering and Processing*, vol. 47, 303-307, 2008.

LEUNG, W. C., WONG, M. F., CHUA, H., LO, W., LEUNG, C. K. **Removal and recovery of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater.** *Water Science Technology*, Vol. 41, No. 12, 233–240, 2000.

LI, S., CUI, Z., ZHANG, L., HE, B., LI, J. **The effect of sulfonated polysulfone on the compatibility and structure of polyethersulfonebased blend membranes.** *Journal of Membrane Science*, 2016.

LIMA-MODEL, A. N., FLECK, L., VASCONCELOS, H. L., GOMES, B. M. **Cinética da adsorção de chumbo em casca de castanha-do-brasil (*bertholletia excelsa*) em solução aquosa.** IV Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais, Rio de Janeiro, 2015.

LINS, C. M. M. **Avaliação da Zeólita Natural para Aplicação em Barreiras Reativas Permeáveis no Tratamento do Lixiviado do Aterro da Muribeca/PE.** Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, p. 132, 2008.

LU, D., ZOU, H., GUAN, R., DAI, H., LU, L. **Sulfonation of polyethersulfone by chlorosulfonic acid.** *Polymer Bulletin* 54, p. 21–28, 2005.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e Análise térmica.** e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

MARIN, P. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2.** Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Dissertação de Mestrado, p. 92, 2013.

MARIN, P., BERGAMASCO, R., MÓDENES, A. N., PARAISO, P. R., HAMOUDI, S. **Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Functionalized with MnFe₂O₄ and Supported on Activated Carbon for Glyphosate Adsorption in Fixed Bed Column.** *Process Safety and Environment Protection*.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook.** Oxford University Press, 1999.

MARTÍNEZ, F., LÓPEZ-MUÑOZ, M. J., AGUADO, J., MELERO, J. A., ARSUAGA, J., SOTTO, A., MOLINA, R., SEGURA, Y., PARIENTE, M. I., REVILLA, A., CERRO, L., CARENAS, G. **Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants.** *Water research*, v. 47, p. 5647-5658, 2013.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 89 p., 2009.

MÉNDEZ, M. L., ROMERO, A. I., RAJAL, V. B., CASTRO, E. F., CALVO, J. I., PALACIO, L., HERMÁNDEZ, A. **Properties of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Modified With Polyethylene Glycols.** *Polymer engineering and science*, p. 1211-1221, 2014.

MENESES, T. S. **Fauna, pesca e contaminação por metais pesados em pescado no litoral de Sergipe.** Dissertação de Mestrado em Saúde e Ambiente – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.

METCALF E EDDY. **Waste engineering: Treatment and reuse.** 4ª ed. Boston: McGraw-Hill. 1819 p, 2003.

MEUNIER, N., DROGUI, P., MONTANÉ, C., HAUSLER, R., MERCIER, G., BLAIS, J.-F. **Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate.** *Journal of Hazardous Materials*, B137, 581–590, 2006.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518. Legislação e saúde, Editora MS, 2005.

MÓDENES, A. N., PIETROBELLI, J. M. T. A., QUIÑONES, F. R. E., SUZAKI, P. Y. R., ALFLEN, V. L., KLEN, M. R. S. F. **Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa*.** *Eng. Sanit. Ambient.* v. 14, no. 4, 2009.

MOLINARI, R., ARGURIO, P., POERIO, T. **Ultrafiltration of Polymer-Metal Complexes for Metal Ion Removal from Wastewaters.** *Macromolecular Symposia*, vol. 235, 206-214, 2006.

MOMENI, S. M., PAKIZEH, M. **Preparation, characterization and gas permeation study of PSF/MgO nanocomposite membrane.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n.3, p. 589-597, 2013.

MONTGOMERY, E. B. **Heavy metals and the etiology of Parkinson's disease and other movement disorders.** *Toxicology*, v. 97, p. 3–9, 1995.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 207 p, 2005.

NADOUR, M., BOUKRAA, F., OURADI, A., BENABOURA, A. **Effects of Methylcellulose on the Properties and Morphology of Polysulfone Membranes Prepared by Phase Inversion.** *Materials Research*. 20, p. 339-348, 2017.

NASCIMENTO, J. F. **Avaliação de membranas de osmose inversa no tratamento de águas de purga de torres de refrigeração de indústria petrolífera com finalidade de reuso.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro – RJ, 115 p., 2004.

NASROLLAHI, N., VATANPOUR, V., ABER, S., MAHMOOD, N. M. **Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties.** *Separation and Purification Technology*, 2017.

