

**Universidade Feevale**  
**Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais**  
**e Processos Industriais**

**CARLA DENIZE VENZKE**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS HÍBRIDOS AO**  
**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA**  
**PETROQUÍMICA: OSMOSE INVERSA E**  
**ELETRODIÁLISE REVERSA**

**Novo Hamburgo**  
**2016**

**Universidade Feevale**  
**Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais**  
**e Processos Industriais**

**CARLA DENIZE VENZKE**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS HÍBRIDOS AO**  
**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA**  
**PETROQUÍMICA: OSMOSE INVERSA E**  
**ELETRODIÁLISE REVERSA**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

**Orientador:** Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

**Novo Hamburgo**

**2016**

## DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Venzke, Carla Denize.

Aplicação de processos híbridos ao tratamento de efluentes da indústria petroquímica : osmose inversa e eletrodialise reversa / Carla Denize Venzke. – 2016.

109 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2016.

Inclui bibliografia.

"Professor Orientador: Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues".

1. Indústria petroquímica - Efluentes. 2. Eletrodialise reversa. 3. Osmose inversa. 4. Água - Reuso. 5. Processo híbrido. I. Título.

CDU 628.54

Bibliotecária responsável: Sabrina Leal Araujo – CRB 10/1507

**Universidade Feevale**  
**Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais**  
**e Processos Industriais**

**CARLA DENIZE VENZKE**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS HÍBRIDOS AO**  
**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA**  
**PETROQUÍMICA: OSMOSE INVERSA E**  
**ELETRODIÁLISE REVERSA**

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 31 de março de 2016, conferindo à autora o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

**Componentes da Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues  
(orientador)  
Universidade Feevale

Prof. Dr. Fabrício Celso  
Universidade Feevale

Prof. Dr. Alexandre Giacobbo  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Christa Korzenowski  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu amado esposo, Matheus Zmijevski Custódio, que sempre esteve ao meu lado, dando o amor, a força e a motivação necessária para que esse trabalho chegasse à sua conclusão.

À minha amada filhinha, Antonella, que soube entender os momentos que precisei me ausentar para o término deste trabalho.

Agradeço, especialmente, ao meu orientador o Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelas oportunidades oferecidas, confiança, amizade, paciência, apoio e orientação nestes dois anos de estudos.

Ao Dr. Alexandre Giacobbo, por toda a colaboração prestada, graças à sua experiência científica e prática, muito me auxiliou nas últimas etapas do meu trabalho.

Aos familiares que, mesmo à distância, torceram pelo sucesso de meu trabalho. Em especial, às minhas irmãs Mara e Dóris e aos meus queridos pais, Arneu e Luci. Além deles, também agradeço aos meus sogros, o Senhor Abel Custódio e a Senhora Sibila, que muito me apoiaram em todas as fases do mestrado.

Às alunas bolsistas de iniciação científica, em especial, a minha bolsista e amiga Júlia Striving, que me ajudou na realização de todos os experimentos.

Agradeço também à Luciana Bacher, minha grande amiga e companheira de congressos, que muito me alegrou em todos os momentos dessa jornada, com as suas risadas e sempre com o seu bom humor.

Agradeço também ao Comitê de Fomento Industrial do Polo Petroquímico de Triunfo-RS (COFIP-RS) pelo auxílio da bolsa.

A Deus, por guiar-me sempre.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

A constante escassez da água tem sido motivo de preocupação para todos, inclusive para grande parte das empresas. Por isso, o setor industrial vem buscando tecnologias que possibilitem o reuso do efluente tratado no processo produtivo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é estudar o processo híbrido de Eletrodialise Reversa (EDR) e Osmose Inversa (OI) aplicado ao tratamento de efluentes da indústria petroquímica. A água industrial avaliada proveio de um complexo petroquímico no sul do Brasil, que, antes de ser tratada pelos processos híbridos de EDR e OI, foi submetida a um pré-tratamento com filtros de areia e de carvão ativado. Nos ensaios realizados no processo híbrido EDR-OI, o diluído da EDR passou a ser tratado na OI, ao passo que, no processo híbrido OI-EDR, o rejeito da OI passou a ser tratado na EDR. Os experimentos com a EDR foram realizados em um equipamento piloto fabricado pela Hidrodex, modelo EDR 2.0 – 300 1E 1s 2e, com 300 membranas íons-seletivas, sendo a área de cada membrana 0,096 m<sup>2</sup>. Já na OI, os experimentos foram efetuados em um equipamento piloto fabricado pela Pam, composto por um módulo de membrana espiral, com uma área de membrana equivalente a 7,2 m<sup>2</sup>. Quanto aos resultados do sistema híbrido EDR-OI, obteve-se uma extração acima de 95% para a maioria dos compostos presentes na água, sendo que os resultados encontrados atendem aos critérios de reutilização em torres de resfriamento. Entretanto, para o reuso dessa água em caldeiras, os valores de cálcio, magnésio e pH, bem como os parâmetros de condutividade, não atendem às exigências estabelecidas pela indústria. Por outro lado, a recuperação total de água tratada pelo processo híbrido EDR-OI foi de apenas 41%. Já no processo híbrido OI-EDR, obteve-se, para a maioria dos parâmetros analisados, uma eficiência de remoção acima de 70%, e a recuperação total de água tratada foi bem satisfatória, alcançando 88%, o que torna esse processo especialmente relevante para a redução do volume de descarte. Concluiu-se que a combinação da OI com a EDR, além de reduzir o volume de rejeito, reduz a concentração dos compostos presentes no efluente.

Palavras-chave: Água industrial, Processo híbrido, Osmose inversa, Eletrodialise reversa, Reuso.

## ABSTRACT

The constant shortage of water has been of concern to everyone, including most of the companies. Therefore, the industry has been searching for technologies that allow the reuse of treated effluent in the production process. Thus, the objective of this work is to study the hybrid process of Reverse Electrodialysis (EDR) and Reverse Osmosis (RO) applied to the treatment of petrochemical wastewater. The assessed industrial water came from a petrochemical complex in southern Brazil. Before being treated by hybrid processes of EDR and RO, was subjected to a pretreatment with sand and activated carbon filters. For tests in hybrid EDR-RO process, the EDR dilute was treated by RO, whereas in the hybrid RO-EDR process the waste of RO was treated by EDR. The experiments with EDR were performed in a pilot equipment manufactured by Hidrodex, EDR 2.0 model - 300 1E 1s 2e, with 300 ion-selective membranes, whose area is 0.096 m<sup>2</sup> each. At their turn, the RO the experiments were performed in a pilot equipment manufactured by Pam, consisting of a spiral membrane module with a membrane area of 7.2 m<sup>2</sup>. About the results of EDR-RO hybrid system, we obtained a extraction over 95% for most of the compounds present in the water, and the results meet the criteria for reuse in cooling towers. However, to reuse this water in boilers, the calcium, magnesium and pH values, even as the conductivity parameters, do not meet the requirements set by the industry. On the other hand, the full recovery of water treated by the hybrid EDR-RO process was only 41%. Then, in the hybrid RO-EDR process, we obtained a remove efficiency above 70% for the most of parameters, and the total recovery of treated water was very satisfactory, reaching 88%, which makes this process specially relevant to minimize the disposal volume. It was concluded that the combination of RO with EDR, in addition to decreasing volume of waste, reduces the concentration of the existing compounds in the effluent.

Keywords: Industrial water, Hybrid process, Reverse osmosis, Reverse electrodialysis, Reuse.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Distribuição do consumo de água em uma indústria Petroquímica .....	23
<b>Figura 2</b> – Estação de tratamento convencional do Polo Petroquímico de Triunfo ..	25
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana.....	28
<b>Figura 4</b> – Processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz .....	29
<b>Figura 5</b> - Princípio da Eletrodialise .....	30
<b>Figura 6</b> - (a) Montagem de um módulo de membranas (b) espaçador (c) membrana aniônica .....	31
<b>Figura 7</b> - Representação esquemática: (a) membrana aniônica e, (b) membrana catiônica .....	32
<b>Figura 8</b> - Estrutura esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica .....	33
<b>Figura 9</b> - Diagrama esquemático do perfil da concentração de ânions na camada limite em ambas as superfícies de uma membrana aniônica .....	37
<b>Figura 10</b> - Curva potencial-corrente .....	38
<b>Figura 11</b> - Desenho esquemático de um módulo de membrana espiral.....	41
<b>Figura 12</b> - Fluxograma do processo .....	47
<b>Figura 13</b> - Vista aérea da estação de tratamento de efluentes convencional do Polo Petroquímico de Triunfo .....	48
<b>Figura 14</b> - Vista geral do processo .....	49
<b>Figura 15</b> - Equipamento piloto de EDR .....	50
<b>Figura 16</b> – Esquema do equipamento piloto de EDR.....	51
<b>Figura 17</b> - Membranas chinesas fornecidas pela Hidrodex (a) Membrana catiônica - HDX 100; (b) Membrana aniônica - HDX 200 .....	53
<b>Figura 18</b> - Eletrodialise de bancada. ....	54
<b>Figura 19</b> - Sistema piloto de OI .....	56
<b>Figura 20</b> - Membrana espiral de OI.....	57
<b>Figura 21</b> - Fluxograma demonstrando as etapas do tratamento do processo híbrido EDR-OI, bem como as vazões, a condutividade e a recuperação obtida em cada processo, e além da recuperação total de água tratada.....	80
<b>Figura 22</b> - Cromatograma da água industrial do pós-filtro.....	83
<b>Figura 23</b> - Cromatograma da água industrial do diluído da EDR. ....	83



<b>Figura 24</b> - Cromatograma da água industrial do concentrado da EDR. ....	84
<b>Figura 25</b> - Cromatograma da água industrial do processo híbrido EDR-OI. ....	84
<b>Figura 26</b> - Cromatograma da água industrial do rejeito da OI.....	85
<b>Figura 27</b> - Fluxograma demonstrando as etapas do tratamento do processo híbrido OI-EDR, bem como as vazões, a condutividade e a recuperação obtida em cada processo, e além da recuperação total de água tratada.....	93
<b>Figura 28</b> - Cromatograma da água industrial do permeado da OI. ....	95
<b>Figura 29</b> - Cromatograma da água industrial do rejeito da OI.....	96
<b>Figura 30</b> - Cromatograma da água industrial do processo híbrido OI-EDR. ....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Definições de reuso .....	20
<b>Tabela 2</b> - Qualidade de água para reuso industrial .....	22
<b>Tabela 3</b> - Características do equipamento de EDR.....	51
<b>Tabela 4</b> - Características das membranas de EDR.....	52
<b>Tabela 5</b> - Dados referentes à membrana nova de OI fornecida pelo fabricante .....	56
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros e os respectivos métodos empregados nas análises. ....	59
<b>Tabela 7</b> - Condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplada à espectrometria de massas. ....	60
<b>Tabela 8</b> - Caracterização da água industrial.....	61
<b>Tabela 9</b> - Diferentes pressões aplicadas, bem como a recuperação, as condutividades do permeado e do rejeito e o consumo de energia. ....	66
<b>Tabela 10</b> - Monitoramento analítico dos parâmetros. Condições de operação na EDR: dois stacks (com 300 membranas), potencial elétrico de 150 V, vazão do diluído a 600 L.h <sup>-1</sup> e vazão do concentrado a 200 L.h <sup>-1</sup> . Condições de operação na OI: 8 bar, vazão do permeado a 384 L.h <sup>-1</sup> e vazão do rejeito a 300 L.h <sup>-1</sup> .....	71
<b>Tabela 11</b> - Resultados qualitativos dos compostos presentes na água industrial no processo EDR-OI. ....	82
<b>Tabela 12</b> - Resultados do pós-filtro e do permeado da OI, bem como do rejeito e a aplicação dos processos híbridos OI-EDR, com as eficiências obtidas em cada tratamento. Condições de operação na OI: 8 bar, vazão do permeado 288 L.h <sup>-1</sup> e vazão do rejeito 300 L.h <sup>-1</sup> . Condições de operação na EDR: dois stacks (com 300 membranas), potencial elétrico de 250 V, vazão do diluído 225 L.h <sup>-1</sup> e vazão do concentrado 75 L.h <sup>-1</sup> .....	89
<b>Tabela 13</b> - Resultados qualitativos dos compostos presentes na água industrial do processo OI-EDR. ....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**Å** - Ångström

**A** - Área da membrana ( $\text{cm}^2$ )

**C<sub>f</sub>** - Concentração final no compartimento concentrado [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]

**C<sub>i</sub>** - Concentração inicial no compartimento diluído [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]

**C<sub>i</sub><sup>0</sup>** - Concentração inicial da espécie i [ $\text{mol.L}^{-1}$ ]

**C<sub>i</sub><sup>s</sup>** - Concentração da espécie i no tempo  $t^s$  [ $\text{mol.L}^{-1}$ ]

**C<sub>o</sub>** - Concentração do soluto na alimentação [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]

**COFIP** - Comitê de Fomento Industrial do Polo

**C<sub>p</sub>** - Concentração do soluto no permeado [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]

**CVC** - Curvas corrente-potencial

**DBO** - Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DQO** - Demanda Química de Oxigênio

**E** - Diferença de potencial entre os dois eletrodos (V)

**ED** - Eletrodíálise

**EDR** - Eletrodíálise Reversa

**EDR-OI** - Processo Híbrido (o diluído da Eletrodíálise Reversa passa a ser tratado na Osmose Inversa)

**Ep%** - Extração percentual

**ETA** - Estação de Tratamento de Água

**ETEs** - Estação de Tratamento de Efluentes

**F** - Constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ )

**FR** - Fator de Recuperação

**I** - Densidade de corrente ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )

**J<sub>i</sub>** - Fluxo da espécie i ( $\text{mol.cm}^{-2}\cdot\text{s}$ )

**J<sub>p</sub>** - Fluxo do permeado

**L<sub>p</sub>** - Permeabilidade Hidráulica

**MF** - Microfiltração

**n** - Número de pares de membranas

**NF** - Nanofiltração

**OI** - Osmose Inversa

**OI-EDR** - Processo Híbrido (o rejeito da Osmose Inversa passa a ser tratado na Eletrodíálise Reversa)

**PSM** - Processo de Separação por Membranas

**Q<sub>o</sub>** - vazão da alimentação (L.h<sup>-1</sup>)

**Q<sub>p</sub>** - vazão do permeado (L.h<sup>-1</sup>)

**R** - Rejeição ao soluto

**R<sub>a</sub>** - Resistência aparente do sistema (ohm)

**RI** - Raio Iônico

**SCIT-RS** - Secretaria da Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico do Rio Grande do Sul

**SDT** - Sólidos Dissolvidos Totais

**SST** - Sólidos Suspensos Totais

**ST** - Sólidos Totais

**t** - Tempo da amostragem (s)

**t<sub>i</sub>** - Número de transporte da espécie i

**TI** - Troca Iônica

**UF** - Ultrafiltração

**V** - Volume do compartimento

**z<sub>i</sub>** - Valência da espécie i

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b> - Curvas corrente-potencial obtida para a membrana catiônica HDX 100 na eletrodialise em célula de cinco compartimentos, com água industrial do Polo Petroquímico .....	63
<b>Gráfico 2</b> - Curvas corrente-potencial obtida para a membrana aniônica HDX 200 na eletrodialise em célula de cinco compartimentos, com água industrial do Polo Petroquímico .....	64
<b>Gráfico 3</b> - Compactação da membrana de OI .....	65
<b>Gráfico 4</b> - Variação do fluxo do permeado ( $J_p$ ) versus pressão.....	66
<b>Gráfico 5</b> - Monitoramento da condutividade do diluído nos ciclos iniciais. Cond. inicial do pós-filtro $1215 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cond. final tratado na EDR $233 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Efic. de remoção de sais 80% .....	68
<b>Gráfico 6</b> - Comparativo entre as densidades de corrente iniciais no 1º <i>stack</i> (3,9 a $2,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	69
<b>Gráfico 7</b> - Comparativo entre as densidades de corrente iniciais no 2º <i>stack</i> (2,9 a $1,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) .....	69
<b>Gráfico 8</b> - Condutividade e pH do permeado gerado no sistema de OI durante um período de 3 h .....	70
<b>Gráfico 9</b> - Fluxo de água do permeado e a recuperação obtida na OI.....	71
<b>Gráfico 10</b> - Monitoramento analítico dos parâmetros do processo híbrido EDR-OI, sendo que a vazão do rejeito foi variada em cada teste de $150 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ para 300, 450 e $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Condições de operação: pressão constante de 8 bar por um período de 3 h para cada vazão de rejeito .....	77
<b>Gráfico 11</b> - Alteração da vazão do rejeito da OI ( $150 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ para $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Pressão de operação: 8 bar. Tempo de ensaio 3 h para cada vazão estabelecida .....	78
<b>Gráfico 12</b> - Condutividade e pH do permeado com uma pressão de 8 bar. Tempo de ensaio 3 h.....	86
<b>Gráfico 13</b> - Condutividade e pH do rejeito com uma pressão de 8 bar. Tempo de ensaio 3 h.....	86
<b>Gráfico 14</b> - Fluxo do permeado e a recuperação percentual obtida no permeado..	87

<b>Gráfico 15</b> - Monitoramento da condutividade do diluído nos ciclos iniciais. Cond. inicial do rejeito $1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cond. final tratado na EDR $250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ef. de remoção de sais 84,42%.....	88
<b>Gráfico 16</b> - Comparativo entre as densidades de corrente no 1º <i>stack</i> (4,0 a 2,9 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	88
<b>Gráfico 17</b> - Comparativo entre as densidades de corrente no 2º <i>stack</i> (2,0 a 1,8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).....	89

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> - Resistência Elétrica do Sistema .....	34
<b>Equação 2</b> - Número de Transporte .....	35
<b>Equação 3</b> - Fluxo da Espécie .....	35
<b>Equação 4</b> - Extração Percentual .....	36
<b>Equação 5</b> - Fluxo do Permeado .....	42
<b>Equação 6</b> - Rejeição ao Soluto. ....	42
<b>Equação 7</b> - Fator de Recuperação.....	42

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
3.1. CONCEITOS DE REUSO DE ÁGUA .....	20
<b>3.1.1. Qualidade de Água para Reuso Industrial</b> .....	21
3.2. CONSUMO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DE TRIUNFO.....	23
3.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES NO POLO PETROQUÍMICO DE TRIUNFO .....	24
<b>3.3.1. Tratamento Preliminar</b> .....	25
<b>3.3.2. Tratamento Primário</b> .....	25
3.3.2.1. <i>Separação Água/Óleo</i> .....	25
3.3.2.2. <i>Bacia de Equalização</i> .....	26
<b>3.3.3. Tratamento Secundário</b> .....	26
3.3.3.1. <i>Lodos Ativados</i> .....	26
<b>3.3.4. Tratamento Terciário</b> .....	26
<b>3.3.5. Aspersão no Solo</b> .....	27
3.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	27
<b>3.4.1. Eletrodialise (ED)</b> .....	29
3.4.1.1. <i>Membranas para Eletrodialise</i> .....	32
3.4.1.2. <i>O Princípio de Exclusão de Donnan</i> .....	33
3.4.1.3. <i>Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise</i> .....	34
3.4.1.3.1. Resistência Elétrica do Sistema .....	34
3.4.1.3.2. Número de Transporte .....	35
3.4.1.3.3. Extração Percentual .....	36
3.4.1.4. <i>Polarização por Concentração e Corrente Limite</i> .....	36
3.4.1.5. <i>“Fouling”</i> .....	38
3.4.1.6. <i>“Scaling”</i> .....	39
<b>3.4.2. Osmose Inversa (OI)</b> .....	39



3.4.2.1. Membrana para OI .....	41
3.4.2.2. Pré-tratamento do Sistema de OI .....	43
3.4.2.3. Polarização de Concentração .....	43
3.4.2.4. Limpeza Química das Membranas de OI .....	44
3.5. APLICAÇÕES DE PROCESSOS HÍBRIDOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	44
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA INDUSTRIAL .....	48
4.2. ÁREA DE ESTUDO .....	48
4.3. PRÉ-TRATAMENTO .....	49
4.4. ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR) .....	49
<b>4.4.1. Sistema piloto de EDR .....</b>	<b>49</b>
<b>4.4.2. Membranas íons-seletivas .....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.3. Curvas Corrente-potencial .....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.4. Experimentos realizados na EDR .....</b>	<b>54</b>
4.4.4.1. Otimização de Operação do Processo de EDR .....	54
4.4.4.2. Ensaios realizados na EDR com a melhor condição encontrada .....	55
4.5. OSMOSE INVERSA (OI) .....	55
<b>4.5.1. Sistema piloto de OI .....</b>	<b>55</b>
<b>4.5.2. Membrana para OI .....</b>	<b>56</b>
4.5.2.1. Limpeza da Membrana de OI .....	57
<b>4.5.3. Caracterização da Membrana de OI .....</b>	<b>57</b>
4.5.3.1. Compactação .....	57
4.5.3.2. Permeabilidade Hidráulica .....	57
<b>4.5.4. Experimentos realizados na OI .....</b>	<b>58</b>
4.5.4.1. Otimizações das Pressões empregadas na OI .....	58
4.5.4.2. Ensaios realizados com a melhor condição encontrada .....	58
4.6. MÉTODOS ANALÍTICOS .....	58
<b>4.6.1. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas .....</b>	<b>60</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA INDUSTRIAL .....	61

5.2. ELETRODIÁLISE (ED) .....	63
<b>5.2.1. Curvas de Polarização para ED de bancada .....</b>	<b>63</b>
5.3. ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR) .....	64
<b>5.3.1. Corrente Limite para o Sistema de EDR (com dois stacks e vazão de 600 L.h<sup>-1</sup> de diluído) .....</b>	<b>64</b>
5.4. OSMOSE INVERSA (OI) .....	65
<b>5.4.1. Resultados da Caracterização da Membrana .....</b>	<b>65</b>
5.4.1.1. Compactação .....	65
5.4.1.2. Permeabilidade Hidráulica .....	65
<b>5.4.2. Avaliação das Pressões empregadas na OI .....</b>	<b>66</b>
5.5. RESULTADOS DOS PROCESSOS HÍBRIDOS .....	67
<b>5.5.1. Processo Híbrido EDR-OI .....</b>	<b>67</b>
5.5.1.1. Experimentos realizados na OI empregando o diluído da EDR .....	69
5.5.1.2. Monitoramento do permeado após a combinação da EDR-OI e variação da vazão de água do rejeito da OI .....	76
5.5.1.2.1. Recuperação de água do permeado da OI .....	78
5.5.1.3. Cálculo do Balanço Hídrico EDR-OI .....	79
5.5.1.4. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial realizado pelo tratamento híbrido EDR-OI por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas .....	81
<b>5.5.2. Processo Híbrido OI-EDR .....</b>	<b>85</b>
5.5.2.1. Experimentos realizados na EDR empregando a água do rejeito da OI .....	87
5.5.2.2. Cálculo do Balanço Hídrico OI-EDR .....	92
5.5.2.3. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial realizado pelo tratamento híbrido OI-EDR por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas .....	94
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>98</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>100</b>
<b>8. PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA DISSERTAÇÃO .....</b>	<b>101</b>
<b>9. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>102</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, de uma maneira bastante ampla, a escassez de água vem sendo discutida em vários setores. Entretanto, o setor industrial é o que vem buscando tecnologias para reaproveitamento da água, através das técnicas de reuso. De acordo com a Organização das Nações Unidas (2015), o cenário atual de escassez de água é bastante assustador: mais de um bilhão de pessoas estão sem acesso a uma quantidade de água considerada como de mínima qualidade para consumo. A questão é que, mantidos os atuais padrões de consumo e de consequentes danos ao meio ambiente, o quadro pode agravar-se muito rapidamente: calcula-se que, no ano de 2025, dois terços da população global – ou cinco bilhões e meio de pessoas – poderão ter dificuldade de acesso à água potável (SHENVI et al., 2015).

Segundo Reis et al. (2012), de toda água existente na terra, 97,5% correspondem à água salgada, a qual de difícil utilização para abastecimento doméstico, industrial ou agrícola, justamente por necessitar de tratamentos muito avançados. O restante, 2,5%, corresponde à água doce, dos quais 69,8% está disponível sob a forma de geleiras, outros 29,0%, em águas subterrâneas, e uma pequena parcela, de 0,9%, em outros tipos de reservatórios, sendo o remanescente, apenas 0,3%, o equivalente à água doce superficial, ou seja, a dos rios, lagos e reservatórios subterrâneos pouco profundos, que oferecem maior facilidade para a utilização humana.

Em relação à disponibilidade de recursos hídricos, o Brasil, por sua vez, pode ser considerado um dos países mais privilegiados do mundo, pois, nele, encontram-se as mais extensas bacias hidrográficas, possuindo, segundo dados da Agência Nacional de Águas, 12% da água doce do planeta (ANA, 2012). Contudo, no território brasileiro, toda essa abundância encontra-se distribuída irregularmente (BRITO, 2012).

Assim, a constante escassez da água potável tem sido motivo de preocupação para todos, inclusive para grande parte das empresas, que, doravante, passam a procurar alternativas capazes de dar continuidade à sua produção, ainda mais futuramente, quando houver redução expressiva das reservas. Dessa maneira, as buscas por novas tecnologias além dos tratamentos de efluentes convencionais ganham relevância em diversos segmentos da indústria. Por isso, os processos de separação por membranas como a Eletrodialise Reversa (EDR) e a Osmose Inversa

(OI) surgem como propostas à recuperação do efluente, pois a EDR remove os íons do efluente através da aplicação de uma corrente elétrica que promove o transporte dos íons através de membranas, diminuindo, assim, a concentração de sais dissolvidos no efluente (RODRIGUES et al., 2008). Já a OI, no entanto, emprega uma membrana semipermeável que permite a passagem do solvente e ao mesmo tempo impede a passagem dos solutos, reduzindo significadamente a concentração dos contaminantes presentes no efluente (TANG et al., 2013). Essas duas tecnologias possibilitam o tratamento e reuso da água, diminuindo, assim, o volume de água captado dos mananciais, tal como reduzir o lançamento de efluente nos corpos hídricos (SCHATZMANN, 2009).