OLIVEIRA, M. M. **Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} em vermiculita e suas caracterizações.** Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Dissertação Mestrado, p. 109, 2008.

OURADI, A., NGUYEN, Q. T., BENABOURA, A. **Polysulfone–AN69 blend membranes and its surface modification by polyelectrolyte-layer deposit—Preparation and characterization.** *Journal of Membrane Science* 454, 20–35, 2014.

OZAWA, T. **Kinetics of non-isothermal crystallization.** *Polymer* 12(3), p.150–158, 1971.

PATOCKA, J., JELEN, P. **Calcium Chelation and other Pretreatments for Flux Improvement in Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey.** *Journal of Food Science*, v. 52, n. 5, p. 241-244, 1987.

PERSSON, K. M., GEKAS, V., TRAGARGH, G. **Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability.** *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 155-162, 1995.

POLETTI, P., DUARTE, J., LUNKES, M. S., SANTOS, V., ZENI, M. **Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes.** *Polímeros*, v. 22, n. 3, p. 273-277, 2012.

PRADO, J. N., LOPES, J. R., CARVALHO, E. T. **Poluição da Água por Óleo Vegetal Saturado no Município de Jaciara-MT.** *Rev. Cienc. Exatas Technol.*, v. 9, no. 9, p. 31 - 36, 2014.

PULIDO, B., CHISCA, S., NUNES, S. P. **Solvent and thermal resistant ultrafiltration membranes from alkynefunctionalized high-performance polymers.** *Journal of Membrane Science* 564, 361–371, 2018.

PUROLITE. Supergel™ SGC650H. Disponível em: <<https://www.purolite.com/product/pt/sgc650h>>. Acesso em: 06 de Junho de 2018.

QIU, H., Lv, L., Pan, B-C., Zhang, Q-J., Zhang, W-M., Zhang, Q-X. **Critical review in adsorption kinetic models.** *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, v. 10, no. 5, p. 716–724, 2009.

REMY, M., MAREL, P., ZWIJNENBURG, A., et al. **Low Dose Powdered Activated Carbon Addition at High Sludge.** *Water Research*, v.43, pp. 345-350, 2009.

REN, C., GUO, P., LI, M., LI, R. **An innovative method for water resources carrying capacity research - Metabolic theory of regional water resources.** *Journal of Environmental Management*, vol. 167, 139-146, 2016.

RENGARAJ, S., YEON, K., MOON, S. **Removal of Chromium from water and wastewater by ion exchange resins.** *Journal of Hazardous Materials* B87, p.273-287, 2001.

RIANI, J. C. **Utilização de Resinas de Troca-iônica em efluentes de Galvanoplastia.** São Paulo, Tese de Doutorado, 2008.

RIBEIRO, R. M. **Preparo e utilização de membranas poliméricas assimétricas para produção de águas potáveis.** Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2005.

RIBEIRO, R. M. **Preparo e utilização de membranas poliméricas assimétricas para produção de águas potáveis.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá - PR, 2005.

RICARDO, B. **Água o Risco da Escassez.** Almanaque Brasil Socioambiental, Livraria Arte &Letra, Curitiba, 2005.

ROEHRS, I. C. **Preparação e caracterização da morfologia de membranas poliméricas.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** USA, John Wiley & Sons, 1984.

RYGAARD, C. **Consumo Excessivo, Poluição e Crescimento Demográfico na Terra Ameaçam Esgotar as Reservas de Água Doce do Planeta.** Informativo Bimestral do Instituto Ecológico Aqualung, no. 50, 2003.

SANCEY, B., CHARLES, J., TRUNFIO, G., BADOT, P. M., JACQUOT, M., HUTINET, X., GAVOILLE, S., CRINI, G. **Effects of additional sorption treatment**

of industrial water discharge by cross-linked starch. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, 1749–1756, 2011.

SATTERFIELD, C. N. **Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis.** *M.I.T. PRESS*, Massachusetts, p. 1 – 267, 1970.

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica.** Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Dissertação Mestrado, 2016.

SCHARIO, M. **Troubleshooting decorative nickel plating solutions (Part II of III installments).** *Metal Finishing*, vol. 105, 41-44, 2007.

SEMERJIAN, L. e AYOUB, G. **High pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment.** *Advances in Environmental Research*, vol. 7, no. 2, 389-403, 2003.