Dessa forma, tendo em vista a reutilização de água, o objetivo desta pesquisa é empregar os processos híbridos de EDR e OI ao tratamento de efluentes da indústria petroquímica. Este trabalho, portanto, junto a outras três diferentes dissertações, insere-se em um projeto conjunto da Universidade Feevale, da Universidade Federal do Rio grande do Sul, da Secretaria da Ciência, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico do Estado do Rio Grande do Sul (SCIT-RS) e do Comitê de Fomento Industrial do Polo (COFIP-RS), tendo por meta caracterizar, com a finalidade de reutilização, o efluente de um distrito industrial localizado no sul do Brasil, o Polo Petroquímico de Triunfo - RS, bem como avaliar a aplicação do processo de separação por membranas para o reaproveitamento da água desse complexo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Aplicar os processos híbridos de EDR e OI ao tratamento de efluentes da indústria petroquímica.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar a água industrial através dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos.
- Otimizar os parâmetros operacionais dos processos híbridos, de modo a garantir a eficiência e proporcionar o reuso.
- Investigar as características da água do permeado da OI, após a combinação do processo híbrido EDR-OI, bem como analisar a possibilidade do reuso no processo produtivo como em caldeiras e torres de resfriamento.
- Avaliar a aplicação da EDR para a recuperação de água do rejeito da OI, visando reduzir o volume de efluente gerado na OI.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o reuso de água, consumo de água e geração de efluentes na indústria petroquímica, bem como o tratamento de efluente convencional e os processos de separação por membranas (Eletrodialise e Osmose Inversa) e os fatores que afetam a eficiência destes processos.

#### 3.1. CONCEITOS DE REUSO DE ÁGUA

O conceito de reuso da água não é recente e são vários os autores que abordam esta questão. Dentre eles, destacam-se a Organização Mundial da Saúde (1973); Lavrador Filho (1987); Mancuso e Santos (2003), Mierzwa e Hespanhol (2005); Schatzmann (2009), os quais definem o reuso de diversas maneiras: A Tabela 1 demonstra as diferentes formas de reuso.

**Tabela 1 - Definições de reuso**

Termos	Definições	Referências
<b>Reuso direto planejado</b>	Ocorre quando os efluentes, após devidamente tratados, são encaminhados até o local do reuso. Não são lançados no meio ambiente.	Organização Mundial da Saúde (1973); Lavrado Filho (1987)
<b>Reuso indireto não planejado</b>	Ocorre quando a água já utilizada, uma ou mais vezes, é descarregada nas águas superficiais e utilizada novamente à jusante de forma diluída.	Organização Mundial da Saúde (1973); Lavrado Filho (1987)
<b>Reuso indireto planejado</b>	Ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos d'água superficiais e subterrâneos, para serem utilizados a jusante em sua forma diluída.	Organização Mundial da Saúde (1973); Lavrado Filho (1987)
<b>Reciclagem interna</b>	É o reuso da água internamente a instalações industriais, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.	Organização Mundial da Saúde (1973)
<b>Reuso parcial de efluentes</b>	Este processo ocorre quando a água de qualidade inferior é diluída com água de padrão superior, visando atender o balanço de massa do processo.	Mierzwa e Hespanhol (2005)
<b>Reuso total de efluentes</b>	Consiste na utilização de todo o efluente gerado no processo.	

<b>Reuso macro externo</b>	Reuso de efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou de outra indústria.	Mancuso e Santos (2003) Schatzmann (2009)
<b>Reuso macro interno</b>	Uso interno de efluentes tratados ou não provenientes de atividades realizadas na própria indústria.	
<b>Reuso potável direto</b>	Quando o esgoto recuperado, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizado no sistema de água potável.	
<b>Reuso potável indireto</b>	Caso em que o esgoto, após tratamento, é disposto na coleção de águas superficiais ou subterrâneas para diluição.	
<b>Reuso não potável</b>	Para fins industriais abrange os usos de refrigeração, águas de processo e utilização em caldeiras, torres de resfriamento, etc.	

O reuso traz ganhos importantes ao meio ambiente, pois reduz o volume de água captada dos mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior.

### 3.1.1. Qualidade de Água para Reuso Industrial

A qualidade da água de reuso em caldeiras deve ser bastante elevada, especialmente em sistemas de alta pressão, pois nestas condições, pequenas quantidades de contaminantes podem causar corrosão em tubulações e equipamentos (influenciada por diversos parâmetros como oxigênio dissolvido, pH, alcalinidade, presença de sulfatos e cloretos, temperatura, presença de gás carbônico, concentração de matéria orgânica e outros) (Nawrocki et al., 2010; Koo, Mohammad e Sujá, 2011; Quevedo et al., 2012). Por outro lado, os sistemas de resfriamento requerem um grau de qualidade de água menos restritivo, quando comparados com a água para alimentação de caldeiras. A Tabela 2 apresenta o padrão de qualidade recomendado na literatura e os limites estabelecidos pela própria indústria petroquímica, para água de alimentação de torres de resfriamento e de caldeiras de alta pressão.

**Tabela 2. Padrões de qualidade recomendado pela literatura e pela indústria petroquímica para torres de resfriamento e caldeira de alta pressão.**

Parâmetros	Torres de Resfriamento <sup>a</sup>	Água de caldeira <sup>b</sup>	Torres de Resfriamento <sup>c</sup>	Água de caldeira <sup>c</sup>
Turbidez (UNT)	50,0	ne	1,00	n.e
pH	6,0 a 9,0	8,2 a 9,0	7,0-8,0	6,0-7,0
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	350	40,0	26,0	n.e
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	650	0,025	30,0	n.e
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	500	ne	22,0	n.e
Sulfatos (mg.L <sup>-1</sup> )	200	ne	22,0	n.e
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	50,0	0,01	30,0	0,12
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,50	0,01	0,50	0,25
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	0,50	0,05	0,10	0,01
Fosfato (mg.L <sup>-1</sup> )	4,00	ne	1	n.e
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,10	0,01	n.e	n.e
DQO (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	75,0	1,00	3,50	n.e
DBO <sub>5</sub> (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	25,0	n.e	n.e	n.e
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	100	0,50	2,00	n.e
SDT (mg.L <sup>-1</sup> )	500	n.e	n.e	n.e

n.e.: não especificado

<sup>a</sup>Limites estabelecidos em Mancuso e Santos (2003)

<sup>b</sup>Limites estabelecidos em Mierzwa e Hespanhol (2005)

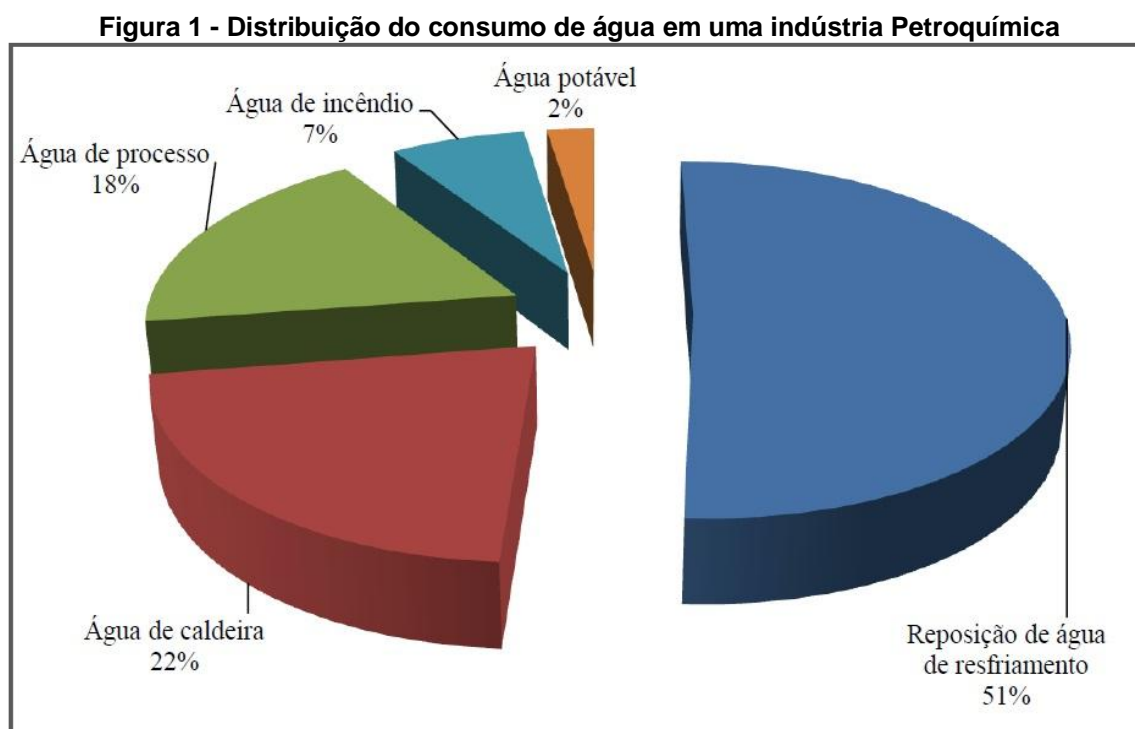
<sup>c</sup>Limites estabelecidos pela indústria petroquímica estudada

Comparando os critérios descritos na literatura (Mancuso e Santos, 2003; Mierzwa e Hespanhol, 2005) com aqueles estabelecidos pela indústria petroquímica, observa-se que a maioria dos padrões exigidos por esta, seja para água de caldeiras ou de torres de resfriamento, são mais restritivos. No caso dos valores relatados pelos referidos autores, somente os parâmetros cálcio e magnésio são mais rigorosos, e, mesmo assim, apenas para a água usada em caldeiras.



### 3.2. CONSUMO DE ÁGUA E GERAÇÃO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA DE TRIUNFO

As indústrias petroquímicas consomem grandes volumes de água em suas unidades de produção e processamento de petróleo, por exemplo, são utilizados cerca de seis barris de água para cada barril de petróleo processado (TOM, 2005). Segundo Hansen (2016), a indústria Petroquímica de Triunfo, capta em média, 2787 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> de água bruta do Rio Caí que é encaminhada à Estação de Tratamento de Água (ETA) a fim de garantir as especificações necessárias para cada atividade do complexo. As principais aplicações de água são para as torres de resfriamento, alimentação de água das caldeiras, água de processo, água para incêndio e água potável, sendo que o maior consumo de água ocorre nas torres de resfriamento, conforme demonstra a Figura 1 (ANZE, 2013; WALKER et al., 2013; WANG et al., 2014).



Fonte: Machado (2008)

Do mesmo modo que há um elevado consumo de água, grandes quantidades de efluentes industriais são gerados (em média, 706 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), sendo que esses efluentes caracterizam-se por apresentar uma elevada condutividade, dureza, cálcio, cloretos e sulfatos, ferro, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos em

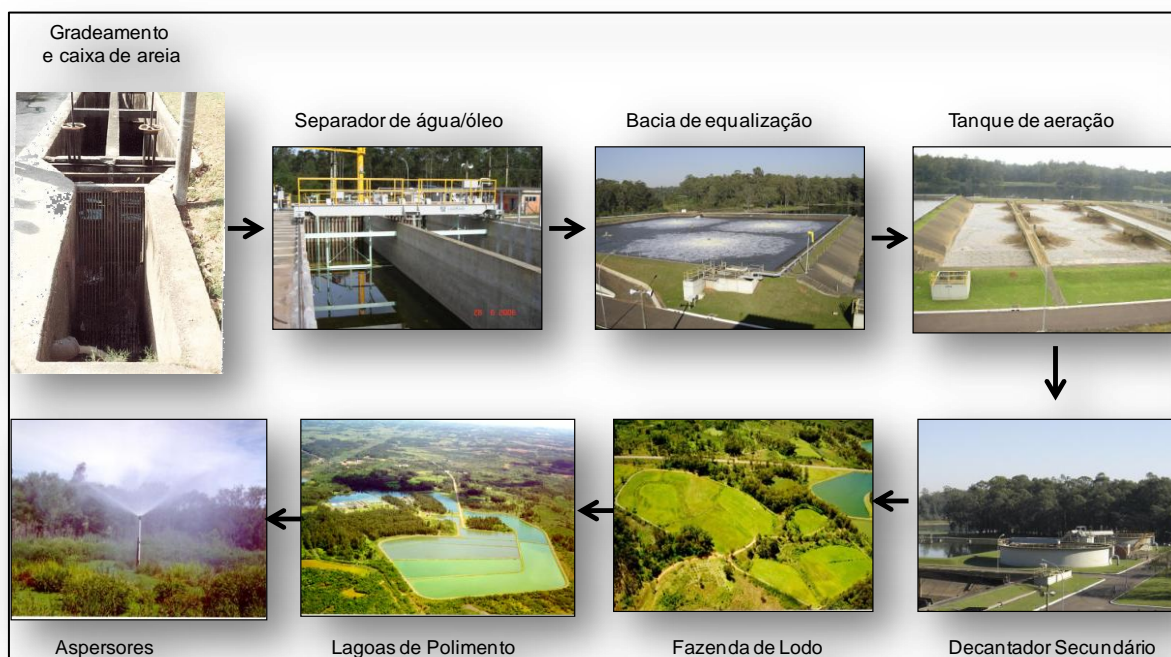
suspensão, entre outros (HANZEN, 2016). Dessa maneira, no intuito de enquadrar o efluente nos padrões de lançamento, são empregados os tratamentos convencionais, que consistem em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário. Contudo, segundo Rosa (2012), os tratamentos convencionais não são capazes de remover o alto teor de sais presentes nesses efluentes, impossibilitando, assim, o reuso de água no processo produtivo. Dessa maneira, as buscas por novas tecnologias como a OI e a EDR são indicadas para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos solúveis na água residual, e assim possibilitando o reuso no processo produtivo.

### 3.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE EFLUENTES NO POLO PETROQUÍMICO DE TRIUNFO

Os efluentes gerados na indústria petroquímica são divididos em três correntes diferentes: efluente orgânico, sanitário e inorgânico. O efluente orgânico provém de purgas dos processos produtivos e o efluente sanitário de áreas administrativas, vestiários, banheiros e restaurantes, ambos exigem um tratamento mais complexo, composto por tratamento primário (gradeamento e caixa de areia, caixa separadora água e óleo e um tanque de homogeneização), tratamento secundário (lodos ativados com aeração prolongada) e tratamento terciário (oito lagoas de estabilização em série). Por fim, o efluente inorgânico originado de purgas das torres de resfriamento necessita de um polimento final que é o tratamento biológico composto por lagoas.

A Figura 2 demonstra o processo de tratamento de efluente convencional do polo petroquímico e, em seguida, é feita uma breve descrição das etapas envolvidas no tratamento.

**Figura 2 - Estação de tratamento convencional do Polo Petroquímico de Triunfo**



Fonte: Hanzen (2016)

### 3.3.1. Tratamento Preliminar

De acordo com Metcalf e Eddy (2015), o primeiro estágio nos processos de tratamento de efluentes é o tratamento preliminar, pois o efluente, dependendo de suas características, pode conter muitos materiais grosseiros, além da matéria orgânica, nutrientes e demais poluentes dissolvidos. Sendo assim, na Estação de Tratamentos de Efluentes (ETEs) foi empregado o tratamento preliminar composto por gradeamento e caixa de areia.

### 3.3.2. Tratamento Primário

#### 3.3.2.1. Separação Água/Óleo

Para águas residuárias, provenientes de atividades industriais, como, por exemplo, da indústria petroquímica, a segunda etapa do processo é a remoção de óleo no efluente, recomenda-se a adoção de separadores API (Sistema do Instituto Americano de Petróleo). Neste processo, os óleos livres presentes na camada sobrenadante do efluente são removidos por pás flutuantes e arrastados para outro compartimento (GOMES 2012; CANCHUMANI, 2013).

### 3.3.2.2. *Bacia de Equalização*

A etapa de equalização tem como principais finalidades homogeneizar os efluentes orgânicos e sanitários através de agitadores mecânicos, e após a homogeneização o efluente segue para o tratamento com lodo ativado (GOMES, 2012).

### 3.3.3. **Tratamento Secundário**

#### 3.3.3.1. *Lodos Ativados*

Segundo Junior (2012), os sistemas de tratamento de esgotos por lodos ativados são os mais amplamente empregados no mundo todo, principalmente pela alta eficiência alcançada associada à pequena área de implantação requerida, quando comparado a outros sistemas de tratamento convencionais. Neste processo, o reator de lodo ativado possui seis aeradores fixos, responsáveis por fornecer o oxigênio para oxidar os compostos orgânicos presentes no efluente, mediada por uma população microbiana diversificada e mantida em suspensão num meio aeróbio.

Em seguida, o efluente é enviado até dois decantadores onde ocorre a sedimentação dos sólidos (biomassa), permitindo que o efluente final saia clarificado. Parte dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário é recirculada para o reator, para se manter uma desejada concentração de biomassa no mesmo. E o restante do lodo é sedimentado e direcionado para o tanque de adensamento para posterior disposição no solo.

### 3.3.4. **Tratamento Terciário**

Após o tratamento realizado por lodos ativados, o efluente se agrega ao efluente inorgânico que foi previamente neutralizado e segue para ser tratado por oito lagoas de estabilização, com profundidade média de 1,5m, durante um período de 30 a 60 dias. Neste processo, os microorganismos da camada superior são aeróbios e os do fundo da lagoa são facultativos e anaeróbios, responsáveis pela degradação de matéria orgânica residual, enquanto o fluxo lento e o alto tempo de

permanência permite a sedimentação dos sólidos (POLPRASERT e KITTIPONGVISES, 2011).

### **3.3.5. Aspersão no Solo**

O efluente tratado é disposto ao solo por um sistema de aspersão que promove a infiltração lenta. De acordo com estudo realizado por Santos (2010), a aplicação do efluente líquido no solo, utilizando-se tubulação perfurada e aspersores fixos foi iniciada em 1983. No entanto, devido ao alto teor de sais dissolvidos presente no efluente, observou-se que, com o passar dos anos, ocorreram mudanças no meio físico, como por exemplo, morte de arbustos e quedas de árvores. Goodmann et al. (2013) também salientam que, o efluente com elevada salinidade, aplicado ao solo, resulta em redução da produtividade da planta, quebra de safra e, em casos extremos, a morte da vegetação.

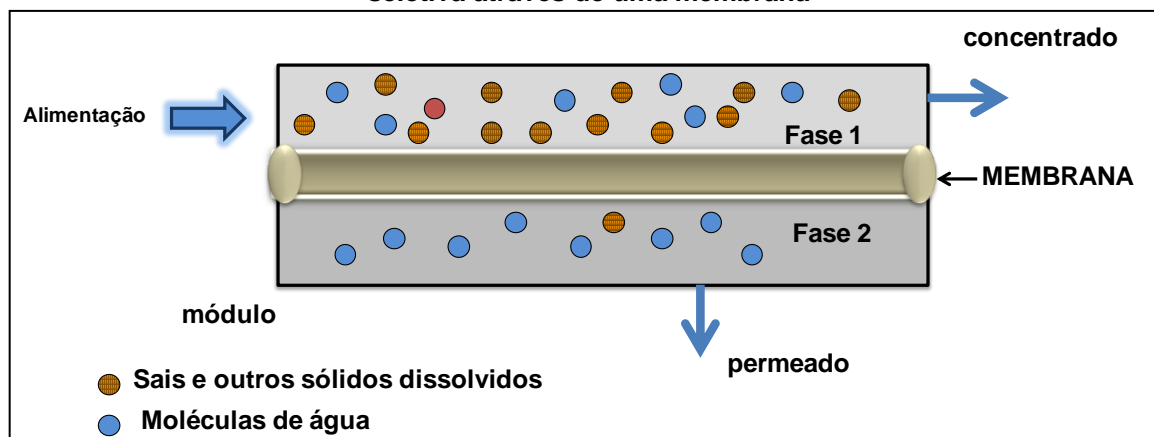
## **3.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)**

Os estudos envolvendo PSM iniciaram na metade do século XIX, ganhando rapidamente destaque como uma técnica que tem por objetivo separar, concentrar ou purificar componentes de uma solução (FORTINO, 2012). Estas técnicas são baseadas no emprego de membranas artificiais para promover a separação e apresentam características únicas em relação aos processos convencionais industriais de separação. Alguns exemplos destas particularidades são o fato de não necessitarem de mudança de fase para efetuar a separação, contribuindo, assim, para a economia de energia; não necessitarem de adição de produtos químicos durante a separação; podem operar à temperatura ambiente; apresentarem maior seletividade; além disso, os processos são modulares e não extensivos em mão de obra e podem operar durante anos com um mínimo de manutenção (PAWLOWSKI et al., 2014; MADAENI e SAMIEIRAD, 2010).

Devido a essas características, os PSM são considerados uma tecnologia limpa, que está cada vez ganhando mais aplicabilidade em diversos setores, tais como na dessalinização da água do mar, tratamento de água para consumo humano, recuperação de solventes, concentração de sucos e no tratamento de

efluentes (RODRIGUES et., 2008; BHATTACHARYA et al., 2013; WANG e ZHOU, 2013). Uma representação esquemática de um PSM é apresentada na Figura 3.

**Figura 3 - Representação esquemática do fracionamento de uma solução utilizando permeação seletiva através de uma membrana**

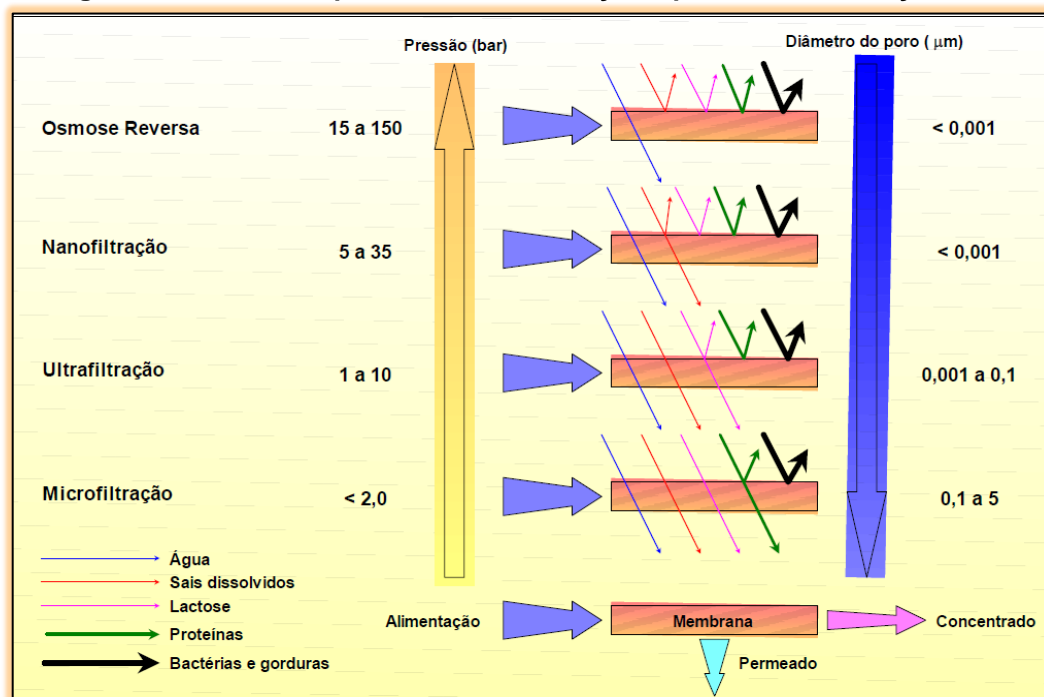


Os PSM são caracterizados pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes distintas, uma que atravessa a membrana, chamada de permeado e outra que é retida pela membrana, denominada rejeito. Dependendo do objetivo, uma das correntes será determinada como o produto de interesse (MALAEB e AYOUB, 2011).

Entre os PSM, a EDR e a OI são consideradas boas alternativas para o tratamento de efluentes. No entanto, a Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e a Nanofiltração (NF) podem ser utilizadas como pré-tratamento, pois, assim, aumentam o tempo de vida útil da membrana, mantendo o seu desempenho e minimizando a formação de incrustações por precipitação na sua superfície (BHATTACHARYA et al., 2013).

Quanto à caracterização, tais procedimentos são diferenciados pelo tipo de membrana e pela força motriz aplicada. A força motriz pode ser o gradiente de concentração (DC), o gradiente de pressão (DP) ou a diferença de potencial elétrico (DV) (HABERT et al., 2006). Esquematicamente, a Figura 4 apresenta algumas características desses processos, onde a aplicação de uma pressão tende a aumentar em função do processo utilizado (OI>NF>UF>MF) e com a redução do tamanho dos poros da membrana.

**Figura 4 - Processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz**



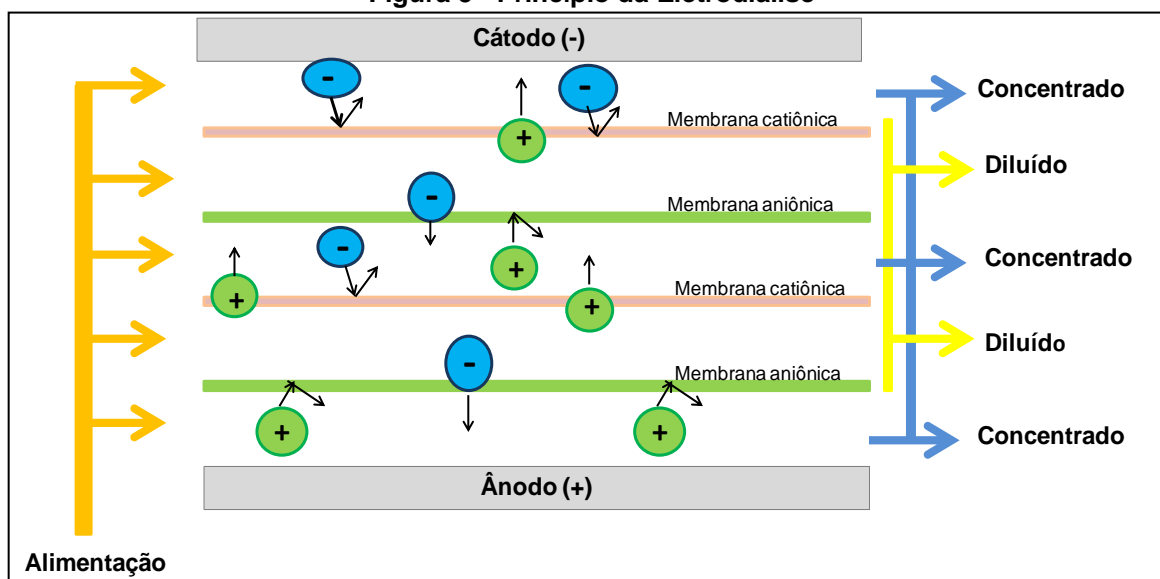
Fonte: Mierzwa e Hespanhol (2005)

### 3.4.1. Eletrodialise (ED)

A tecnologia de ED foi desenvolvida após a II Guerra Mundial, e suas primeiras aplicações estão relacionadas à dessalinização de água do mar e produção de água potável (STRATHMANN, 1995). Atualmente, as suas aplicações são direcionadas para os processos das indústrias de alimentos, fármacos e química, bem como na biotecnologia e tratamento de efluentes podendo ser utilizado para concentrar soluções iônicas, deionizar soluções salinas e separar espécies iônicas e não-iônicas (VALERO et al., 2014).

A Figura 5 apresenta um esquema de uma célula de ED, na qual pode-se observar que as membranas íons-seletivas (catiônicas e aniônicas) são dispostas alternadamente em uma montagem tipo “filtro-prensa”, e que, entre elas, são colocados espaçadores, os quais têm a função de provocar um fluxo turbulento e com os eletrodos (cátodo e ânodo) situados nas extremidades do *stack*. Este tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser tratada (BARAKAT, 2011; PAWLOWSKI et al., 2014).

Figura 5 - Princípio da Eletrodialise



Fonte: própria autora

Quando o potencial é aplicado nos eletrodos da célula de ED, origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo, e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo de migração, os ânions são retidos pela membrana catiônica, assim como os cátions são retidos pela membrana aniônica. Tal fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído (em eletrólitos), reduzindo, assim, as espécies iônicas de determinada solução aquosa (AGRAWAL e SAHU, 2009; GOODMAN et al., 2013; RAVIKUMAR, et al., 2013; PAWLOWSKI et al., 2014).

A Figura 6 (a) ilustra um módulo de membranas com repetições de membranas catiônicas e aniônicas, e a Figura 6 (b) demonstra os espaçadores plásticos que se encontram entre as membranas. Esses espaçadores são arranjados no módulo de membranas de forma que todas as soluções diluídas sejam reunidas em uma só e as concentradas reunidas em outra. O item (c) da Figura 6 representa uma membrana aniônica.



Figura 6 - (a) Montagem de um módulo de membranas, (b) espaçador, (c) membrana aniônica



Fonte: própria autora

Em seguida, surgiu a Eletrodialise Reversa (EDR), despontando como mais favorável se comparada à ED convencional, sendo que sua principal vantagem está na capacidade de inverter a polaridade dos eletrodos para reduzir as incrustações na superfície da membrana. Nesses sistemas a polaridade dos eletrodos é invertida durante um período estabelecido, válvulas automáticas revertem os fluxos, e assim a solução que ocupava o compartimento concentrado se tornará a solução diluída durante um tempo programável, sendo que esse tempo varia de acordo com as características da água de alimentação (KIM et al., 2012). De acordo com Goodmann et al. (2013), a EDR apresenta as seguintes vantagens:

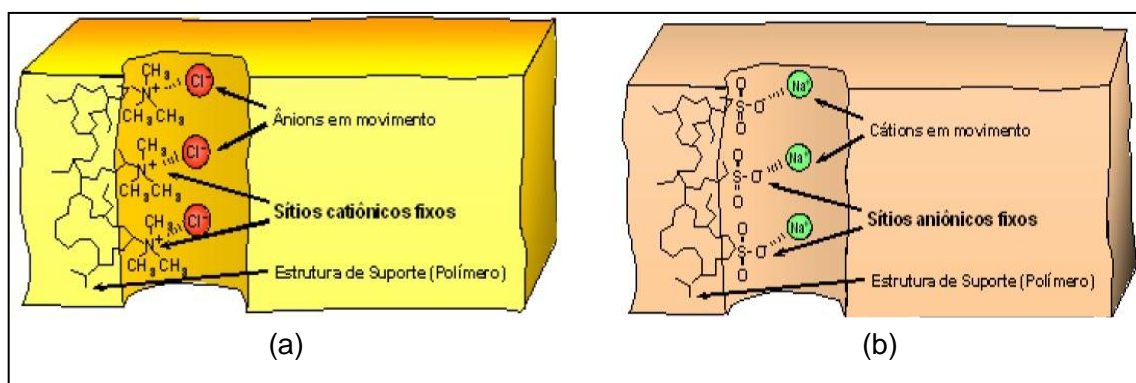
- Reversão da polaridade para remoção de incrustação;
- Dispensa contralavagem e regeneração;
- Facilidade de instalação;
- Requer pouco espaço;
- Pré-tratamento simples (filtros de areia);
- Baixo consumo de energia elétrica;
- Dispensa o uso de produtos químicos devido à reversão automática;
- Alta recuperação (80 a 90%);
- Redução de 60% a 97,5% dos teores de sais;
- Membranas resistentes a pH de 1 a 10;
- Permite limpeza manual;
- Vida útil das membranas em média de 2 a 5 anos.

### 3.4.1.1. Membranas para Eletrodialise

De acordo com Hong et al. (2015), as membranas íon-seletivas aplicadas em eletrodialise são materiais sólidos reforçados por um polímero sintético que confere estabilidade e resistência à pressão resultante do fluxo das soluções na eletrodialise. Além disso, as propriedades que as membranas de eletrodialise devem apresentar: alta seletividade, permeabilidade iônica, baixa resistência elétrica, estabilidade química em uma ampla faixa de pH (entre 1 e 10) e longa vida útil na presença de oxidantes.

Nesse sentido, as propriedades de uma membrana de troca iônica são determinadas pelo polímero-base e pelo tipo e concentração das cargas fixadas na matriz polimérica. Assim, o polímero-base determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e concentração de cargas fixadas determinam a seletividade e resistência elétrica. Logo, os grupamentos nas membranas catiônicas podem ser:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ , sendo os mais comuns o  $-\text{SO}_3^-$  e o  $-\text{COO}^-$  que permitem apenas a permeação de cátions. Por outro lado, na membrana aniônica, os grupos fixados na estrutura podem ser  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SR}_2^+$ , etc, sendo os mais utilizados  $-\text{R}_3\text{N}^+$  e  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$  que permitem a permeação dos ânions (BUZZI, 2013). A Figura 7 (a) ilustra a estrutura de uma membrana aniônica com o grupo amina fixado na rede polimérica e a Figura 7 (b) esquematiza a estrutura de uma membrana catiônica com o grupo sulfônico fixado na rede polimérica.

**Figura 7 - Representação esquemática: (a) membrana aniônica e, (b) membrana catiônica**



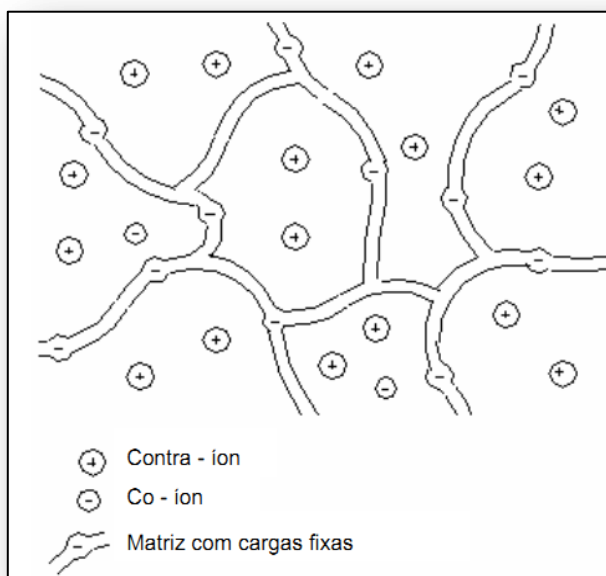
Fonte: HidroDEX (2015)

### 3.4.1.2. O Princípio de Exclusão de Donnan

Donnan (1911) esclarece em seu estudo que, a seletividade de uma membrana íon-seletiva está associada à sua capacidade de restringir ou permitir a permeação de determinados íons. Nesse sentido, pode-se constatar na Figura 8 uma estrutura esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica que apresenta em sua estrutura polimérica grupos funcionais negativos (ânions fixos), que favorecerá a passagem dos cátions (contra-íons móveis) e impedirá a passagem dos ânions (co-íons) devido a sua carga elétrica semelhante a dos ânions fixos.

Estes grupos funcionais, fixos em determinadas posições na cadeia polimérica, estarão associados através de interações eletrostáticas aos contra-íons móveis solvatados que entram juntamente com a água para o interior da membrana. A entrada de co-íons, ou seja, íons com o mesmo tipo de carga dos grupos funcionais fixos são impedidos, devido à repulsão eletrostática que se originará entre estas duas espécies. Diante desta atração dos grupos funcionais aos contra-íons (carga oposta aos grupos funcionais) e repulsão aos co-íons, que se explica o mecanismo da seletividade das membranas íon-seletivas. Este tipo de exclusão é denominado exclusão de Donnan.

**Figura 8 - Estrutura esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica**



**Fonte: Strathmann (1995)**

Os equilíbrios envolvidos no princípio de exclusão de Donnan, e, portanto, a seletividade de uma membrana íon-seletiva, depende dos seguintes fatores (Strathmann, 1995).

1. Concentração dos grupamentos fixos carregados;
2. Valência dos co-íons;
3. Valência dos contra-íons;
4. Concentração da solução eletrolítica;
5. Afinidade química da membrana com os contra-íons.

#### 3.4.1.3. Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise

A avaliação da eficiência do processo de ED se dá pela análise dos seguintes parâmetros: resistência elétrica do sistema, número de transporte e extração percentual (BENVENUTI, 2012; BUZZI, 2013). Além disso, devem ser observados outros parâmetros técnicos, próprios da ED, que são responsáveis pela limitação do sistema, tais como: polarização por concentração, corrente limite, *fouling* e *scaling* que serão abordados nos tópicos seguintes.

##### 3.4.1.3.1. Resistência Elétrica do Sistema

A resistência da membrana varia com a natureza do polímero e o processo utilizado para sua fabricação. Além disso, também depende da espessura da membrana. E quanto mais hidrofílica for a membrana menor será a resistência. De acordo com Galama et al. (2013), pode ser determinada a partir da resistência aparente, que considera a resistência das membranas e das soluções através da Equação (1).

$$R_a = \frac{E.A}{n.I} \quad (1)$$

Onde:

$R_a$  é a resistência aparente do sistema (ohm);

$E$  é a diferença de potencial entre os dois eletrodos (V);

A é a área das membranas (cm<sup>2</sup>);

n é o número de pares de membranas;

I é a densidade de corrente (mA.cm<sup>-2</sup>).

#### 3.4.1.3.2. Número de Transporte

Tado et al. (2016) determinaram o número de transporte, que é a transferência iônica de diferentes íons através das membranas, de acordo com a Equação (2).

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i \cdot F \cdot 1000}{I} \quad (2)$$

Onde:

$t_i$  é o número de transporte da espécie i;

$z_i$  é a valência da espécie i;

F é a constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>);

I é a densidade de corrente (mA.cm<sup>-2</sup>)

$J_i$  é o fluxo da espécie i (mol.cm<sup>-2</sup>.s), sendo que o fluxo da espécie i pode ser calculado pela Equação (3).

$$J_i = \frac{V(C_i^s - C_i^0)}{A \cdot t^s} \quad (3)$$

Onde:

V é o volume do compartimento;

$C_i^s$  é a concentração da espécie i no tempo  $t^s$  (mol.L<sup>-1</sup>);

$C_i^0$  é a concentração inicial da espécie i (mol.L<sup>-1</sup>);

A é a área da membrana (cm<sup>2</sup>);

$t^s$  é o tempo da amostragem (s).

### 3.4.1.3.3. Extração Percentual

Conforme Benvenuti (2012), a extração percentual determina percentualmente quanto de massa ou a concentração do íon, em análise, foi transferido do compartimento diluído para o concentrado, de acordo com a Equação (4).

$$E_p(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$E_p$  é a extração percentual (%);

$C_i$  é a concentração inicial no compartimento do diluído [ $\text{mg.L}^{-1}$ ];

$C_f$  é a concentração final no compartimento concentrado [ $\text{mg.L}^{-1}$ ].

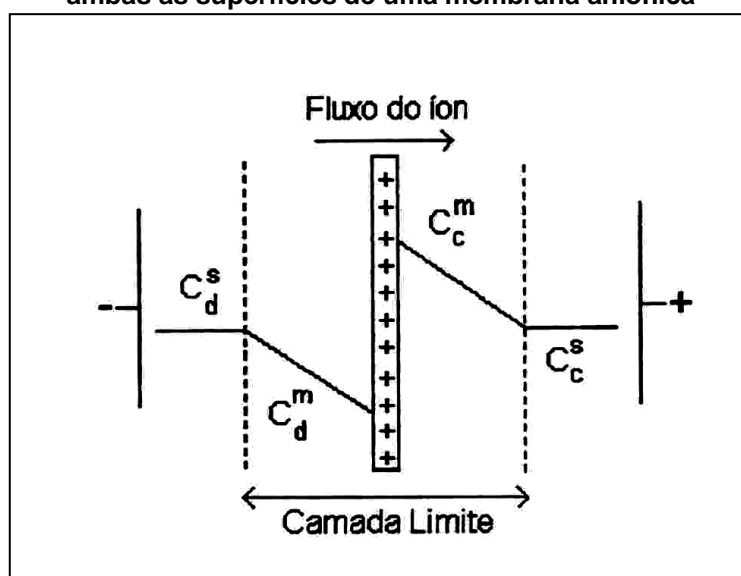
### 3.4.1.4. Polarização por Concentração e Corrente Limite

Segundo Mahendra et al. (2014), no processo de eletrodialise é desejável operar com as maiores densidades de correntes possíveis, a fim de conseguir um elevado fluxo de íons por meio da membrana. No entanto, os níveis de operação são limitados pela polarização por concentração, pois quando se aplica uma corrente elétrica superior à corrente que a superfície da membrana pode transmitir, ocorre uma diferença no número de transporte dos íons na membrana e na solução. Uma vez que, dentro da solução cátions e ânions transportam quantidades aproximadamente iguais de corrente, porém, na membrana, a corrente é quase exclusivamente realizada por contra-íons, devido à exclusão dos co-íons. Dessa forma, Bernardes et al. (2014) explicam que, este comportamento conduz a um transporte de íons mais elevado na membrana do que na solução causando a polarização por concentração.

Outro fator importante a ser observado, é que as células de EDR normalmente apresentam um fluxo turbulento no seio da solução, por isso que a polarização por concentração ocorre na camada limite formada na superfície da membrana e não no seio da solução. Neste caso, quando a corrente aplicada

ultrapassar o limite da capacidade da membrana de transmissão, a concentração de cátion/ânion na superfície da membrana, junto à solução diluída cairá a zero. E da mesma forma, no outro lado da membrana ocorrerá um acúmulo de íons, já que estes chegam a uma velocidade superior do que conseguem se difundir para a solução (BERNARDES et al., 2014; MAHENDRA et al., 2014). Esta situação pode ser observada na Figura 9, onde  $C^s$  é a concentração de ânions no seio da solução,  $C^m$  é a concentração de ânions na camada limite da solução, e **c** e **d** referem-se ao concentrado e ao diluído, respectivamente.

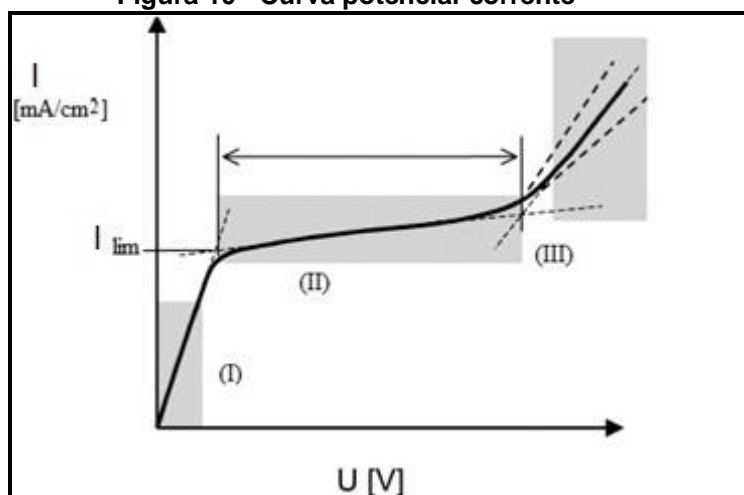
**Figura 9 - Diagrama esquemático do perfil da concentração de ânions na camada limite em ambas as superfícies de uma membrana aniônica**



Fonte: Noble e Stern (1995)

De acordo com o acima exposto, Praneeth et al. (2014) ressaltam que; se a densidade de corrente limite for ultrapassada, haverá diminuição da eficiência do processo, pois ocorrerá a polarização que irá provocar o aumento no consumo de energia. Portanto, para determinar qual a densidade de corrente limite que se pode estabelecer no sistema de ED, são realizadas curvas de polarização, também chamadas curvas potencial-corrente (CVC). Arslan et al. (2009); Kim e Lawler (2012) estudaram a polarização por concentração em membranas íon-seletivas e observaram três regiões bem definidas, conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Curva potencial-corrente



Fonte: Arslan et al. (2009)

Na Figura 10, visualiza-se uma primeira região (I), denominada região ôhmica, onde se observa uma relação linear entre a corrente e potencial, para baixos valores de corrente. Este comportamento descreve um estado de quase equilíbrio na interface membrana/solução, em que a resistência do sistema pode ser atribuída ao transporte iônico no interior da membrana.

Uma segunda região (II), na qual a densidade de corrente varia ligeiramente com o potencial, formando uma região de *plateau*, correspondente à corrente limite, onde com o aumento da densidade de corrente a polarização por concentração se torna mais evidente, ou seja, a concentração na camada limite do diluído diminui e conseqüentemente a resistência aumenta.

E por fim, a terceira região (III) chamada de “região sobrelimite”, na qual ultrapassou-se o limite da corrente e ocorre o aumento da intensidade da corrente juntamente com o potencial aplicado, possivelmente pela condução da corrente pelas espécies  $H^+$  e  $OH^-$ , da dissociação da água, pois os íons não estão mais disponíveis para a transferência de carga (GURRERI et al., 2014, NIKONENKO et al., 2014).

#### 3.4.1.5. “Fouling”

De acordo com Warsinger et al. (2014) o *fouling* é causado por deposição de macromoléculas orgânicas ou bactérias (*biofouling*) sobre a superfície da membrana ou dentro dos poros da membrana, causando a diminuição da capacidade de



difusão dos íons através da membrana, e assim corroborando com o aumento da resistência.

Segundo Lee et al. (2009) e Valero et al. (2014), o *fouling* ocorre mais frequentemente em membranas aniônicas que têm grupos carregados positivamente na sua superfície, uma vez que a maioria das incrustações (compostos orgânicos) são carregadas negativamente. Em certas ocasiões o *fouling* é irreversível e mesmo após a limpeza da membrana o desempenho da membrana não é restaurado. Lee et al. (2009), investigaram em seu estudo a incrustação de uma membrana aniônica, para realização do teste utilizaram soluções orgânicas. O estudo demonstrou claramente que, uma incrustação na membrana pode diminuir drasticamente a eficiência da corrente e conseqüentemente aumentar o consumo de energia.

#### 3.4.3.6. “Scaling”

Loganathan et al. (2015), relatam que o *scaling* na membrana é formado por incrustações inorgânicas e caracteriza-se pela precipitação de compostos sobre a superfície da membrana ou nos poros da membrana. No entanto, quando a corrente limite é ultrapassada, ocorre a dissociação da água, e conseqüentemente a transferência de íons  $\text{OH}^-$  em membranas aniônicas aumentam o pH na região próximo à membrana e nos compartimentos concentrados, podendo acarretar a precipitação de substâncias  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (GOODMANN et al., 2013; WARSINGER et al., 2014).

#### 3.4.2. Osmose Inversa (OI)

O fenômeno natural da osmose é observado quando duas soluções com diferentes concentrações, uma diluída e outra concentrada, estão separadas por uma membrana semipermeável, ou seja, permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto. O solvente percorre através da membrana no sentido do lado menos concentrado para o lado mais concentrado até que haja o equilíbrio entre as pressões osmóticas das duas soluções, representado pela igualdade dos potenciais químicos ( $\mu_i$ ) de cada componente em cada fase (GARUD et al., 2011).

De acordo com Shenvi et al. (2015), a denominação “osmose inversa” é o processo onde ocorre a inversão do fenômeno natural da osmose, utilizando-se a

aplicação de uma pressão então superior a pressão osmótica na solução concentrada, a qual em contato com uma membrana semipermeável.

Jacob et al. (2010); Dolar et al. (2011) e Korzenowski et al. (2011) salientam que o processo de OI já é aplicado em diversos setores, como na indústria química, têxtil, petroquímica, eletroquímica, alimentos, de papel e na indústria de curtume. Pesquisas recentes realizadas por Zhang et al. (2012), avaliaram que a tecnologia também é bastante favorável para recuperar águas residuais que contenham espécies dissolvidas que, a princípio, poderiam ser tratados apenas pelos antigos processos de troca iônica ou evaporação.

No entanto, ao mesmo tempo em que uma água consideravelmente purificada é proporcionada, o concentrado gerado, dependendo da água de alimentação e da recuperação do sistema de OI, pode conter altas concentrações de sais inorgânicos ou compostos orgânicos, e, assim, quando lançados em um corpo d' água, podem prejudicar o ecossistema aquático (ZHANG et al., 2012).

Assim sendo, Jin et al. (2013) consideram um fator importante na instalação de um sistema de OI o destino final do concentrado, pois não pode ser descartado diretamente na natureza. A respeito desta questão, foram realizadas diversas pesquisas com o objetivo de avaliar os impactos ambientais causados pela descarga do rejeito da OI (GHYSELBRECHT et al., 2012; ZHANG et al., 2012). Diante de tal problema, recentemente, surgiram novos estudos no sentido de recuperar o rejeito gerado durante o processo de OI, muitos dos quais tendo por base a EDR, que, à sua vez, apresentou-se como método eficiente para tratar o rejeito da OI, inclusive para melhorar a taxa de recuperação, atingindo resultados acima de 90% (OREN et al., 2010). Por isso, para minimizar o volume do concentrado, estudos recentes têm-se centrado na combinação de OI com ED (GHYSELBRECHT et al., 2012), os quais, posteriormente, serão explicados no item 3.5.

Nesse sentido, Turek et al. (2009), sustentam que as principais vantagens da recuperação da água do rejeito de OI por ED são:

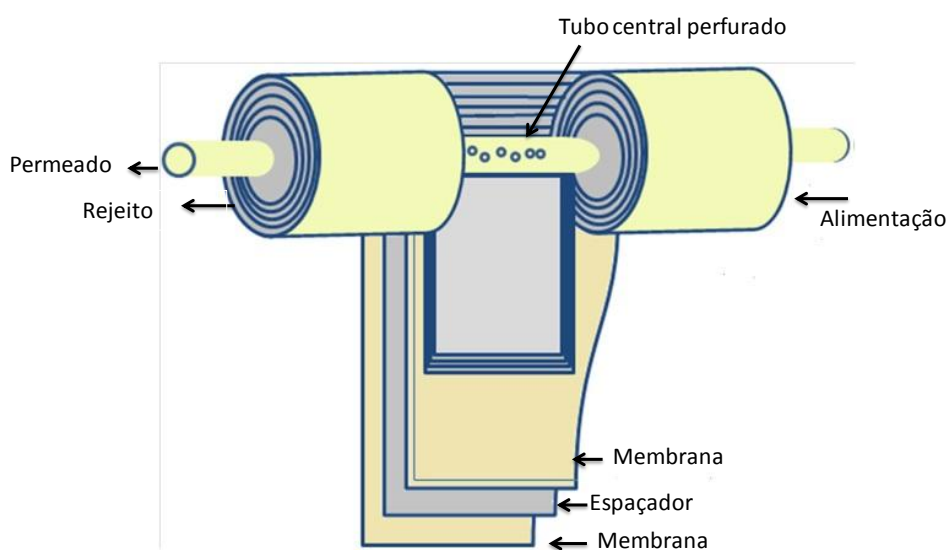
- Diminuição da quantidade de resíduo gerado;
- Apresentam altas taxas de recuperação, chegando aos 90%;
- Podem alcançar uma “emissão de líquido quase zero”;
- Produzir uma água purificada com um custo relativamente baixo.