SHALYGIN, M. G., ABRAMOV, S. M., NETRUSOV, A. I., TEPLYAKOV, V. V. **Membrane recovery of hydrogen from gaseous mixtures of biogenic and technogenic origin.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, no. 8, p. 3438–3451, 2015.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

SIPS, R. **Combined form of Langmuir and Freundlich equations.** *Journal of Chemical Physics*, vol. 16, p. 490-495, 1948.

SIVAKUMAR, M., MOHAN, D., RANGARAJAN, R. **Studies on cellulose acetate polysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration,** *J. Membr. Sci.* 268, 208–219, 2006.

SOUZA, E. E., VALE, R. S., VIEIRA, J. G., RIBEIRO, S. D., FILHO, G. R., MARQUES, F. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., BARUD, H. S. **Preparação e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais para aplicação em processos de separação.** *Química Nova*, v. 38, No. 2, p. 202-208, 2015.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química.** Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 1999.

SOUZA, J. V. T. M., MASSOCATTO, C. L., DINIZ, K. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J., DRAGUNSKI, D. C. **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados.** *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, v. 33, no. 1, p. 03-16, 2012.

SOUZA, R. S. **Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX).** Universidade Estadual de Campinas, Tese Doutorado, 2013.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**, Oxford University Press: New York, 1989.

SUSUKI, F. F. M., PARAÍSO, P. R., ALMEIDA, P. H. S., ITO, A., BERGAMASCO, R. **Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas**. *ENGEVISTA*, V. 18, n. 1, p. 142-157, 2016.

SWAMINATHAN, E., NAGAPPAN, S., RAJANGAM, P., DHARMALINGAM, S. **Separation of Ni²⁺, Cu²⁺ and Cr⁶⁺ Metal Ions from Water by Complexation MicroFiltration Technique Using Synthetic Polymer Membranes**. *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, vol. 2, 47-54, 2013.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. **Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**. *Química Nova*, vol. 24, no. 6, 808-818, 2001.

TEMPKIN, M. I., PYZHEV, V. **Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst**. *Acta Phys. Chim. USSR* 12, p. 327–356, 1940.

TENÓRIO, J. A. S., ESPINOSA, D. C. R. **Treatment of Chromium plating process effluents with Ion-Exchange Resins**. *Waste Management*, vol. 21, p. 637-642, 2001.

TESCAN. **MEV**. Disponível em: <<https://www.tescan.com/br/technology/sem>>. Acesso em: 20 de Julho de 2018.

THOMAS, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. *Química Nova*, vol. 27, no. 3, 441-446, 2004.

VIEIRA, Rodrigo S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Tese Doutorado, p. 152, 2008.

VÖRÖSMARTY, C. J., PAHL-WOSTL, C., BUNN, S. E., LAW FORD, R. **Global water, the anthropocene and the transformation of a science**. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, vol. 5, 539–550, 2013.

WANG, S., BOYJOO, Y., CHOUEIB, A., ZHU, Z. H. **Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud**. *Water Research*, v. 39, p. 129-138, 2005.

WEBER, W. J., MORRIS J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* v. 89, p. 31–59, 1963.

WHEATON, R. M., LEFEVRE, L. J. **Fundamentals of ion exchange**. Trademark Dow chemical company. 2000.

XIULI, Y., HONGBIN, C., XIU, W., YONGXIN, Y.. **Morphology and properties of hollow-fiber membrane made by PAN mixing with small amount of PVDF.** *J. Membr. Sci.* 146, 179–184, 1998.

YANG, X., LIU, H., ZHAO, Y., LIU, L. **Preparation and Characterization of Polysulfone Membrane Incorporating Cellulose Nanocrystals Extracted from Corn Husks.** *Fibers and Polymers*, v.17, No.11, 1820-1828, 2016.

YOUNG, T. H., HUANG, J. H. & CHUANG, W. Y. **Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process.** *European Polymer Journal*, 38, 1, 63-72, 2002.

YUAN, Y. e LEE, T. R. **Contact angle and wetting properties.** *Surface science techniques*, p. 3-34, 2013.

ZHANG, Z., ZHANG, Z., MENENDEZ, Y. J. A., NIU, H.; PENG, J., ZHANG, L., GUO S. **Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a lowcost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis.** *Applied Surface Science*. 256, 2569–2576, 2010.

ZHAO, W., HE, C., NIE, C., SUN, S., ZHAO, C. **Synthesis and Characterization of Ultrahigh Ion-Exchange Capacity Polymeric Membranes.** *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 55, no. 36, p. 9667-9675, 2016