### 3.4.2.1. Membrana para Osmose Inversa

De acordo com Henthorne e Boysen (2015), a indústria de OI cresceu rapidamente entre 1995 e 2010 e nas duas últimas décadas, os fabricantes desenvolveram membranas com uma maior resistência à incrustação. Atualmente, as membranas em módulos espirais são as mais utilizadas em processos de OI, pois apresentam algumas vantagens, quando comparados com outros tipos de módulos de membranas e uma delas está na sua alta densidade de empacotamento. Dessa forma, estes módulos consistem em muitas membranas de folhas planas, enroladas em espiral juntamente com espaçadores, que criam canais para escoamento da alimentação e do permeado.

Assim, a alimentação entra em uma extremidade do rolo; enquanto o permeado é coletado em um tubo central perfurado, o rejeito deixa o módulo pelo lado oposto ao da alimentação, sendo todo o conjunto acoplado em uma carcaça com extremidades seladas, para evitar que permeado e alimentação se misturem, além disso, os módulos são revestidos por fibra de vidro, para proteger os envelopes de membranas (SHENVI et al., 2015). A Figura 11 apresenta o desenho esquemático de uma membrana de módulo espiral.

**Figura 11 - Desenho esquemático de um módulo de membrana espiral**



**Fonte: SHENVI et al. (2015)**

De acordo com Suárez et al. (2014), o desempenho de uma membrana de OI pode ser determinado por dois fatores: o fluxo de permeado e a seletividade, sendo

que o fluxo é em função das peculiaridades da membrana, tais como a composição química e as condições de operação. No entanto, a seletividade da membrana depende da habilidade de retenção dos solutos presentes na solução, e está diretamente relacionada com o tamanho dos poros da membrana. A caracterização das membranas quanto ao fluxo pode ser avaliada através da Equação (5).

$$J_p = V/A \quad (5)$$

Onde:

$J_p$  é o fluxo permeado [ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ];

$V$  é o volume de permeado coletado [L];

$A$  é a área permeável do módulo da membrana [ $m^2$ ].

Segundo os mesmos autores, a capacidade seletiva da membrana de OI pode ser avaliada através da rejeição ao soluto  $R$  (%) dada pela Equação (6).

$$R (\%) = \frac{(C_o - C_p)}{C_o} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$R$  é a rejeição ao soluto;

$C_p$  é a concentração do soluto no permeado [ $mg \cdot L^{-1}$ ];

$C_o$  é a concentração do soluto na alimentação [ $mg \cdot L^{-1}$ ].

Outro aspecto importante a ser avaliado é o fator de recuperação (FR) que é definido como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expresso em termos de porcentagem. Sendo utilizado para descrever a eficiência do processo, ou seja, quanto maior a recuperação, mais alta será a concentração de solutos rejeitados pela membrana na corrente do rejeito. O FR é definido conforme a Equação (7) (SUÁREZ et al., 2014).

$$FR (\%) = Q_p/Q_o \times 100 \quad (7)$$

Onde:

FR é o fator de recuperação;

Qo é a vazão da alimentação ( $L.h^{-1}$ );

Qp é a vazão do permeado ( $L.h^{-1}$ ).

#### 3.4.2.2. *Pré-tratamento de Sistemas de Osmose Inversa*

Henthorne e Boysen (2015) apontam que o pré-tratamento para a OI, muitas vezes, é considerado como o calcanhar de Aquiles, pois as membranas são extremamente sensíveis quanto à qualidade da água de alimentação, devendo estar isentas de sólidos em suspensão, de microorganismos e de agentes oxidantes como o cloro e o ozônio (KRAEMER, 2009). O pré-tratamento para o sistema de OI progrediu significativamente desde meados de 1990 e muitas das melhorias no pré-tratamento foram possíveis graças a um melhor entendimento dos fenômenos de incrustação (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

O pré-tratamento geralmente consiste em coagulação química, filtros de areia e carvão, Ultrafiltração (UF), Microfiltração (MF) ou Nanofiltração (NF) (MALAEB; AYOUB, 2011; SHENVI et al., 2015). Sendo assim, no presente estudo optou-se pelo pré-tratamento com filtros de areia e carvão ativado.

#### 3.4.2.3. *A Polarização de Concentração*

O fenômeno ocorre quando há um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana devido ao aumento de concentração do soluto na interface da membrana/solução, o que reduz a força motriz para a separação, provocando uma queda no fluxo do permeado (FORTINO, 2012).

Em um sistema de OI é comum observar uma queda contínua no fluxo de permeado e um aumento na queda de pressão indicando que outros fenômenos além da polarização de concentração, devem estar presentes (QUEVEDO et al., 2012). Dentre eles, encontra-se, o *fouling* que inclui qualquer depósito de coloides, tais como os ácidos húmicos e fúlvicos encontrados em fontes de água de superfície que são muito difíceis de serem retirados através da coagulação e floculação, e são, por conseguinte, difícil de serem removidos por meio de qualquer mecanismo de filtração (HENTHORNE; BOYSEN, 2015).

Outro fator de relevância a observar-se é o *scaling* que é um termo que define a precipitação de sais sobre a membrana quando o seu limite de solubilidade é ultrapassado. Dessa forma, os sais mais comuns de precipitar, em ordem de importância são: carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, complexos de sílica, sulfato de bário, sulfato de estrôncio e fosfato de cálcio. Além dos termos *fouling* e *scaling*, também existe o termo *biofouling* que é causado pelo acúmulo e desenvolvimento de microorganismos na superfície da membrana (KOO et al., 2011).

#### 3.4.2.4. Limpeza Química de Membranas de OI

De acordo com Henthorne e Boysen (2015), as membranas devem ser limpas quando: a vazão do permeado cair em 10% ou mais; a quantidade de sais no permeado aumentar mais de 10%. No entanto, para efetuar a limpeza, produtos químicos podem ser usados, tais como ácidos, alcalinos, detergentes, enzimas, agentes complexantes e desinfetantes. Já, para retirar as incrustações provocadas pela precipitação de sais solúveis, como carbonato de cálcio, os agentes químicos como o ácido cítrico e o clorídrico, e agentes complexantes, como o EDTA são os mais indicados para solubilizar esses depósitos, removendo-os da superfície da membrana (STREIT, 2011; KOO et al., 2011).

### 3.5. APLICAÇÕES DOS PROCESSOS HÍBRIDOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Diversos estudos apontam a viabilidade do processo híbrido, pois proporcionam uma maior eficiência do que a utilização individual de cada processo. Dentre os processos mais sugeridos pelos autores para o tratamento de efluentes são NF-OI, UF-MF-OI e OI-EDR (GONG et al., 2012; MCGOVERN et al., 2014).

Bhattacharya et al. (2013), estudaram o efluente de uma estação de tratamento de efluentes de curtume que apresenta uma carga elevada de materiais orgânicos e inorgânicos, em torno de  $5680 \text{ mg.L}^{-1}$  de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e  $759 \text{ mg.L}^{-1}$  de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). O estudo propôs um tratamento híbrido envolvendo uma membrana cerâmica de Microfiltração (MF) seguido por uma membrana polimérica de OI. Os pesquisadores chegaram à conclusão que, após o tratamento com o processo híbrido de MF e OI, a água obtida

no final do processo foi viável para reutilização no processo de curtimento, pois apresentou cargas orgânicas de DQO e DBO abaixo do limite de detecção e a turbidez foi reduzida para 0.025 NTU. A aplicação do processo híbrido foi viável para reutilizar a água no processo de curtimento.

Ghyselbrecht et al. (2012), relatam em seu trabalho que a OI produz um rejeito com elevada salinidade, além de nutrientes e compostos orgânicos. Neste estudo o rejeito gerado passou por um pré-tratamento utilizando plantas aquáticas e após foi tratado por ED. A taxa de remoção de DQO, nitrogênio e fósforo total utilizando as plantas foram de 20%, 32% e 32%, respectivamente. Na ED foi utilizado um equipamento piloto com 12 pares de células, com uma área de 0,1 m<sup>2</sup> para cada membrana e foi aplicada uma corrente de 5 A. Diante destas condições, a condutividade da alimentação, após três horas, diminuiu de 3,87 mS.cm<sup>-1</sup> para 1,32 mS.cm<sup>-1</sup>, apresentando uma eficiência 66%. Logo, para os cloretos, cálcio, magnésio, potássio, sódio e sulfato a eficiência foi de 62%, 68%, 59%, 72%, 50%, 30%, respectivamente. Concluiu-se que o processo integrado de plantas com a ED é uma solução sustentável para o tratamento de rejeito de OI.

Koo et al. (2011), utilizaram um processo combinado de UF-OI, sendo a membrana de OI em módulo espiral composta de poliamida, com uma área de 34 m<sup>2</sup>, a pressão foi mantida constante em 11 bar. O objetivo do estudo foi de recuperar o efluente de uma indústria de óleo de palma e utilizá-lo como água desmineralizada para alimentar uma caldeira. Eles concluíram que o sistema reduziu 95,5% de SDT, 87% de DQO e 92% de dureza, porém, embora a taxa de rejeição tenha sido alta, os resultados encontrados para a dureza e DQO foram insuficientes para atender as exigências da caldeira, após um mês de operação.

Petricic et al. (2013), aplicaram um processo híbrido de UF-OI para tratar o efluente de uma indústria de acabamento de metais. O objetivo do estudo foi de reutilizar o efluente no processo produtivo. Na UF foi utilizada uma membrana tubular, com área de 0,17 m<sup>2</sup> e uma pressão de 2,5 bar foi aplicada ao sistema, já na OI foi empregada uma membrana espiral de poliamida, com área de 7,43 m<sup>2</sup> e a pressão foi de 8 bar. Os resultados apresentaram uma eficiência de remoção de 92,80% de condutividade, 100% de SS, 100% de níquel, 91,30% de fósforo, 95,30% de cloretos, 100% de sulfato, 100% de DQO e DBO, 99,77% de dureza total, 99,84% de cálcio, 92,25% de potássio, 99,57% de magnésio, 95,49% de sódio e 94,86% de

silício. Os resultados encontrados do processo híbrido UF-OI foram satisfatórios permitindo o reuso do efluente no processo produtivo.

Walker et al. (2014), simularam uma água de rejeito de OI a partir de uma solução de SDT de 7,9 e 14,8 g.L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em uma ED de bancada com 11 membranas CMV e 10 membranas AMV para criar dez pares de células, com uma área de 64 cm<sup>2</sup> por membrana. Três tensões foram aplicadas: 0,5, 1,0, e 1,5 V por par de células, logo se observou que a concentração da solução diluída diminuiu mais rapidamente com tensões maiores. Os índices apresentaram uma remoção acima de 99% de sais.

Zhang et al. (2011), aplicaram o processo híbrido OI-ED para tratar o efluente de uma ETE. O objetivo do trabalho foi reduzir o volume de água de rejeito da OI empregando a técnica da ED. O sistema da ED possui 25 pares de células, com uma área total de 2,5 m<sup>2</sup> e aplicou-se uma corrente elétrica de 3 A. Os resultados do processo híbrido apresentaram uma eficiência de remoção de 70,03% de condutividade, 64,22% de sódio, 79,41% de magnésio, 87,59% de cálcio, 78,69% de cloretos, 79,72% de nitrato e 55,39% de sulfato. A conclusão do estudo foi que a técnica da ED é uma boa opção para tratar o rejeito da OI, pois se obteve uma recuperação global de água de 95% a partir do processo integrado de OI-ED.

Percebe-se, dessa forma, que as aplicações dos processos híbridos aumentam a eficiência na remoção de sais, permitindo reutilizar o efluente no processo produtivo. Além disso, o processo híbrido OI-EDR é capaz de garantir consideráveis taxas de recuperação de água tratada, e de reduzir, principalmente, o volume de descarte do rejeito da OI.

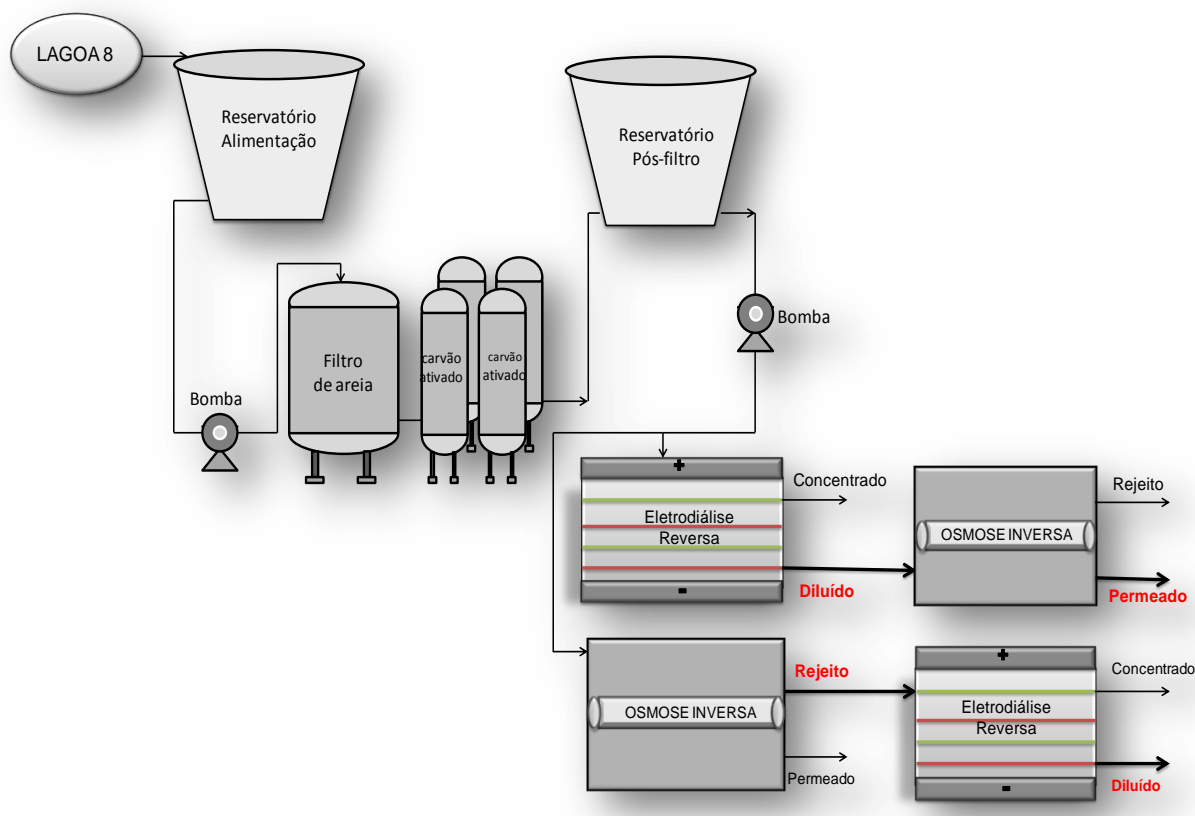


## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados na realização dos experimentos. Primeiramente, pode ser visto, na Figura 12, um fluxograma simplificado do processo, demonstrando que cargas da água industrial do Polo Petroquímico, uma vez captadas na Lagoa 8, foram diretamente enviadas até Universidade Feevale, sendo armazenadas em um reservatório de alimentação com capacidade de 15 m<sup>3</sup>.

Em seguida, as cargas foram imediatamente submetidas a um pré-tratamento, efetuado por intermédio de um filtro de areia e quatro filtros de carvão ativado. Conseqüentemente, passada essa etapa preliminar, a mesma água foi rearmazenada em um segundo reservatório pós-filtro, também com capacidade de 15 m<sup>3</sup>. Depois, encaminhou-se-a ao processo híbrido de EDR-OI, sendo a OI empregada para tratar o diluído da EDR, ao passo que no processo híbrido OI-EDR a EDR foi aplicada para tratar a água do rejeito da OI.

Figura 12 - Fluxograma do processo



Fonte: própria autora

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA INDUSTRIAL

O efluente utilizado nos experimentos foi coletado em uma indústria petroquímica, situada no Sul do Brasil, após o tratamento terciário, através de 8 lagoas de estabilização em série, sendo que o efluente foi coletado na lagoa n. 8, isto é, na última lagoa de tratamento de efluentes do polo petroquímico. A Figura 13, demonstra a lagoa 8 onde foi coletada a água industrial.

**Figura 13 - Vista aérea do tratamento de efluentes convencional do Polo Petroquímico de Triunfo**

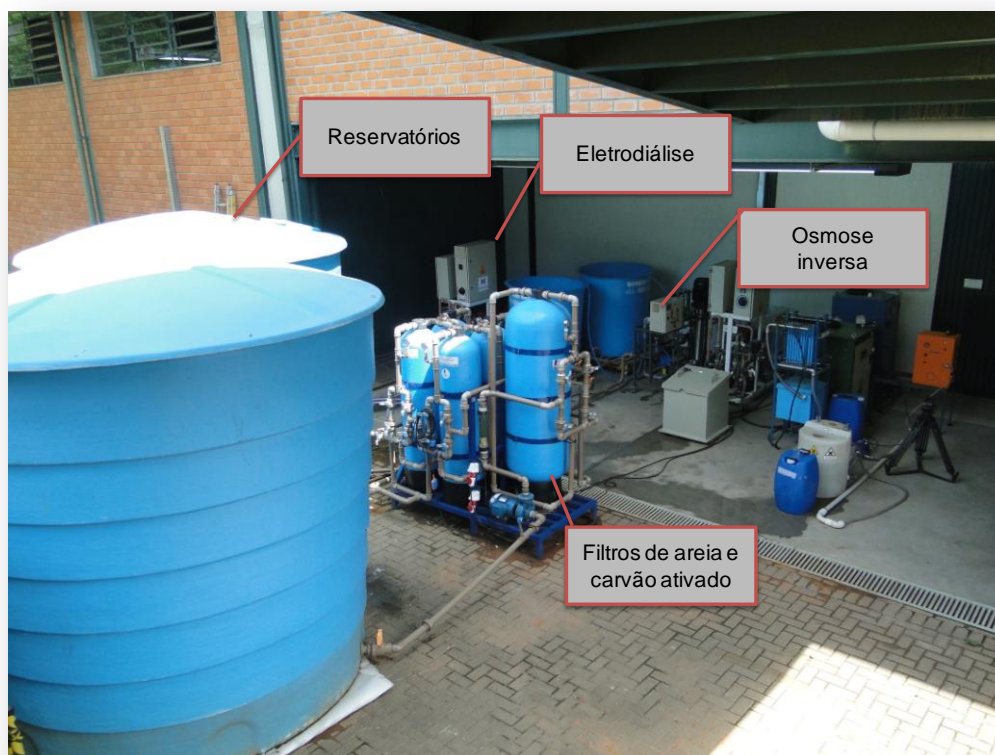


**Fonte: Hanzen (2016)**

#### 4.2. ÁREA DE ESTUDO

As amostras de efluente foram encaminhadas, semanalmente, através de um caminhão pipa, ao Laboratório de Tratamento de Efluentes do Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Feevale, o qual fica no Campus II, em Novo Hamburgo - RS. A Figura 14, demonstra uma vista geral dos materiais e equipamentos montados no local.

**Figura 14 - Vista geral do processo**



Fonte: própria autora

### 4.3. PRÉ-TRATAMENTO

O efluente coletado na indústria petroquímica, após tratamento terciário, passou por um pré-tratamento com filtros de areia e carvão ativado. O filtro de areia é preenchido com areia, com granulometria média de 0,61 a 1,23 mm, enquanto que o filtro de carvão ativado possui granulometria média de 0,71 a 2 mm. Todo o sistema possui a capacidade de tratar de  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  de efluente.

### 4.4. ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR)

#### 4.4.1. Sistema Piloto de EDR

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de eletrodialise reversa, modelo EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e, Hidrodex®, que possui dois *stacks*, com um total de 300 membranas eletrodialíticas, posto que cada um é composto por 75 membranas aniônicas, HDX 200 Hidrodex®, e 75 membranas

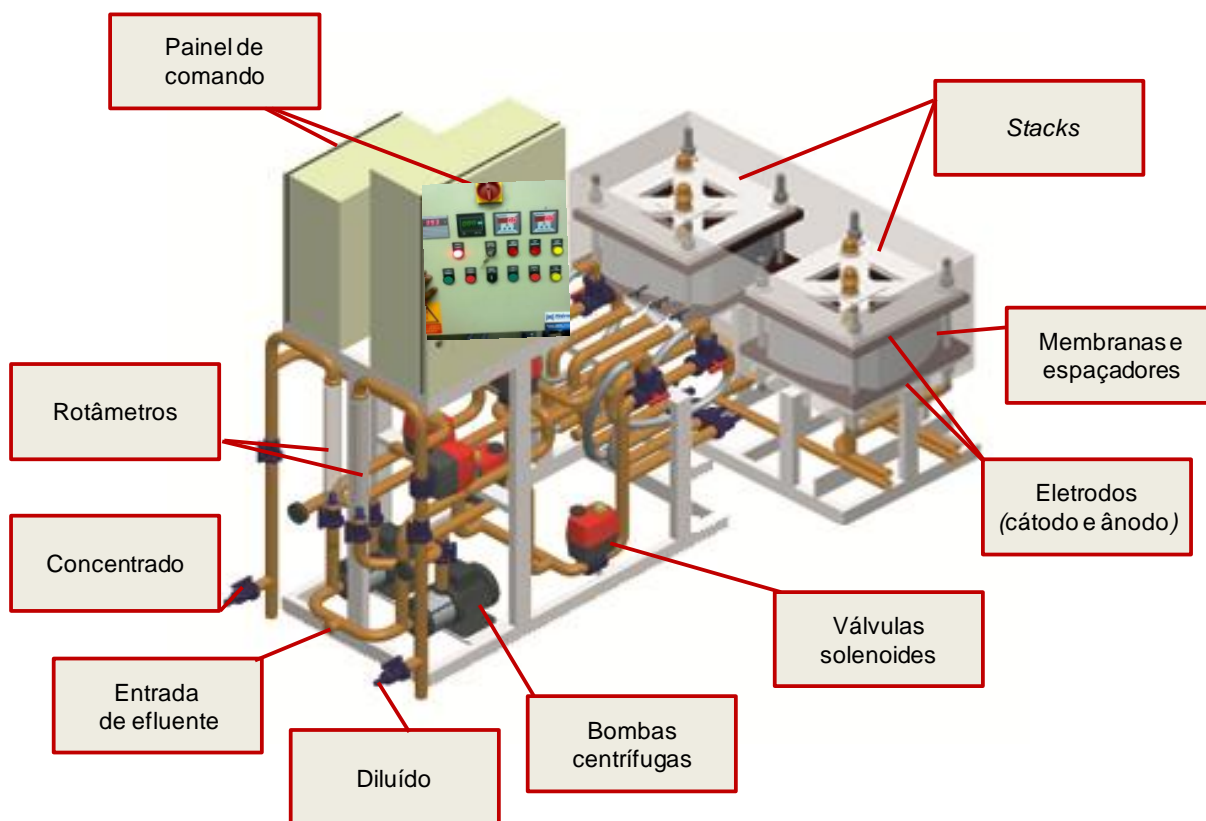
catiônicas, HDX 100 Hidrodex®, além de 150 espaçadores de polipropileno e dois eletrodos de titânio/platinizado. Na EDR, ocorre a mudança das polaridades dos eletrodos, ou seja, o cátodo torna-se anodo (+) enquanto que o anodo torna-se catodo (-) a partir de um dado período de tempo (a cada 15 minutos, neste caso). Assim os fluxos de água produto e de água descarte revertem-se, ao mesmo tempo em que se revertem os conjuntos de válvulas solenoides, e neste momento a energia aplicada aos eletrodos é desligada. A Figura 15, apresenta o equipamento piloto de EDR e a Figura 16, demonstra o esquema com as principais descrições do equipamento de EDR.

**Figura 15 - Equipamento piloto de EDR**



Fonte: própria autora

**Figura 16 - Esquema do equipamento piloto de EDR**



Fonte: própria autora

A Tabela 3 apresenta as características do equipamento utilizado.

**Tabela 3 - Características do equipamento de EDR**

Itens	Características	Quantidade
Membranas	Íons-Seletivas	300 peças
Espaçadores	Polipropileno	300 peças
Eletrodos	Titânio/platinizado	4 peças
Bombas centrífugas	Multiestágio em aço inox	2
Rotômetros	Vidro com estrutura em ABS	2
Capacidade	$2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	
Voltagem nos eletrodos	100 - 300 VDC	
Máximo da corrente elétrica	6 A	
Temperatura máxima	43°C	
Energia elétrica requerida	220 /380VAC, 60Hz Trifásica	
Pressão de trabalho	$2,0 - 3,0 \text{ Kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$	

Fonte: Hidrodex (2015)

#### 4.4.2. Membranas Íons-seletivas

As membranas íons-seletivas, empregadas neste estudo, foram fabricadas por uma empresa chinesa e adquiridas pela empresa brasileira HYDRODEX®. A Tabela 4 apresenta as principais características de cada membrana, sendo a HDX 100 a membrana catiônica e a HDX 200 a aniônica.

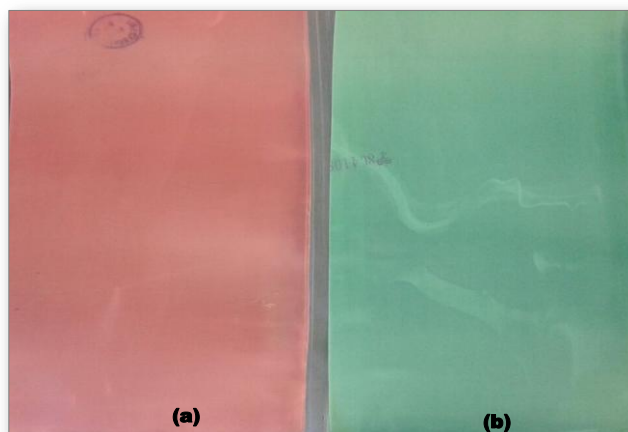
**Tabela 4 - Características das membranas de EDR**

Parâmetro	Membranas		Unidade
	Catiônica HDX 100	Aniônica HDX200	
Grupamento iônico ligado	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{NR}_3^+$	--
Contenção de água	35 – 50	30 – 45	%
Capacidade de troca iônica	$\geq 2,0$	$\geq 1,8$	$\text{mol.kg}^{-1}$ (seca)
Resistência da superfície (0,1mol NaCl)	$\leq 20$	$\leq 20$	$\Omega.\text{cm}^2$
Penetração Seletiva (0,1mol KCl/0,2mol KCl)	$\geq 90$	$\geq 89$	%
Resistência de ruptura	$\geq 0,6$	$\geq 0,6$	MPa
Grau de expansão	$\leq 2$	$\leq 2$	%
Permeabilidade de água	$\leq 0,1$ (abaixo de 0,2 MPa)	$\leq 0,2$ (abaixo de 0,035 MPa)	$\text{mL.h}^{-1}.\text{cm}^2$

Fonte: Buzzi (2013)

As membranas são diferenciadas visivelmente pela coloração, sendo a membrana catiônica (HDX 100) rosa, que apresenta grupamentos de ácido sulfônico ligados à matriz polimérica, e a aniônica (HDX 200) verde que possui grupos de aminas quaternárias. Na Figura 17, são apresentadas as duas membranas, (a) e (b), respectivamente.

**Figura 17 - Membranas chinesas fornecidas pela Hidrodex (a) Membrana catiônica - HDX 100; (b) Membrana aniônica - HDX 200**



Fonte: própria autora

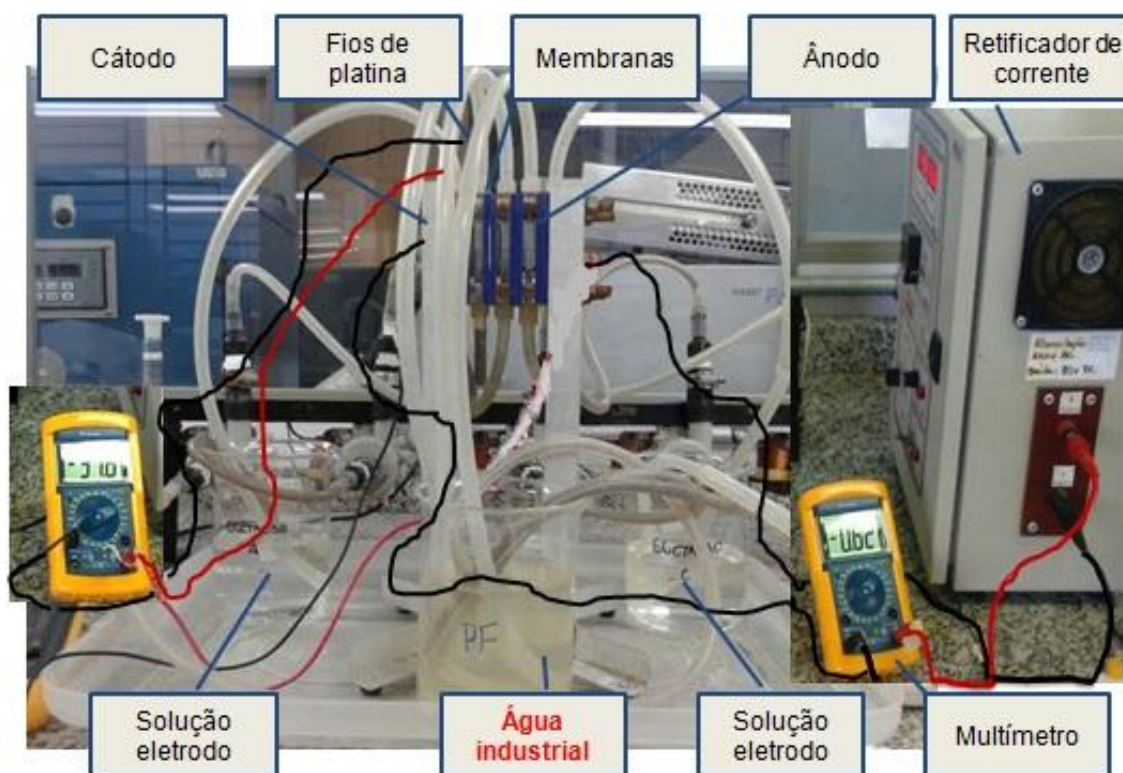
#### **4.4.3. Curvas Corrente-potencial**

Para a construção das curvas corrente-potencial as membranas catiônicas (HDX 100) e aniônicas (HDX 200) foram mantidas por 24 h na solução de trabalho, e a seguir foi utilizado um equipamento de eletrodialise de bancada com uma área efetiva de membrana de 16 cm<sup>2</sup>, com cinco compartimentos, que foi disposto da seguinte forma: no compartimento central, chamado compartimento diluído adicionou-se 500 ml de água industrial e outros compartimentos, denominados cátodo e ânodo, recircularam para o mesmo compartimento central. Cada recipiente foi conectado a uma bomba que realizou a recirculação das soluções, com a vazão de 1,7 L.h<sup>-1</sup> em cada compartimento. Nos extremos da célula, estavam os eletrodos cátodo e o ânodo, ambos de titânio metálico revestidos com óxido de titânio e óxido de rutênio. Nestes compartimentos foi utilizado 500 ml de uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (8 g.L<sup>-1</sup>) aos quais foram aplicadas sucessivas correntes.

As correntes foram aplicadas com auxílio de um retificador de corrente contínua (modelo RASATRONIC® de 80Vcc -20 A) que variaram gradualmente de 10 em 10 mA, com intervalo de três minutos sem aplicação de corrente. A cada variação de corrente foram coletados os valores de diferença de potencial entre os eletrodos e também das membranas aniônicas e catiônicas, com o auxílio de multímetros, utilizando-se como eletrodos de referência fios de platina, colocados nas extremidades de cada membrana. Após 2 minutos de aplicação de corrente, coletavam-se as leituras de corrente e potencial do sistema e do potencial de cada

membrana. Os dados de potencial e corrente coletados foram plotados como uma curva corrente (mA) x potencial (V), visando identificar as 3 regiões e o ponto de inflexão correspondente à corrente limite. A Figura 18 representa esquematicamente o processo utilizado.

**Figura 18 - Eletrodialíse de bancada**



Fonte: própria autora

#### 4.4.4. Experimentos realizados na EDR

##### 4.4.4.1. Otimização de operação do processo de EDR

De acordo com o estudo realizado por Venzke et al. (2015), que utilizou uma solução salina de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  para avaliar o comportamento da remoção de sais na EDR em diferentes configurações e potenciais aplicados. Os experimentos demonstraram que o sistema em série com dois *stacks* (150 membranas em cada *stack*) com potencial de 150 V e 250 V apresentaram uma eficiência de 80% de remoção de sais, quando comparado com os demais modos de configuração (1 *stack*, paralelo) e potenciais aplicados de 50 V. Nesse sentido, optou-se em operar o



sistema em série com os dois *stacks* (com as 300 membranas íons-seletivas) e com potenciais de 150 V e 250 V.

#### 4.4.4.2. *Ensaio realizado na EDR com a melhor condição encontrada*

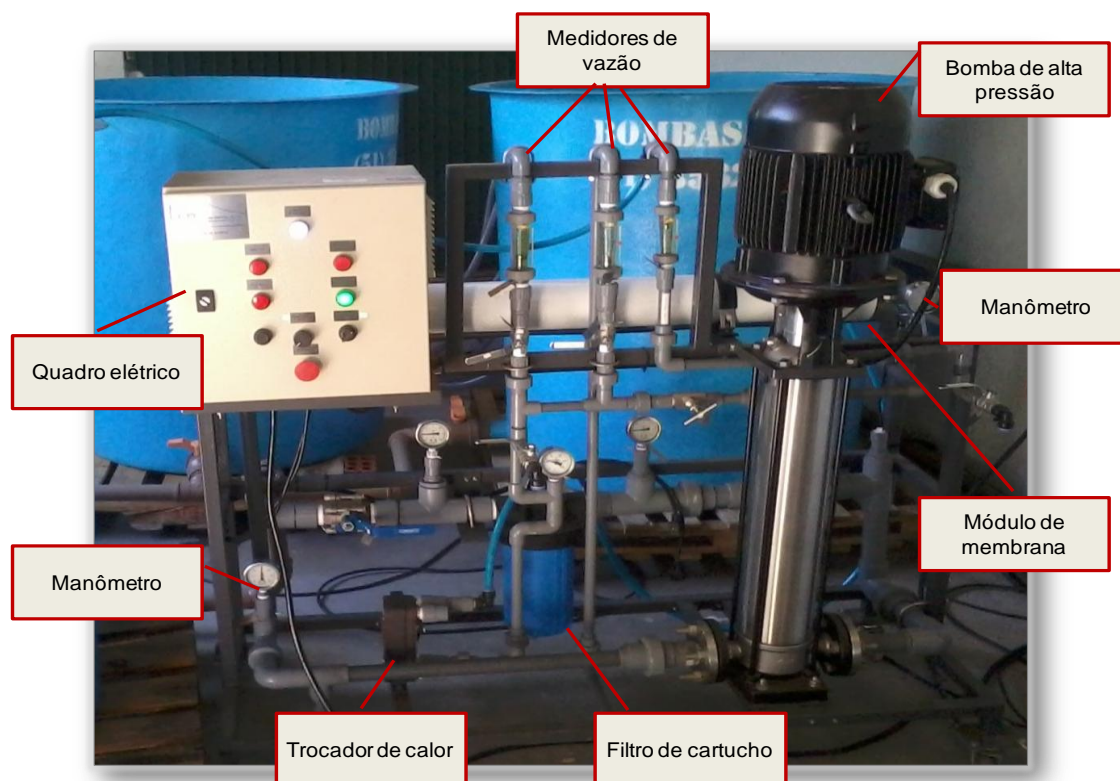
Os ensaios foram realizados com os dois *stacks* em série, com um total de 300 membranas íons-seletivas. No tratamento, aplicaram-se os potenciais elétricos de 150 V para a água industrial do pós-filtro e de 250 V para o rejeito da OI. Durante o experimento, foram monitorados, no intervalo de 4 horas, a condutividade e a corrente elétrica dos *stacks* nos cinco ciclos iniciais e, depois, nos cinco ciclos finais. Em sequência, foram realizadas análises físico-químicas e microbiológicas tanto no efluente pós-filtro quanto no diluído tratado pela EDR. A vazão do diluído foi de 600 L.h<sup>-1</sup>, e a vazão do concentrado, de 200 L.h<sup>-1</sup>, sendo que o percentual de recirculação do rejeito foi fixado em 25%.

## 4.5. OSMOSE INVERSA (OI)

### 4.5.1. Sistema Piloto de OI

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de OI, modelo *Pam Membranas Seletivas*. O sistema piloto de OI consiste em um quadro elétrico, medidores de vazão, manômetros, bomba de alta pressão, módulo de membrana, filtro de cartucho e um trocador de calor, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Sistema piloto de OI



Fonte: própria autora

#### 4.5.2. Membrana para OI

Nos experimentos de OI foi utilizada uma membrana comercial adquirida pelo fabricante *Dow Filmtec Membranes*. Na Tabela 5 estão apresentadas as características operacionais da membrana e a Figura 20 apresenta a membrana utilizada na OI.

**Tabela 5 - Dados referentes à membrana nova de OI fornecida pelo fabricante**

DADOS DA MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA	
Modelo	BW30 (4040)
Material	Membrana composta de poliamida
Configuração	Módulo espiral, invólucro em fibra de vidro
Área (m <sup>2</sup> )	7,2
Máxima vazão da alimentação (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,025
Faixa de pH da alimentação	2-11
Faixa de temperatura recomendada (°C)	45
Faixa de pressão recomendada (bar)	15,5
Limite de tolerância de cloro (ppm)	<0,01

(Continuação)

Máximo de SDI (15 minutos)	<5
Média de rejeição aos sais %	99,5

Fonte: *Dow Filmtec Membranes* (2016)**Figura 20 - Membrana espiral de OI**

Fonte: própria autora

#### 4.5.2.1. Limpeza da Membrana de OI

Após cada ensaio realizado, foi efetuada a limpeza da membrana com água da torneira. Durante o procedimento de lavagem foi medido o fluxo de água permeada, a cada 30 min, até atingir uma recuperação de 90% de sua permeabilidade hidráulica inicial.

#### 4.5.3. Caracterização da Membrana de OI

##### 4.5.3.1. Compactação

O experimento de compactação da membrana foi realizado com 150 L de água da torneira, com recirculação total durante um período de 3 h, sob uma pressão de 15 bar.

#### 4.5.3.2. Permeabilidade Hidráulica

Para a determinação da permeabilidade hidráulica foi utilizado um volume de 150 L de água da torneira, com recirculação total. A cada 30 min. foi medido o fluxo de água permeada através da membrana em pressões de 3, 5, 8, 10 e 15 bar. Com estes valores foram obtidas curvas de fluxo permeado versus pressão, determinando-se a permeabilidade hidráulica pelo coeficiente angular da reta.

#### 4.5.4. Experimentos realizados na OI

##### 4.5.4.1. Otimização das pressões empregadas na OI

Inicialmente, foram realizados diversos testes com água industrial do pós-filtro para definir qual a pressão a ser empregada nos ensaios seguintes. Deste modo, as pressões aplicadas foram 5, 8, 10, 12 e 15 bar e avaliou-se o comportamento da condutividade do permeado e do rejeito, assim como a recuperação do permeado e o consumo de energia em cada pressão aplicada durante um período de 3 h. No entanto, a condição ideal encontrada foi a de 8 bar por apresentar os melhores resultados quanto a qualidade de água do permeado.

##### 4.5.4.2. Ensaios realizados com a melhor condição encontrada

Os ensaios foram realizados com a pressão de 8 bar, sendo que a vazão do rejeito foi variada em cada experimento do processo híbrido (EDR-OI) para 150 L.h<sup>-1</sup>, 300 L.h<sup>-1</sup>, 450 L.h<sup>-1</sup> e 600 L.h<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram realizados em um período de 3 h, sendo que as características de pH e condutividade das amostras do permeado e do rejeito foram monitorados de 15 em 15 minutos, e no final de cada teste, amostras foram coletadas para análise, conforme item 4.6.

#### 4.6. MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises das amostras foram realizadas em triplicata, seguindo a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). A Tabela 6 indica os parâmetros analisados e os

respectivos métodos empregados. Todas as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório da Central Analítica da Universidade Feevale.

**Tabela 6 - Indica os parâmetros e os respectivos métodos empregados nas análises**

Parâmetro	Metodologia
Coliformes fecais e totais	Método com colilert Quanti tray por NMP
Condutividade	Condutivimétrico
DBO <sub>5</sub>	Manométrico
DQO	Titulométrico com refluxo aberto
pH	Potenciométrico
Óleos e Graxas	Extrator de soxhlet
Mercúrio	Fluorescência
Cloretos	Cromatografia Iônica (Dionex – ICS 5000)
Fósforo Total	
Nitrato	
Nitrito	
Sulfato	
Nitrogênio Amoniacal	Método titulométrico
Nitrogênio Total Kjeldahl	
Alcalinidade	
Sólidos Suspensos Totais	Método gravimétrico
Sólidos Totais	
Sólidos Dissolvidos Totais	
Alumínio	Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (Spectra AA 110, Varian Zeenit 600, Analytjc Jena)
Bário	
Cálcio	
Chumbo	
Cobre	
Cromo Total	
Estrôncio	
Zinco	
Ferro	
Magnésio	
Cor	
Dureza	
Sódio	
Níquel	

Fonte: Própria autora

#### 4.6.1. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

A identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com confirmação por comparação com a biblioteca NISTMS-2008. As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso, modelo GCxGC TOFMS LECO 7890A, nas condições: modo scan, faixa de varredura 35 a 400 u e coluna Rxi-5 SiMS (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). A Tabela 7 indica as condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas.

**Tabela 7 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massas**

Volume de Injeção	1 $\mu$ L
Temperatura do Injetor	280 °C
Modo de Injeção	Split pulsado
Injeção	Automática
Temperatura Inicial	60 °C
Taxa de Aquecimento 1	18 °C/min
Temperatura Final 1	200 °C por 6 min
Taxa de Aquecimento 2	6 °C/min
Temperatura Final 2	280 °C por 15 min
Temperatura da Interface	250 °C
Temperatura da Fonte de Íons	200 °C

Fonte: própria autora

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA INDUSTRIAL

A Tabela 8 apresenta as características da água industrial do Polo Petroquímico, após filtração de areia e carvão ativado, no período de dezembro de 2014 até janeiro de 2016.

Tabela 8 - Caracterização da água industrial

CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA INDUSTRIAL EMPREGADA NA OI E NA EDR				
PARAMETRO	UNIDADE	MÉDIA n(10)	MÍNIMO	MÁXIMO
Cloretos	mg.L <sup>-1</sup>	81,29	52,34	98,99
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	0,59	0,49	0,69
Sulfato	mg.L <sup>-1</sup>	421,1	328,6	528,2
Alcalinidade	mg.L <sup>-1</sup>	101,8	81,90	120,4
Condutividade	µS.cm <sup>-1</sup>	1215	1077	1332
Cor	Pt-Co	146,6	103,0	226,0
DBO <sub>5</sub>	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	6,67	6,00	8,00
DQO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	21,19	15,50	29,20
Dureza	mg.L <sup>-1</sup>	98,65	56,27	198,4
Fósforo Total	mg.L <sup>-1</sup>	0,54	0,53	0,54
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	0,08	0,07	0,09
Nitrogênio Amoniacal	mg.L <sup>-1</sup>	<5,00	<5,00	<5,00
Nitrogênio Total	mg.L <sup>-1</sup>	<5,00	<5,00	<5,00
Óleos e graxas	mg.L <sup>-1</sup>	<10,00	<10,00	<10,00
pH	-	7,40	7,03	7,86
Sólidos Totais	mg.L <sup>-1</sup>	988,0	822,0	1155
SDT	mg.L <sup>-1</sup>	934,0	793,0	1049
SST	mg.L <sup>-1</sup>	48,17	15,20	109,0
Coliformes Fecais	NMP/100mL	6,9.10 <sup>0</sup>	5,2.10 <sup>0</sup>	8,6.10 <sup>0</sup>
Coliformes Totais	NMP/100mL	2,4.10 <sup>3</sup>	1,4.10 <sup>3</sup>	>2,4.10 <sup>3</sup>
Alumínio	mg.L <sup>-1</sup>	1,71	1,05	2,35
Bário	mg.L <sup>-1</sup>	0,70	0,25	1,29
Cálcio	mg.L <sup>-1</sup>	67,33	42,32	161,0
Chumbo	mg.L <sup>-1</sup>	<0,006	<0,006	<0,006
Cobre	mg.L <sup>-1</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo Total	mg.L <sup>-1</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Estrôncio	mg.L <sup>-1</sup>	0,20	0,09	0,26

(Continuação)

Ferro	mg.L <sup>-1</sup>	1,43	0,81	2,45
Magnésio	mg.L <sup>-1</sup>	31,32	13,95	37,43
Mercúrio	µg.L <sup>-1</sup>	<0,003	<0,003	<0,003
Níquel	mg.L <sup>-1</sup>	0,02	0,01	0,03
Sódio	mg.L <sup>-1</sup>	227,0	175,0	258,0
Zinco	mg.L <sup>-1</sup>	0,10	0,07	0,14

(&lt;) limite de detecção

Fonte: própria autora

Conforme a Tabela 8, na água industrial do pós-filtro, alguns parâmetros (tais como nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos e graxas, chumbo, cobre, cromo total e mercúrio) apresentaram resultados abaixo do limite de detecção. Mas, por outro lado, observa-se que, outros parâmetros evidenciaram concentrações elevadas, tais como a cor, DQO, sólidos em suspensão e coliformes totais e fecais. Desse modo, constatou-se que, para a utilização como pré-tratamento, o filtro de areia e os filtros de carvão ativado não foram eficientes na remoção desses compostos. Neste caso, até para que se possa obter uma eficiência de remoção mais elevada, torna-se necessário um estudo mais específico e aprofundado, estabelecendo-se um dimensionamento mais criterioso, uma vez os filtros de areia e de carvão ativado são bastante utilizados, sendo considerados, ainda, uma alternativa eficaz na fase do pré-tratamento (SHENVI et al., 2015).

Bhattacharya et al. (2013), destacam que outros processos também podem ser utilizados como pré-tratamento, tais como a MF, a UF e a NF, pois estas técnicas aumentam o tempo de vida útil da membrana de OI, mantendo o seu desempenho e minimizando a formação de incrustações por precipitação na superfície da membrana. Nesse seguimento, Koo et al. (2011) utilizaram duas fases de pré-tratamento para tratar o efluente de uma indústria de óleo de palma. O efluente, após tratamento convencional, passou por um filtro de carvão e uma membrana de UF, sendo a principal função do pré-tratamento a remoção de 91% de bactérias e a remoção de 98% de sólidos suspensos para garantir um permeado de qualidade e, assim, aumentar o tempo de vida útil da membrana de OI. Por isso, nos últimos anos, os processos de pré-tratamento com MF e UF ganharam aplicabilidade, principalmente, para tratar águas industriais.

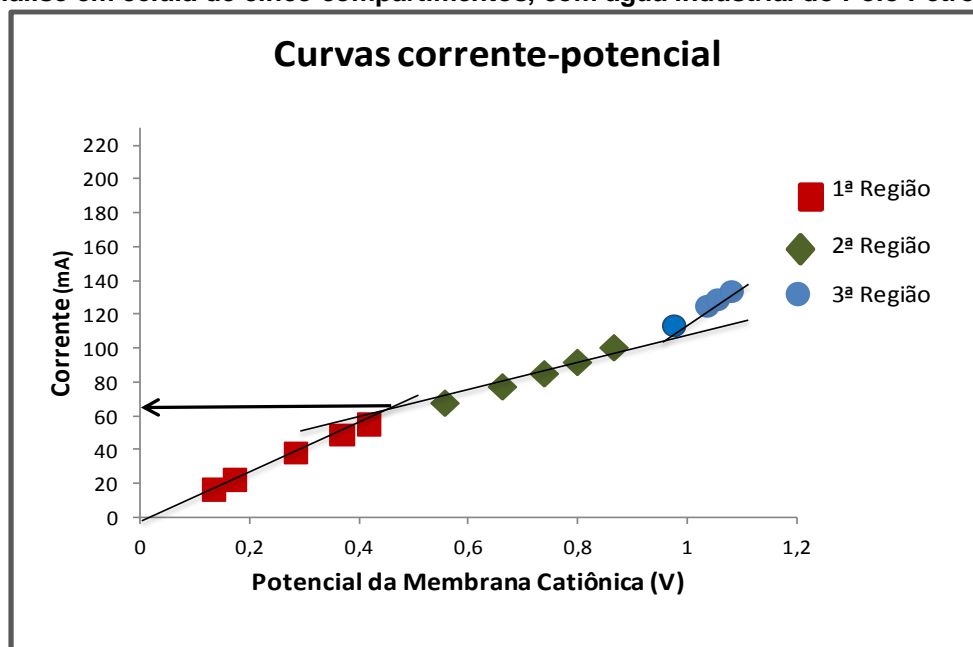


## 5.2. ELETRODIÁLISE (ED)

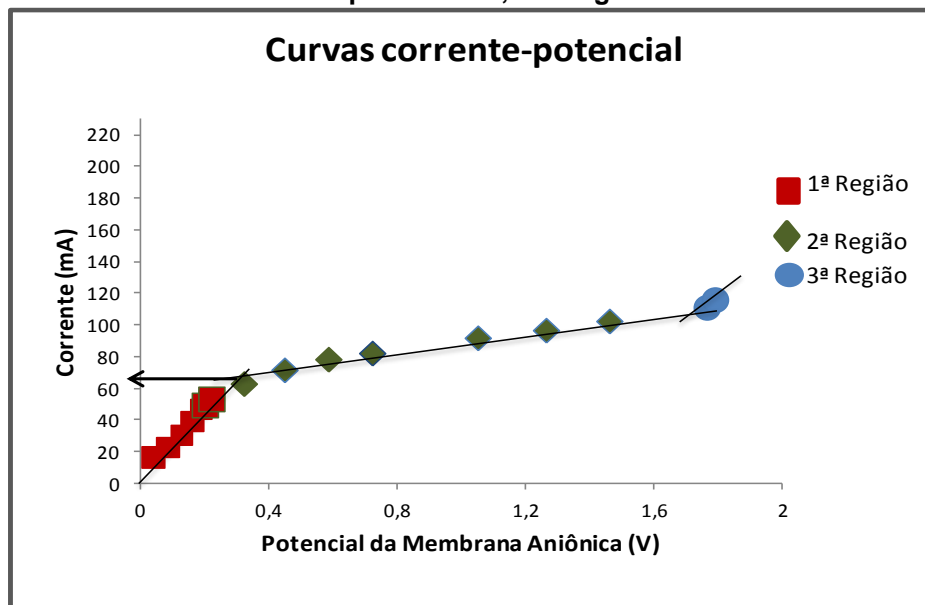
### 5.2.1. Curvas de polarização para ED de bancada

Conforme os Gráficos 1 e 2, nota-se que, as curvas obtidas para a membrana catiônica e aniônica apresentaram as três regiões de uma curva típica de polarização (GURRERI et al., 2014). Dessa forma, a primeira região indica uma relação linear entre corrente e potencial que corresponde à região ôhmica. Na segunda região (plateau), a corrente varia ligeiramente com a voltagem e corresponde à corrente limite. Após, na terceira região, também chamada de região sobrelimite, indica o aumento da corrente novamente com o aumento do potencial, e pode ser atribuída à condução de corrente pelas espécies  $H^+$  e  $OH^-$ , formadas pela dissociação da água. De acordo com as curvas obtidas, o valor adotado da corrente limite para a membrana catiônica e aniônica será de 60 mA, que aplicado em uma célula cuja a área da membrana é de  $16\text{ cm}^2$ , corresponde a densidade de corrente limite de  $3,75\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

**Gráfico 1 - Curvas corrente-potencial obtida para a membrana catiônica HDX 100 na eletrodiálise em célula de cinco compartimentos, com água industrial do Polo Petroquímico**



**Gráfico 2 - Curvas corrente-potencial obtida para a membrana aniônica HDX 200 na eletrodialise em célula de cinco compartimentos, com água industrial do Polo Petroquímico**



Fonte: própria autora

### 5.3. ELETRODIÁLISE REVERSA (EDR)

#### 5.3.1. Corrente limite para o sistema piloto de EDR (com dois *stacks* e vazão de 600 L.h<sup>-1</sup> de diluído)

A densidade de corrente limite foi determinada através da comparação das velocidades para a vazão da ED de bancada e do equipamento piloto de EDR. O cálculo das velocidades para ambas as vazões foi pesquisada nos experimentos realizados por Machado (2008). Para a vazão de 600 L.h<sup>-1</sup>, a densidade de corrente limite pode ser 7 (vezes) superior, quando comparada com a densidade de corrente limite da ED de bancada. Pode-se considerar que, com o aumento da vazão, a densidade de corrente também se torna mais elevada.

## 5.4. OSMOSE INVERSA (OI)

### 5.4.1. Resultados da Caracterização da Membrana

#### 5.4.1.1. Compactação

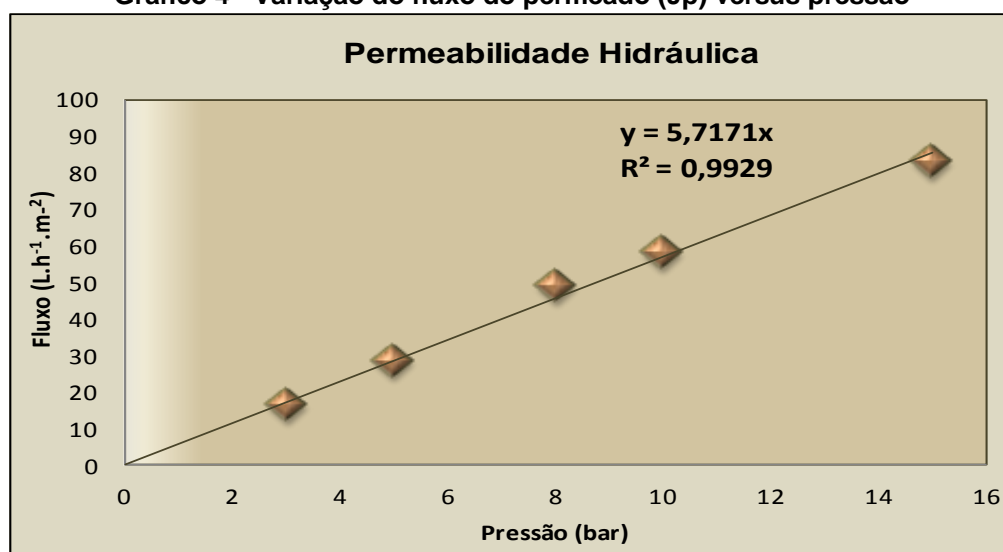
O Gráfico 3, demonstra o ensaio de compactação da membrana que possibilitou avaliar o comportamento do fluxo ao longo de 3 horas, nota-se que o fluxo manteve-se na média de 54 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> após 150 min. de teste.



Fonte: própria autora

#### 5.4.1.2. Permeabilidade Hidráulica

O Gráfico 4, apresenta os fluxos de permeação versus a pressão transmembrana. Pode observar-se que, a permeabilidade hidráulica é de 5,71 e a relação fluxo versus pressão transmembrana é linear, ou seja, o fluxo do permeado aumentou linearmente com a pressão, conforme o esperado, pois se utilizou a água da torneira.

Gráfico 4 - Variação do fluxo do permeado ( $J_p$ ) versus pressão

Fonte: própria autora

#### 5.4.2. Avaliação das pressões empregadas na OI

Os experimentos, com água industrial em diferentes pressões, foram realizados para definir qual a pressão a ser utilizada nos ensaios posteriores. A Tabela 9 demonstra as diferentes pressões aplicadas, bem como a recuperação, as condutividades do permeado e do rejeito e o consumo de energia.

**Tabela 9 - Diferentes pressões aplicadas, bem como a recuperação as condutividades do permeado, do rejeito e o consumo de energia**

Pressão (bar)	Recuperação (%)	Cond. do Permeado ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Cond. do Rejeito ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )	Consumo de energia (Watts.L <sup>-1</sup> de permeado)
1,5	11	19,0	1300	234
5	37	12,8	1807	474
<b>8</b>	<b>52</b>	<b>10,0</b>	<b>2000</b>	<b>711</b>
10	54	16,7	2200	908
12	56	36,5	2400	1106

Fonte: própria autora

Nesse sentido, a melhor condição encontrada foi a de 8 bar por apresentar uma menor condutividade, além disso a recuperação também foi satisfatória, estando de acordo com estabelecido pela literatura que é entre 40 a 60% (McGovern et al., 2014). Além do gasto energético que foi razoável, pois foi aplicada uma pressão intermediária, frisa-se que quanto maior a pressão empregada maior será o consumo de energia.

## 5.5. RESULTADOS DOS PROCESSOS HÍBRIDOS

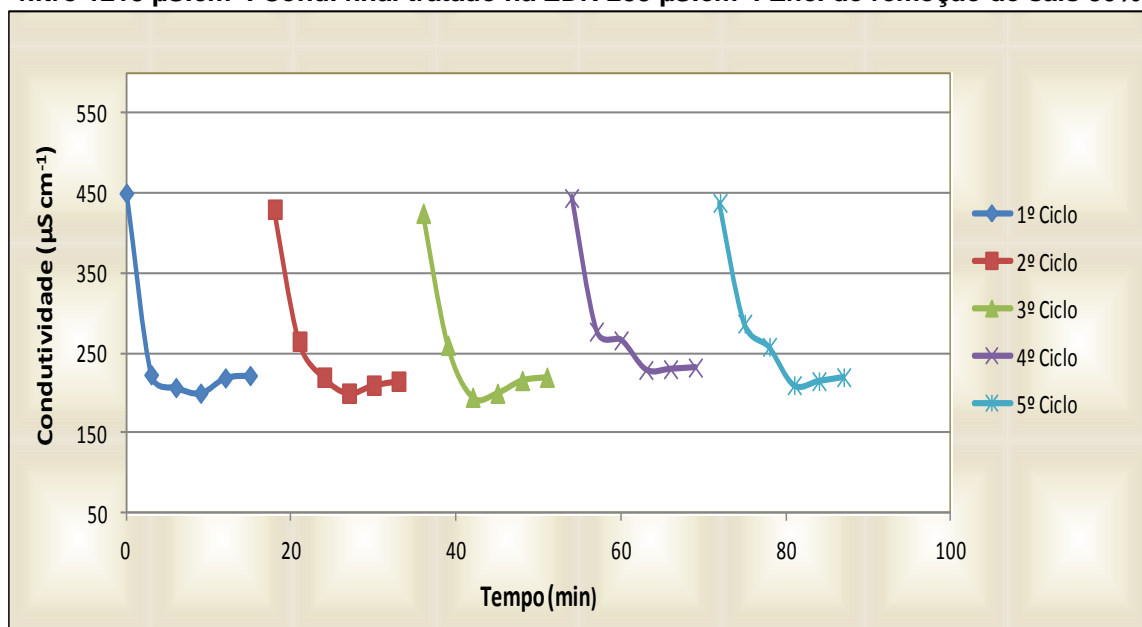
### 5.5.1. Processo Híbrido EDR-OI

Relembra-se que, no processo híbrido EDR-OI, o diluído da EDR passa a ser tratado na OI, ocasião em que os ensaios produzidos na EDR, de modo a tratar a água industrial do pós-filtro, foram realizados com um potencial de 150 V. Assim, durante um período de 4 h, nos ciclos iniciais e finais, monitorou-se a condutividade tanto do diluído quanto do concentrado, bem como a densidade de corrente em cada *stack*.

No Gráfico 5, apresenta-se o comportamento da condutividade em cada ciclo de 15 min, sendo que, no início de cada ciclo, a condutividade do diluído foi mais elevada, ocorrendo, em seguida, um decaimento. Frente a essas condições, explica-se que o nível mais elevado da condutividade inicial dá-se em razão da troca de polaridade, pois, com a reversão, a solução que ocupava o compartimento concentrado torna-se a solução diluída. Porém, ao final do ciclo, nota-se, novamente, um discreto aumento na condutividade, que, segundo Warsinger et al. (2014), pode ser explicado pelo acúmulo de sais na superfície das membranas, impedindo a migração dos íons através delas.

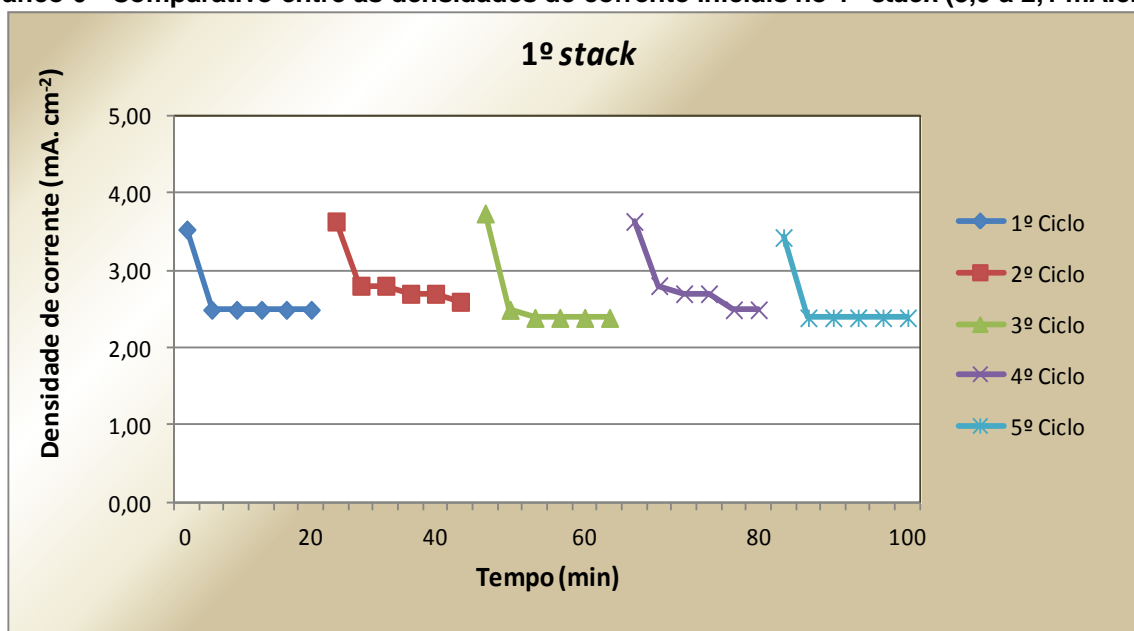
Observa-se que, a condutividade final de cada ciclo estabilizou na média de  $233 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Logo, em comparação à condutividade inicial do pós-filtro, que foi de  $1215 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , obteve-se uma eficiência de remoção de 80% de sais. Após 4 horas de operação, os cinco ciclos finais foram monitorados para avaliar a estabilidade do sistema em função do tempo, no entanto, foi observado que os ciclos mantiveram a estabilidade durante este período. A seguir, com a estabilização do sistema, as amostras do diluído foram coletadas e enviadas para realização das análises físico-químicas e microbiológicas, conforme item 4.6.

**Gráfico 5 - Monitoramento da condutividade do diluído nos ciclos iniciais. Cond. inicial do pós-filtro 1215  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cond. final tratado na EDR 233  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Efic. de remoção de sais 80%**

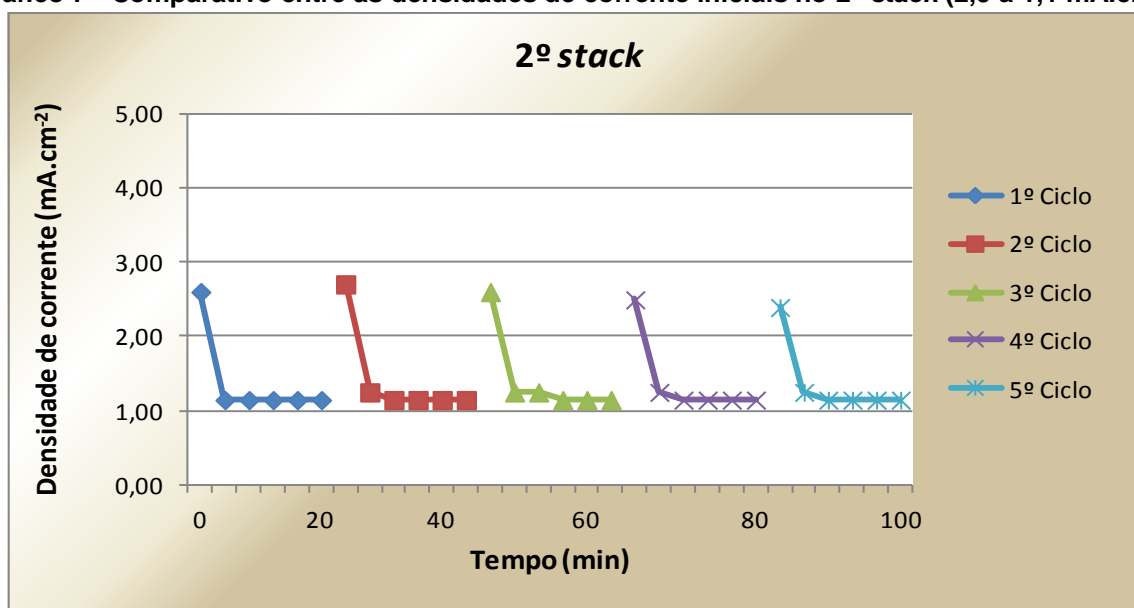


Fonte: própria autora

A corrente gerada é decorrente do potencial aplicado ao sistema. Logo, para o experimento foi observado uma variação de densidade de corrente ao longo dos ciclos. Nos Gráficos 6 e 7 têm-se um comparativo das variações das densidades do 1º e do 2º *stack*. Observa-se, que a densidade de corrente no início de cada ciclo é mais elevada, pois os valores de condutividade são superiores. A seguir, com o passar do tempo a densidade estabiliza na média de 2,1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  no 1º *stack* e 1,1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  no 2º *stack*. Conforme pode ser visto no Gráfico 7, a corrente no 2º *stack* é sempre menor, e conseqüentemente ocorre uma maior resistência neste *stack* para o transporte iônico, uma vez que a água industrial já foi previamente tratada no 1º *stack*.

Gráfico 6 - Comparativo entre as densidades de corrente iniciais no 1º stack (3,9 a 2,1 mA.cm<sup>-2</sup>)

Fonte: própria autora

Gráfico 7 - Comparativo entre as densidades de corrente iniciais no 2º stack (2,9 a 1,1 mA.cm<sup>-2</sup>)

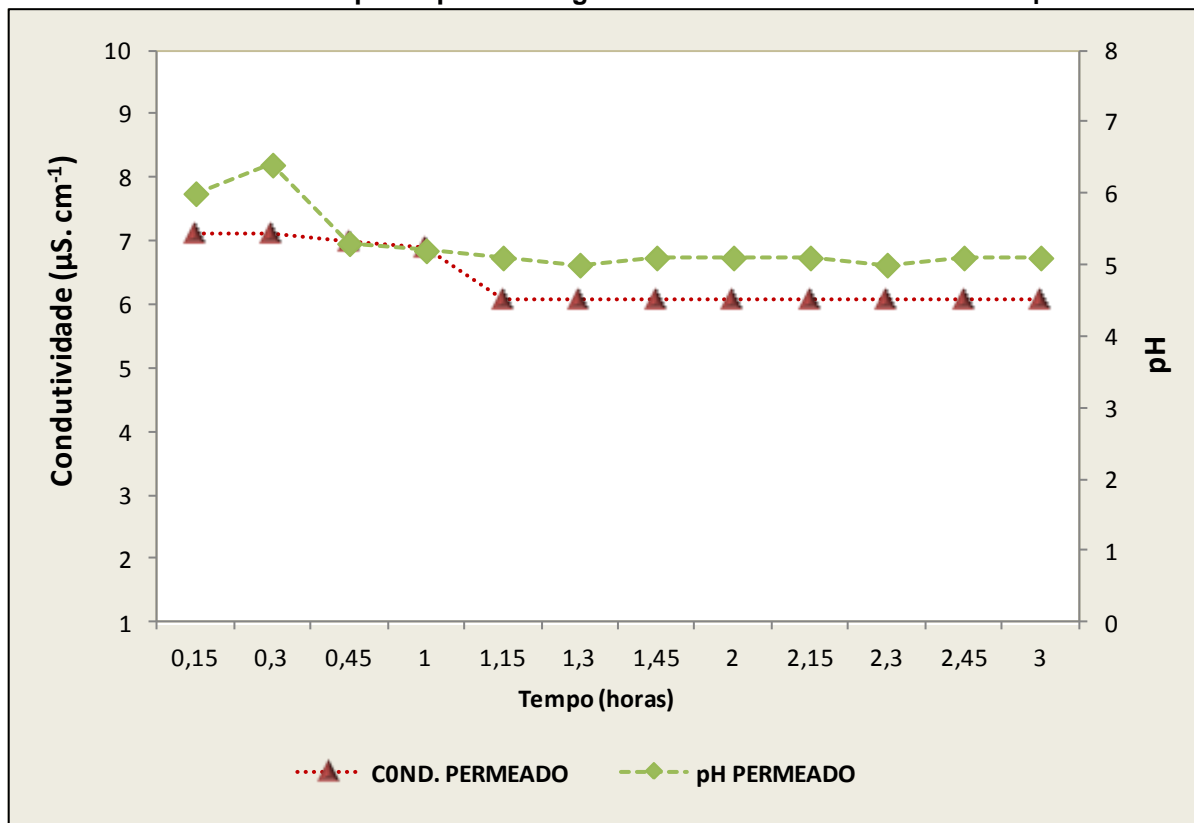
Fonte: própria autora

#### 5.5.1.1. Experimentos realizados na OI empregando o diluído da EDR

O diluído da EDR passa a ser tratado no processo de OI com aplicação de uma pressão de 8 bar durante às 3 h de teste. O Gráfico 8, demonstra que o permeado apresentou uma condutividade estável, de 6,08  $\mu\text{S.cm}^{-1}$ , e o pH

permaneceu na média dos 5,1. Já, em comparação à condutividade diluído, que foi de  $233 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , obteve-se uma eficiência remoção de 97,4% de sais.

**Gráfico 8 - Condutividade e pH do permeado gerado no sistema de OI durante um período de 3 h**

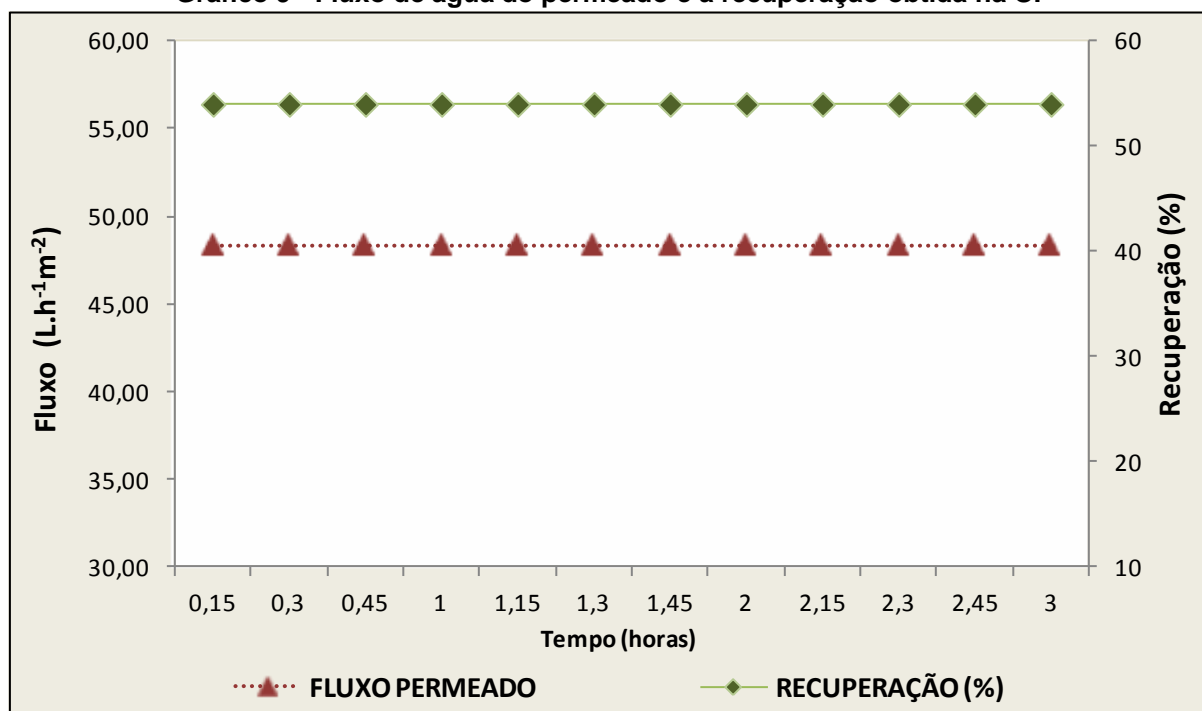


Fonte: própria autora

O Gráfico 9, apresenta os fluxos e a recuperação de permeado. Nota-se, que a vazão do rejeito foi mantida constante, em  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , já o fluxo do permeado não variou durante o teste de 3 h, mantendo-se estável em  $48,33 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . Neste experimento obteve-se uma recuperação de 54% de água no permeado, estando abaixo do valor encontrado pela literatura, uma vez que Loganathan et al. (2015) relatam que um sistema híbrido EDR-OI melhora o fluxo do permeado, podendo alcançar até 77% de recuperação.



Gráfico 9 - Fluxo de água do permeado e a recuperação obtida na OI



Fonte: própria autora

A Tabela 10 apresenta as características da água industrial, após filtração em filtro de areia e carvão ativado, bem como os resultados obtidos após o tratamento realizado na EDR e os resultados após a combinação da EDR com a OI, e, ainda, as remoções obtidas para cada ensaio, além dos limites estabelecidos para reuso.

**Tabela 10 - Monitoramento analítico dos parâmetros. Condições de operação na EDR: dois stacks (com 300 membranas), potencial elétrico de 150 V, vazão do diluído a 600 L.h<sup>-1</sup> e vazão do concentrado a 200 L.h<sup>-1</sup>. Condições de operação na OI: 8 bar, vazão do permeado a 348 L.h<sup>-1</sup> e vazão do rejeito a 300 L.h<sup>-1</sup>**

Parâmetros	Pós-filtro	Diluído da EDR	Efic. (%)	EDR-OI	Efic. (%)	Limite	
						Torres	Caldeira
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	81,29	7,52	90,74	0,21	99,73	44,00	n.e
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	0,59	0,08	86,44	0,01	98,30	n.e	n.e
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	421,1	56,98	86,47	<0,07	99,98	44,00	n.e
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	101,8	2,80	97,25	1,50	98,00	26,00	n.e
Condutividade (µS.cm <sup>-1</sup> )	1215	233,6	80,77	6,08	99,49	165,0	0,30
Cor (Pt-Co)	146,6	54,50	62,84	0	100,0	n.e	n.e
DBO <sub>5</sub> (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6,67	<5,00	25,00	<5,00	25,00	n.e	n.e
DQO (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	21,19	10,22	51,80	<0,5	98,00	3,50	n.e
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	98,65	12,70	87,13	<0,5	99,49	30,00	0,12
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,54	0,06	89,03	<0,02	96,29	1	n.e

(Continuação)							
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	0,08	0,01	87,50	<0,001	98,75	n.e	n.e
Nitrogênio Amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> )	<5,00	<5,00	-	<5,00	-	n.e	n.e
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<5,00	<5,00	-	<5,00	-	n.e	n.e
Óleos e graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	<10,00	<10,00	-	<10,00	-	n.e	n.e
pH	7,40	3,60	-	5,55	-	7,0-8,0	6,0-7,0
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	988,0	190,7	80,69	137,5	86,08	n.e	n.e
SDT (mg.L <sup>-1</sup> )	934,0	180,7	80,65	95,00	90,00	n.e	n.e
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	48,17	21,80	54,58	<1,0	98,00	2,00	n.e
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	6,9.10 <sup>0</sup>	ausente	100,0	ausente	100,0	n.e	n.e
Coliformes Totais (NMP/100mL)	2,4.10 <sup>3</sup>	1,4.10 <sup>3</sup>	42,00	ausente	100,0	n.e	n.e
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	1,71	<0,57	66,66	<0,57	66,66	n.e	n.e
Bário (mg.L <sup>-1</sup> )	0,70	0,57	18,57	<0,01	98,57	n.e	n.e
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	67,33	3,60	94,65	3,20	95,25	30,00	0,12
Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,06	<0,06	-	<0,06	-	n.e	n.e
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	-	<0,01	-	n.e	n.e
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	-	<0,01	-	n.e	n.e
Estrôncio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,20	0,10	50,00	0,03	85,00	n.e	n.e
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	1,43	0,67	53,00	0,01	99,30	0,10	0,01
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	31,32	0,50	98,40	0,45	98,56	0,50	0,25
Mercurio (µg.L <sup>-1</sup> )	<0,03	<0,03	-	<0,03	-	n.e	n.e
Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	0,02	0,01	50,00	0,01	50,00	n.e	n.e
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	227,0	23,98	89,44	5,25	97,69	n.e	n.e
Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )	0,10	<0,05	50,00	<0,05	50,00	n.e	n.e

(<) limite de detecção

(n.e) não especificado pela indústria

Limites para torres de resfriamento e caldeira estabelecidos pela indústria estudada

Fonte: própria autora

De acordo com a Tabela 10, na água industrial do polo petroquímico, alguns parâmetros como nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos e graxas, chumbo, cobre, cromo total e mercúrio apresentaram resultados abaixo do limite de detecção. Após, o tratamento realizado pela EDR, determinados parâmetros, os quais, a DBO<sub>5</sub>, DQO, cor, Sólidos Suspensos Totais (SST) e coliformes totais, apresentaram, respectivamente, um percentual de remoção de 25,00%, 51,80%, 62,84%, 54,58% e 42,00%. Em efeito, muito embora tenha ocorrido certa taxa de remoção para esses

compostos, sabe-se que a técnica de EDR remove somente íons e moléculas carregadas ionicamente. Entretanto, pôde-se observar que houve uma diminuição nos índices de DBO e coliformes totais, devido ao acúmulo de matéria orgânica na superfície da membrana e, ou no interior de seus poros, em decorrência da formação de *fouling*. Nesse sentido, Lee et al. (2009) afirmam, em seu estudo, que os compostos orgânicos já devem ser eliminados no pré-tratamento, justamente para evitar o aumento da resistência e a queda na eficiência da remoção de íons.

Por outro lado, os parâmetros níquel, bário, estrôncio e zinco apresentaram uma eficiência de remoção menor que 50%. Nesse particular, a extração percentual para estes índices mencionados foram inferiores à medida que as concentrações iniciais também foram menores.

No mais, salienta-se que, para a remoção dos íons, a EDR apresentou um bom desempenho, pois se obteve uma extração acima de 90% para os sais de cloretos, alcalinidade, cálcio e magnésio. Depois, para o sulfato, condutividade, dureza, nitrato, nitrito, fósforo total, Sólidos Totais (ST), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e sódio, as eficiências de remoções obtidas foram acima de 80%, apenas o parâmetro ferro apresentou uma eficiência menor de 53%. Embora, a remoção tenha sido elevada para a condutividade e para o sulfato, ambos os parâmetros não atenderam aos padrões estabelecidos para torres de resfriamento. Assim como, outras substâncias tais como o ferro, pH, DQO e SST também ultrapassaram os limites definidos pela indústria. Já para a caldeira, a maioria dos parâmetros não atende as especificações, uma vez que os valores são bem mais restritivos quando comparado com as torres de resfriamento.

Observa-se, nitidamente, que as concentrações de cátions e ânions, durante o tratamento realizado pela EDR, apresentaram uma redução bastante significativa. Nota-se, inclusive, que foram encontradas diferentes taxas de remoção para cada íon. Assim, considerando os Raios Iônicos (RI) e as cargas dos cátions  $Mg^{2+}$  (RI = 0,71 Å),  $Ca^{2+}$  (RI = 0,99 Å),  $Na^+$  (RI = 1,13 Å),  $Ba^{+2}$  (RI = 1,36 Å), o  $Mg^{2+}$  apresentou a maior migração – percebe-se, nessas circunstâncias, que o íon  $Mg^{2+}$  possui o menor raio iônico, o que possibilita mais mobilidade, ao passo que também apresenta a maior carga, permitindo, com isso, uma ampla ação no campo elétrico, e proporcionando, assim, uma maior migração. Já em relação aos ânions, o íon  $Cl^-$  foi o que apresentou a maior migração. Portanto, apesar do íon  $SO_4^{2-}$  ter a maior carga, seu raio iônico (RI = 2,4 Å) é maior do que o raio iônico do  $Cl^-$  (RI = 1,67 Å), fazendo

com que o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  apresente menor mobilidade e, conseqüentemente, menor migração (MACHADO, 2008; VALERO et al., 2014; TANAKA, 2015).

Goodman et al. (2013) e Valero et al. (2014) aplicaram ED e EDR para tratar águas residuais, sendo que também observaram, em suas respectivas pesquisas, que o íon cloreto possui a maior mobilidade quando comparado com o íon sulfato, à medida que este ânion apresenta uma menor mobilidade devido ao seu maior tamanho. Nesse contexto, evidencia-se, portanto, que as eficiências de remoção de cátions e ânions pelo tratamento com EDR podem ser influenciadas pela carga dos íons e pelo raio iônico, além das condições operacionais, como o potencial elétrico aplicado, por exemplo. Não obstante, os apontamentos de Rodrigues et al. (2008), por sua vez, também demonstraram que a velocidade de migração de cada íon depende da sua carga e do potencial elétrico aplicado.

As eficiências de remoção obtidas no presente trabalho foram semelhantes aos resultados alcançados por Machado (2008), que também aplicou a EDR ao tratamento de efluentes, obtendo uma eficiência de remoção de 90% para os cloretos, 88% para os SDT, 87% para a condutividade, 83% de alcalinidade, 60% de dureza, 92% de cálcio, 57% de cor e 85% para o sulfato, sendo a recuperação de água tratada de 82%. Dessa forma, conforme os resultados obtidos, pode-se afirmar, no mínimo, que seria viável reutilizar o efluente tratado na reposição de torres de resfriamento.

Em seguida, lembra-se que Goodman et al. (2013) aplicaram a EDR em águas residuais, com uma redução na condutividade em 72%, incluindo a remoção de 84% de cálcio, 76% de cloreto, 64% de sódio, 89% de magnésio e 70% de SDT. Chao et al. (2007) também empregaram a EDR para tratar o efluente, atingindo uma remoção de 90% da condutividade e uma taxa de recuperação de água tratada de 75%, nível então idêntico ao deste trabalho, que foi de 75%.

Quanto aos resultados do sistema híbrido (EDR-OI), segundo se demonstra na Tabela 10, obteve-se uma extração acima de 95% para os cloretos, nitrato, nitrito, sulfato, cor, DQO, dureza, fósforo total, SST, coliformes totais e fecais, bário, sódio, ferro e alcalinidade, sendo que esta última apresentou uma concentração abaixo de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Segundo Rovani (2012) e Koo et al. (2011), a alcalinidade indica a quantidade de bicarbonatos e carbonatos na água, os quais, se não forem controlados, podem formar precipitados de carbonato de cálcio e magnésio, que danificam os sistemas de geração de vapor. Segundo Panigrahi et al. (2015), o

parâmetro ferro também deve ser muito bem controlado, pois este elemento, em excesso, pode causar incrustações nas tubulações das caldeiras.

Depois, quanto aos parâmetros de condutividade e SDT, a remoção foi, respectivamente, de 99% e 90%. Conforme Suárez et al. (2014), estes dois parâmetros estão diretamente relacionados, porque ambos indicam a quantidade de sais dissolvidos na água industrial. Apesar da remoção de condutividade ter sido elevada, ou seja, acima de 99,49%, a mesma não atende aos critérios estabelecidos para caldeiras, uma vez que o menor valor encontrado foi de  $6,08 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto o limite estabelecido é de  $0,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  – todavia, para torres de resfriamento, os resultados obtidos permanecem dentro do limite.

Contatou-se que a remoção de cálcio foi de 95,25%, ao passo que o magnésio apresentou uma eficiência de remoção de 98,56%. Porém, ambos os parâmetros não atendem aos critérios de qualidade de água para caldeira, pois apresentaram, respectivamente, um valor de  $3,2 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , e  $0,45 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , enquanto o limite estabelecido para caldeiras é de  $0,12 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (cálcio) e  $0,25 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (magnésio). De qualquer modo, para com a reutilização da água industrial em torres de resfriamento, os parâmetros encontram-se dentro dos limites estabelecidos. Contudo, frisa-se que, na água de alimentação de caldeiras, os parâmetros cálcio e magnésio não de ser restritivos, pois estes cátions atribuem dureza à água, podendo, assim, formar depósitos nas tubulações e prejudicar o equipamento (MALAKOOTIAN et al., 2010).

Quanto ao pH, tal como é indicado na tabela 10, os valores encontrados estão abaixo da faixa limite, razão pela qual, antes da água industrial ser reutilizada no processo produtivo, faz-se necessário um ajuste. Logo, pelas conclusões de Koo et al. (2011) e Panigrahi et al. (2015), o controle de pH deve ser bem rigoroso, pois um pH inferior ao recomendado poderá provocar corrosão nas tubulações, enquanto um pH elevado pode aumentar o potencial para a formação de incrustações.

Ao procurar-se publicações sobre a aplicação de processo híbridos (EDR-OI) ao tratamento de efluentes, principalmente para produção de água desmineralizada para caldeiras e torres de resfriamento, observou-se uma escassez de pesquisas referente à utilização dessas tecnologias para com esta finalidade. No entanto, existem pesquisas empregando a combinação de outros processos híbridos, como por exemplo, Koo et al. (2011) utilizaram um processo híbrido de UF e OI para recuperar o efluente de uma indústria de óleo de palma e utilizá-lo como água

desmineralizada, justamente para alimentar uma caldeira. Eles concluíram que o sistema reduziu 95,5% de SDT, mas a qualidade do permeado só atendeu os requisitos da alimentação de caldeira de água por um período de funcionamento de, aproximadamente, 15 dias.

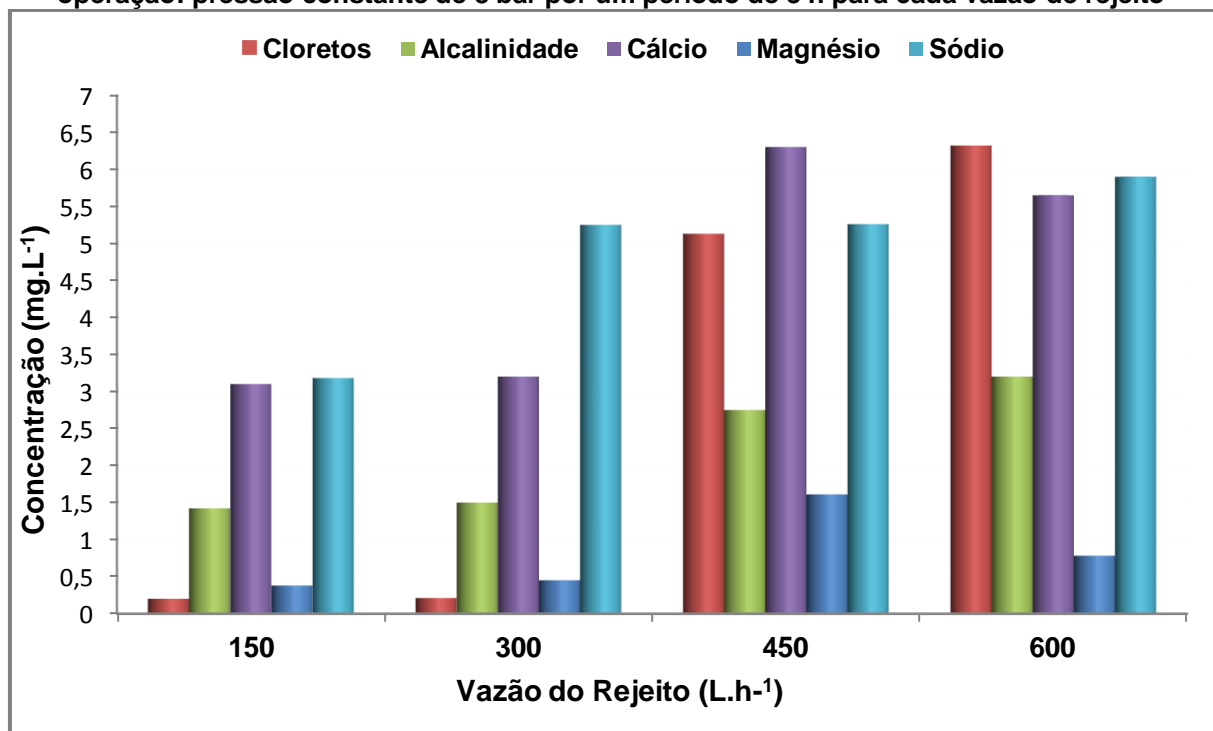
Já no experimento de Cuda et al. (2006), com a aplicação de OI e Troca Iônica (TI), eles obtiveram reduções de cerca de 99% de magnésio e cálcio. Enquanto isso, Wang et al. (2006) realizaram um estudo com sistemas integrados de membranas UF e MF como sistema de alimentação para a OI, a fim de tratar água de torres de resfriamento – os resultados foram uma remoção de 99,5% de cálcio e 99,4% de magnésio. Também a fim de obter-se água de alta qualidade para caldeira, Suárez et al. (2014) utilizaram uma planta piloto de OI, porém, os resultados foram menores que  $40 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para a condutividade, com uma redução de 98,2%.

Enfim, seguindo-se a proposta em aplicar o processo híbrido EDR-OI no intuito de analisar a viabilidade da reutilização do efluente tratado, resta evidenciado que a combinação é indicada na remoção dos compostos, uma vez que os resultados encontrados para as torres de resfriamento estão dentro dos critérios estabelecidos pela indústria petroquímica, com exceção do pH que deve ser ajustado. Entretanto, para o reuso dessa água em caldeiras, os parâmetros de condutividade, cálcio, magnésio e pH não atendem às exigências estabelecidas pela indústria. Além disso, a recuperação total de água tratada pelo processo híbrido EDR-OI foi de apenas 41%, o qual, posteriormente, será explicado no item 5.5.1.3.

#### *5.5.1.2. Monitoramento do permeado após a combinação da EDR-OI e variação da vazão de rejeito da OI*

A Gráfico 10 indica o monitoramento dos resultados analíticos do processo híbrido EDR-OI, sendo que a vazão de rejeito foi alterada em cada teste de  $150 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  para  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  e  $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

**Gráfico 10 - Monitoramento analítico dos parâmetros do processo híbrido EDR-OI, sendo que a vazão do rejeito foi variada em cada teste de 150 L.h<sup>-1</sup> para 300, 450 e 600 L.h<sup>-1</sup>. Condições de operação: pressão constante de 8 bar por um período de 3 h para cada vazão de rejeito**



Fonte: própria autora

O monitoramento analítico demonstrou que vários parâmetros (tais como sulfato, DBO<sub>5</sub>, DQO, dureza, fósforo total, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, óleos e graxas, SST, alumínio, chumbo, cobre, cromo total, mercúrio e zinco) não foram detectados pelo método analítico durante a alteração da vazão do rejeito (de 150 L.h<sup>-1</sup> para 300 L.h<sup>-1</sup>, 450 L.h<sup>-1</sup> e 600 L.h<sup>-1</sup>). Outros parâmetros, como os coliformes totais e fecais, também apresentaram resultados ausentes em todas as alterações da vazão do rejeito.

Por outro lado, conforme os resultados do Gráfico 10, percebe-se que para os cloretos, alcalinidade, cálcio, magnésio e sódio, a qualidade de água do permeado obtida foi a melhor para a vazão do rejeito de 150 L.h<sup>-1</sup>. Neste sentido, em ocorrendo uma velocidade de escoamento menor sobre a superfície da membrana, a qualidade de água melhora. Em seus estudos, Déon et al. (2013) relatam que, ao diminuir-se a velocidade tangencial sobre a superfície da membrana, pode-se aumentar o fenômeno de polarização por concentração, pois, neste caso, um perfil de concentração é formado na interface da membrana/solução.

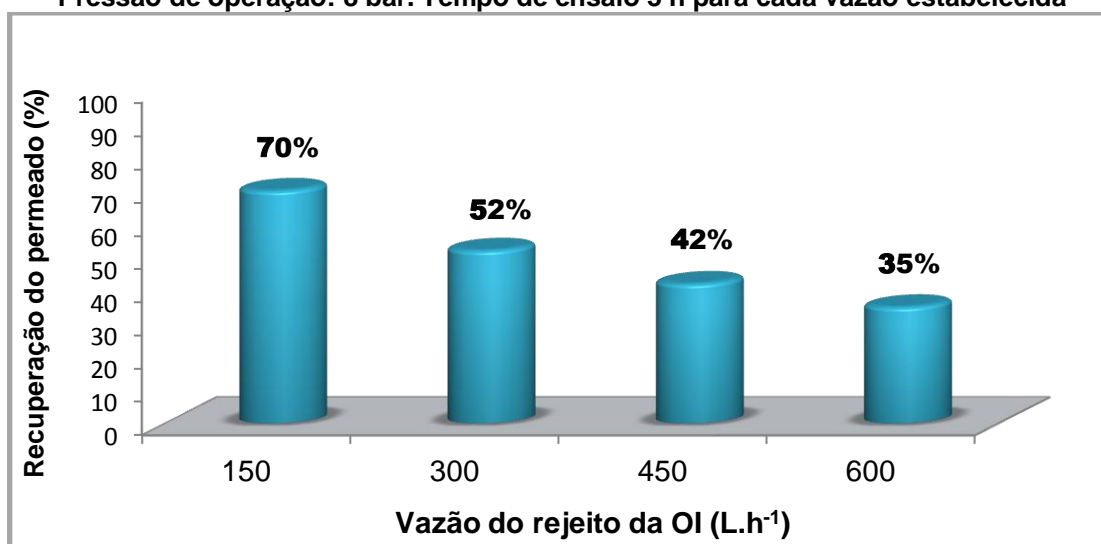
Desta forma, quanto menor for a velocidade de escoamento, o aumento de concentração de soluto na superfície da membrana torna-se mais pronunciado.

Dessa maneira, é constatado que esta camada limite pode atuar como uma barreira mais seletiva, aumentando as rejeições de soluto. Porém, Mulder (1996) salienta que, a camada polarizada causa a redução no fluxo do permeado e pode ser minimizada aumentando-se a velocidade de escoamento do fluido.

#### 5.5.1.2.1. Recuperação de água do permeado da OI

Em seguida, mediante as informações do Gráfico 11, são trazidos os resultados das recuperações obtidas para o permeado, então submetido ao tratamento pelo processo híbrido – explica-se que a recuperação de permeado da OI variou para cada vazão de rejeito estabelecida.

**Gráfico 11 – Alteração da vazão do rejeito da OI (150 L.h<sup>-1</sup> para 300 L.h<sup>-1</sup>, 450 L.h<sup>-1</sup> e 600 L.h<sup>-1</sup>). Pressão de operação: 8 bar. Tempo de ensaio 3 h para cada vazão estabelecida**



Fonte: própria autora

De acordo com o Gráfico 11, a variação da vazão do rejeito está diretamente relacionada com a recuperação de água obtida no permeado, ou seja: quanto menor a vazão de rejeito, maior será a recuperação de água obtida. Porém, vazões de rejeito menores tendem a aumentar as concentrações de solutos na superfície da membrana, formando incrustações, as quais provocadas pelo *fouling*, *scaling* e o *biofouling*, e diminuindo, assim, a vida útil da membrana, fator este condicionado pelo aumento da frequência de limpeza (KOO et al., 2011).

Dessa forma, McGovern et al. (2014) recomendam operar o sistema de OI com uma taxa de recuperação do permeado em torno de 40 a 60%, precisamente



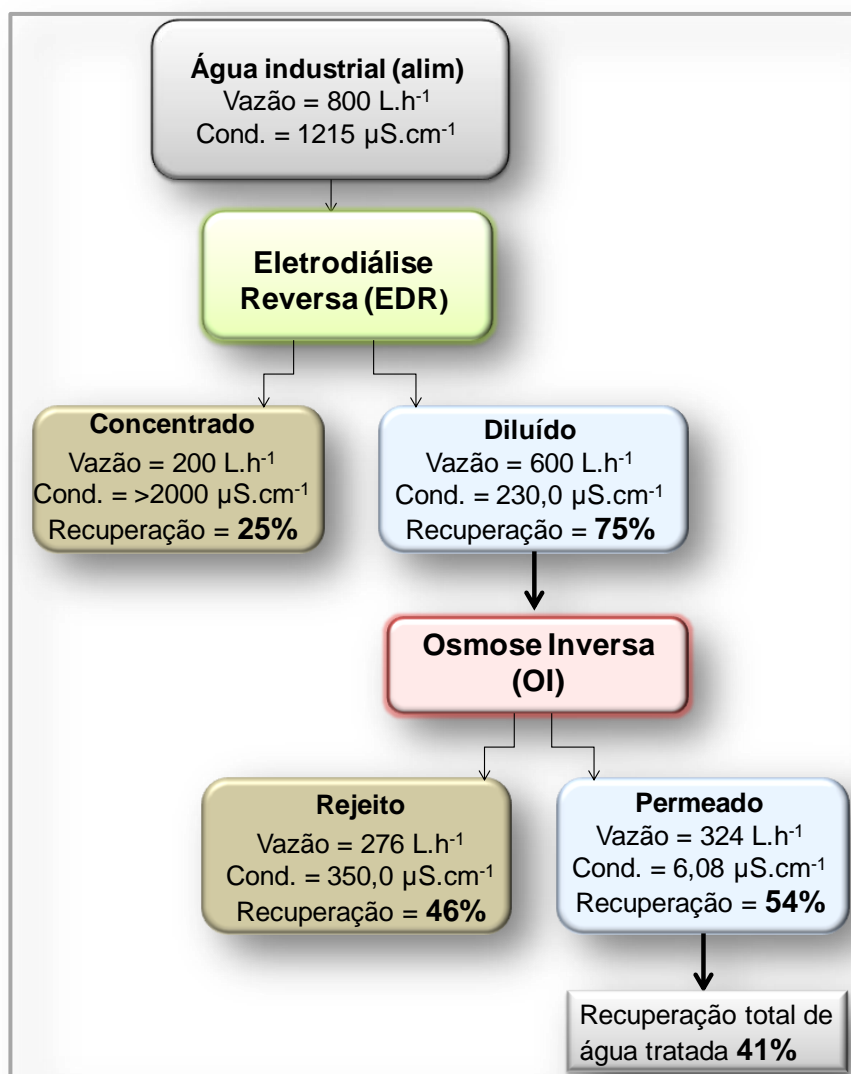
para evitar danos futuros à membrana. Além disso, Battacharya et al. (2013) observaram que, ao manter-se a recuperação do permeado na faixa apropriada, garante-se o aumento de vida útil da membrana, preservando o seu desempenho e minimizando a formação de incrustações por precipitação na sua superfície.

De acordo com Fortino (2012), outro fator de relevância a considerar-se é a queda do fluxo do permeado, que se torna mais elevada com o aumento de concentração do soluto na interface da membrana/solução, o que reduz a força motriz para a separação. Nesse caso, como o tempo de ensaio foi de apenas 3 h para cada vazão estabelecida, não se observou, durante esse período, nenhuma queda no fluxo para as vazões de 300 L.h<sup>-1</sup>, 450 L.h<sup>-1</sup> e 600 L.h<sup>-1</sup> razão pela qual, para se avaliar o comportamento do fluxo, faz-se necessário um ensaio mais prolongado. No entanto, apenas, para a vazão de 150 L.h<sup>-1</sup> observou-se que ocorreu uma queda de fluxo de 48,33 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> para 45,00 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> durante o período de 3 h.

#### *5.5.1.3. Cálculo do balanço hídrico EDR-OI*

Na Figura 21, apresenta-se o fluxograma das etapas realizado pelo tratamento do processo híbrido EDR-OI, bem como as vazões, a condutividade e a recuperação obtida em cada processo, e além da recuperação total de água tratada.

**Figura 21 - Fluxograma demonstrando as etapas do tratamento do processo híbrido EDR-OI, bem como as vazões, a condutividade e a recuperação obtida em cada processo, e além da recuperação total de água tratada**



Fonte: própria autora

Nota-se, através do fluxograma, que o tratamento realizado pela EDR resultou um diluído com uma condutividade de  $230,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , recuperando-se 75% da água tratada, tendo o concentrado atingido somente 25%. Por conseguinte, pode-se observar que a OI, por sua vez, foi mais eficiente na remoção dos sais, pois o processo apresentou uma condutividade de  $6,08 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no permeado. Por outro lado, embora a remoção da condutividade tenha sido superior, a recuperação de água tratada pelo processo de OI foi de 54%, ou seja, inferior quando em comparação à EDR. Além disso, o volume de concentrado produzido no processo na EDR também foi menor se comparado ao volume de rejeito da OI.

Assim sendo, como a recuperação total de água tratada pelo processo híbrido EDR-OI foi de apenas 41%, torna-se inviável aplicá-lo, até porque se pode obter uma taxa de recuperação mais elevada aplicando-se os procedimentos individualmente. Além disso, o índice de recuperação total de água que fora encontrado está em desacordo com a literatura, considerando-se que um sistema híbrido EDR-OI poderia recuperar até 77% da água tratada (LOGANATHAN et al., 2015).

#### *5.5.1.4. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial realizado pelo tratamento híbrido EDR-OI por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas*

A avaliação qualitativa dos compostos presentes na água industrial foi obtida no GCxGC TOFMS LECO 7890<sup>a</sup>, na faixa de varredura de 35 a 400 u, através de comparação com dados da biblioteca NISTMS-2008. A Tabela 11, portanto, demonstra o tempo de retenção e a identificação dos compostos presentes na água industrial. Os compostos que se destacaram no pós-filtro foram o 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxielil) e o 8-metil-1-deceno – segundo Ravanchi et al. (2009), em águas residuais oriundas de indústrias petroquímicas, esses compostos, derivados do petróleo, são os que geralmente vem a ser encontrados.

Após o tratamento realizado pela EDR, no diluído, foi identificado apenas o composto 2,3-dimetil-2-buteno e no concentrado gerado foram encontrados os mesmos compostos identificados no pós-filtro tais como o 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxielil) e o 8-metil-1-deceno, demonstrando que o processo de EDR removeu a maioria dos hidrocarbonetos presentes no pós-filtro. Logo, no tratamento realizado pelo processo híbrido EDR-OI, nenhum composto foi identificado na amostra, já no rejeito da OI, conforme o esperado foi identificado o mesmo composto do diluído da EDR o 2,3-dimetil-2-buteno.

**Tabela 11 - Resultados qualitativos dos compostos presentes na água industrial do processo híbrido EDR-OI**

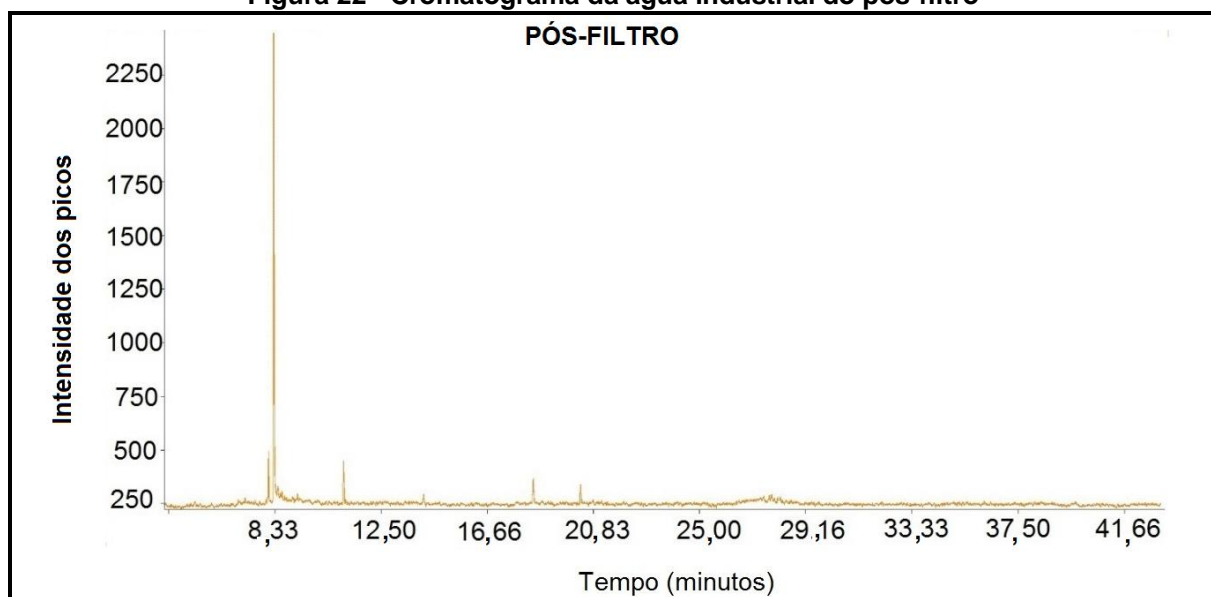
Tempo de Retenção (min)	Identificação dos compostos				
	Pós-filtro	Diluído da EDR	Concentrado da EDR	Processo híbrido (EDR-OI)	Rejeito da OI
5,82	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
6,20	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
6,34	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
6,39	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
7,56	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
8,08	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
8,20	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
8,26	3-pente-2-ona	n.i	n.i	n.i	n.i
8,33	2,3 dimetil-2-buteno	2,3 dimetil-2-buteno	2,3 dimetil-2-buteno	n.i	2,3-dimetil-2-buteno
8,35	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
8,45	4-metil-2-penteno (Z)	n.i	4-metil-2-penteno (Z)	n.i	n.i
8,53	Éter, bis(2-metóxi-etil)	n.i	Éter, bis(2-metóxi-etil)	n.i	n.i
9,02	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
9,65	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
11,03	8-metil-1-deceno	n.i	8-metil-1-deceno	n.i	n.i
18,47	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
20,33	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
27,74	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
27,83	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
28,17	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
28,41	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i

n.i: composto não identificado

Fonte: própria autora

A seguir, são apresentados os cromatogramas da água industrial do pós-filtro, do diluído da EDR, concentrado da EDR, do processo híbrido EDR-OI e do rejeito da OI, destacando-se os respectivos picos identificados. No entanto, a Figura 22 apresenta o cromatograma da água industrial do pós-filtro que identificou diversos picos. Dentre os picos identificados, o que mais se destacou por intensidade foi o composto 2,3-dimetil-2-buteno no tempo de retenção 8,33. Logo, os demais compostos identificados apresentaram picos com uma intensidade menor.

**Figura 22 - Cromatograma da água industrial do pós-filtro**



Fonte: própria autora

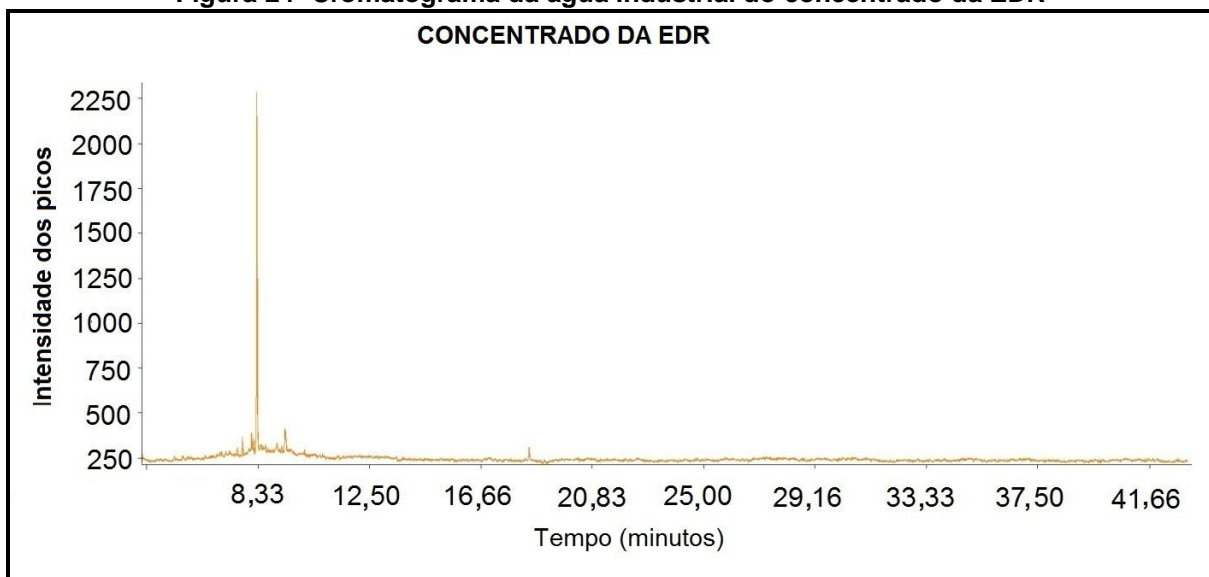
Na Figura 23 apresenta-se o cromatograma do diluído da EDR, que também aponta um pico intenso no tempo de retenção 8,33, identificando o composto 2,3-dimetil-2-buteno. Nota-se que foi o único hidrocarboneto que ainda permaneceu na água industrial após o tratamento realizado pela EDR.

**Figura 23 - Cromatograma da água industrial do diluído da EDR**



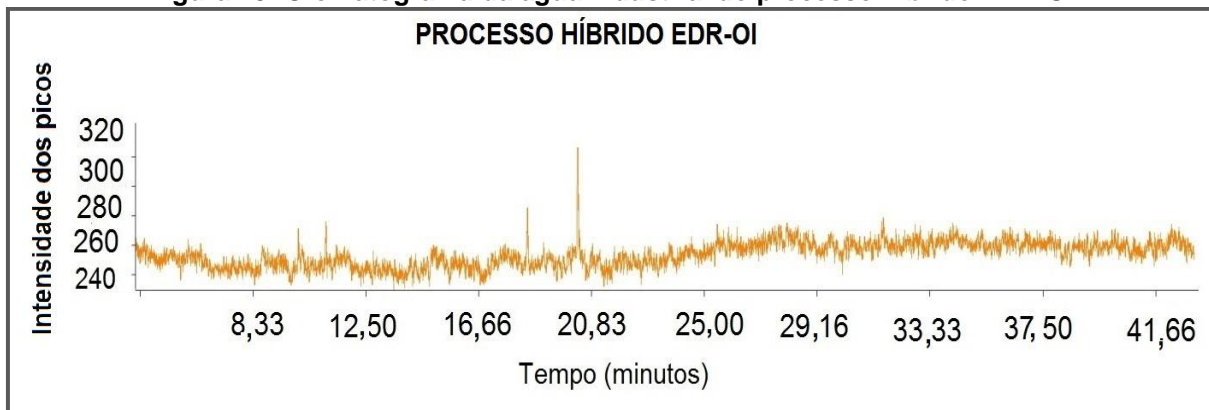
Fonte: própria autora

Depois, na Figura 24, evidencia-se que os picos identificados no cromatograma do concentrado da EDR foram os compostos 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxi) e o 8-metil-1-deceno. Novamente, aumentou a intensidade do pico, identificando o composto 2,3-dimetil-2-buteno. Além disso, observou-se que apenas o composto o 3-pente-2-ona não foi identificado no concentrado da EDR.

**Figura 24- Cromatograma da água industrial do concentrado da EDR**

Fonte: própria autora

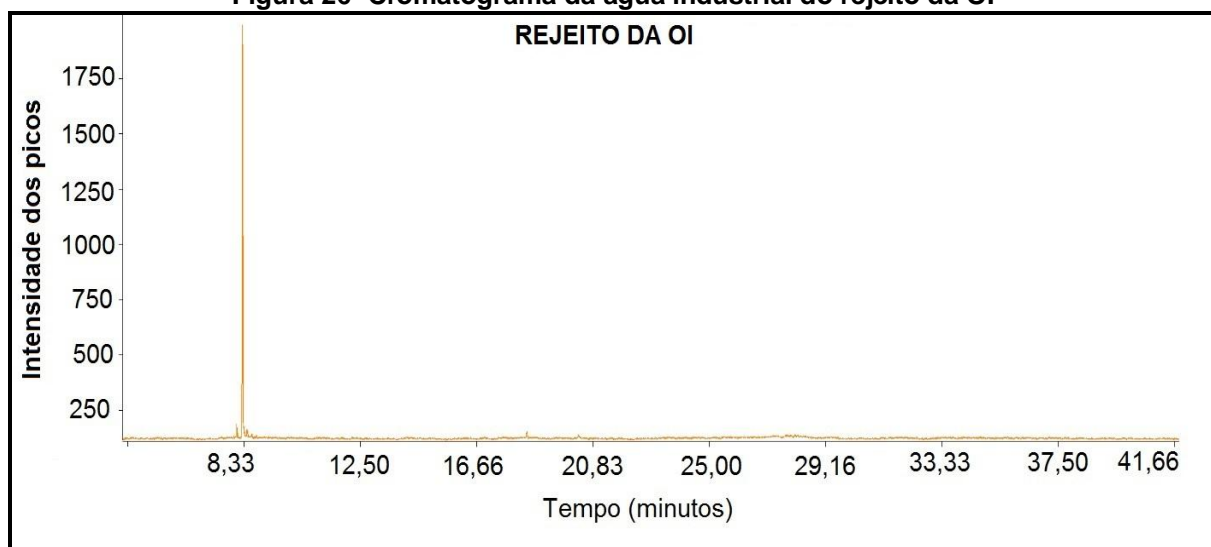
Na Figura 25, destaca-se o cromatograma da água industrial do processo híbrido EDR-OI. Embora, o cromatograma tenha identificado alguns picos não muito intensos, nenhum composto foi identificado quando comparada com dados da biblioteca utilizada.

**Figura 25- Cromatograma da água industrial do processo híbrido EDR-OI**

Fonte: própria autora

Por fim, apresenta-se na Figura 26 o cromatograma do rejeito da OI, conforme o esperado, o único composto identificado no tempo de retenção 8,33 foi o 2,3-dimetil-2-buteno. Como já mencionado, este foi o composto que mais se destacou por intensidade, e, além disso, foi detectado em todos os experimentos realizados, com exceção do processo híbrido EDR-OI no qual não foi identificado.

Figura 26- Cromatograma da água industrial do rejeito da OI

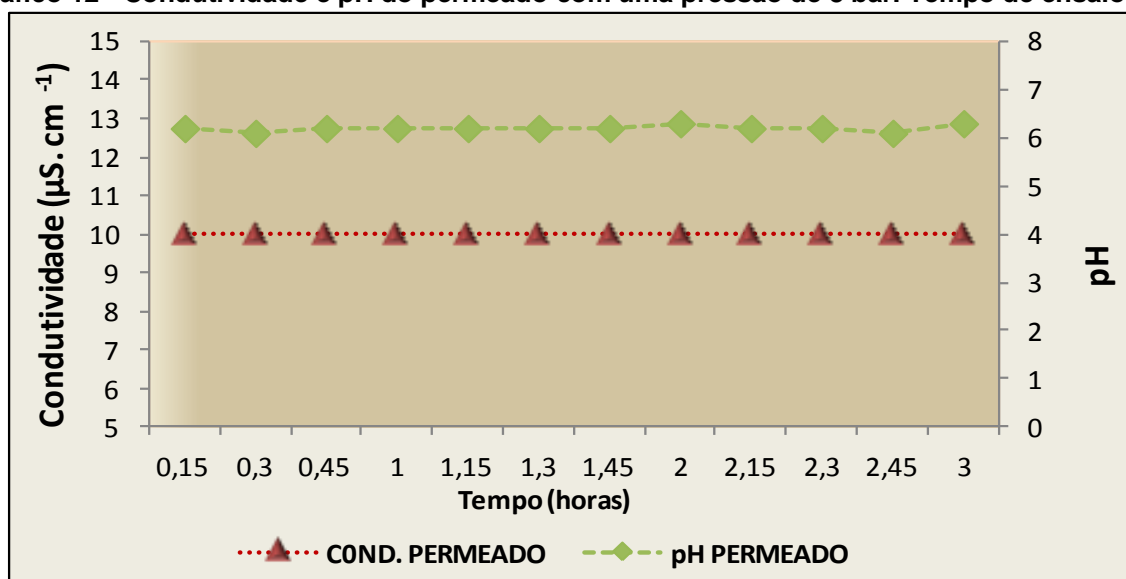


Fonte: própria autora

### 5.5.2. Processo Híbrido OI-EDR

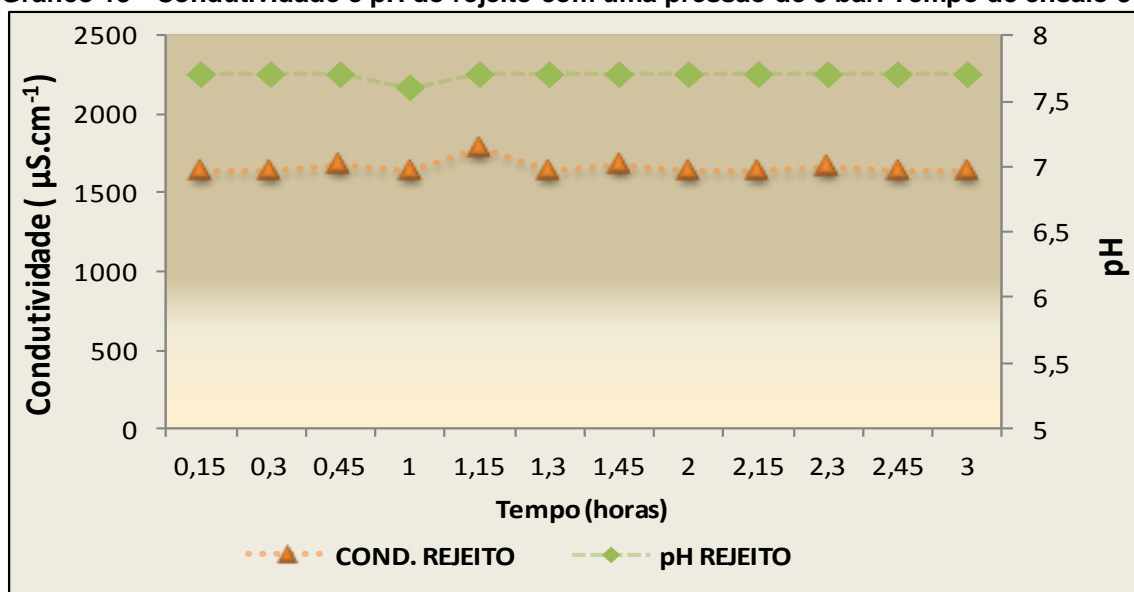
No processo híbrido OI-EDR, o rejeito da OI passa a ser tratado na EDR, vez que, para gerar o rejeito, os ensaios foram realizados na OI, com uma pressão de 8 bar, de modo a tratar a água industrial do pós-filtro. Assim, durante um período de 3 h, foram monitoradas, a cada 15 minutos, as características de pH e a condutividade das amostras tanto do permeado quanto do rejeito. Com base no Gráfico 12, o permeado apresentou uma condutividade estável, de  $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto o pH permaneceu na média dos 6,2. Logo, em comparação à condutividade inicial do pós-filtro, que foi de  $1215 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , obteve-se uma eficiência de remoção de 99% de sais. Ademais, a partir do Gráfico 13, também se demonstra que a condutividade do rejeito manteve-se estabilizada em  $1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , tendo o pH permanecido na média dos 7,7.

Gráfico 12 - Condutividade e pH do permeado com uma pressão de 8 bar. Tempo de ensaio 3 h



Fonte: própria autora

Gráfico 13 - Condutividade e pH do rejeito com uma pressão de 8 bar. Tempo de ensaio 3 h

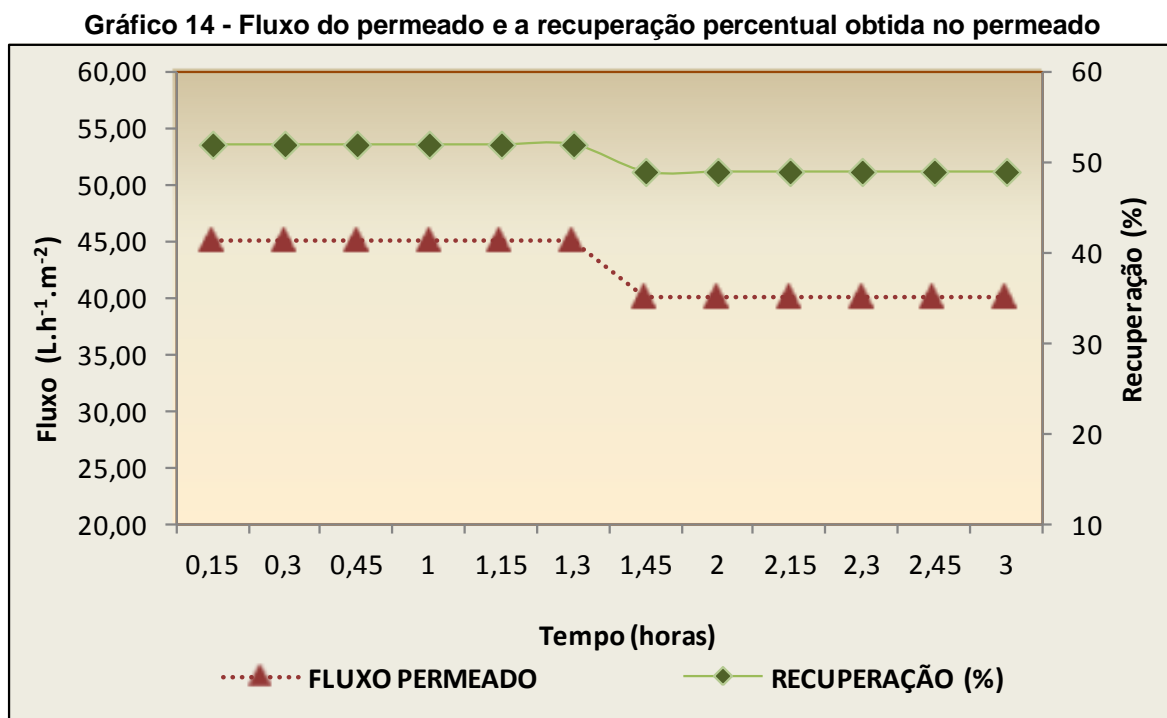


Fonte: própria autora

No Gráfico 14, aponta-se o fluxo e a recuperação de permeado, sendo que a vazão do rejeito foi mantida constante, em 300 L.h<sup>-1</sup>. Nota-se, ainda, que houve uma queda no fluxo do permeado após 1h e 45 min de ensaio, mantendo-se estável em 40 L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> até o final das 3 horas de duração desse teste. Normalmente, os estudos publicados sobre este tema revelam uma diminuição no fluxo do permeado, à medida que há aumento no *fouling* da membrana (MADAENI et al., 2010; SHE et al., 2016). Não obstante, pode-se observar que a taxa de recuperação foi menor, quando comparada ao teste anterior (quando a EDR serviu de pré-tratamento para a



OI), posto que a recuperação depende consideravelmente da água de alimentação (ZHANG et al., 2012). Em suma, após 1h e 45 min, obteve-se uma recuperação de 49% de permeado, depois de o teste ter-se iniciado.

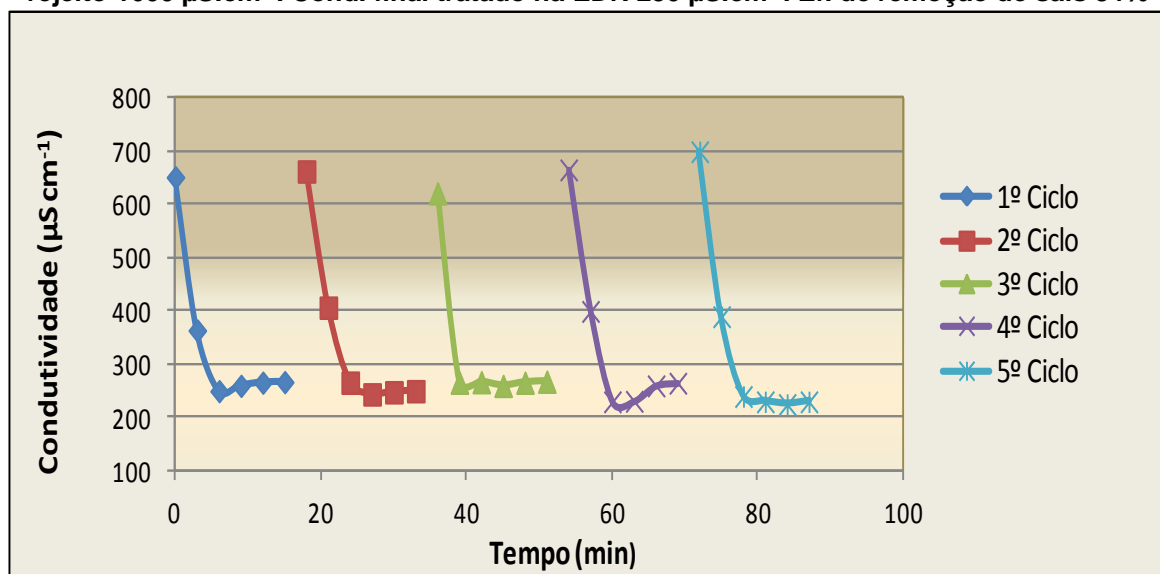


Fonte: própria autora

#### 5.5.2.1. Experimentos realizados na EDR empregando o rejeito da OI

Empregando-se recirculação total, o rejeito gerado na OI foi tratado na EDR, com aplicação de um potencial de 250 V. Quando desse período, foram monitorados a condutividade do diluído e a densidade de corrente em ambos os *stacks*. Logo, apresenta-se, no Gráfico 15, o comportamento da condutividade em cada ciclo, acusando uma condutividade mais elevada no início, a qual, durante os intervalos entre um ciclo e outro, estabilizou na média de 250  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Durante o experimento, obteve-se uma eficiência de remoção de sais, uma vez que o rejeito da OI indicou uma condutividade inicial de 1600  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Após 4 horas de operação, novamente, monitorou-se os cinco ciclos finais, percebendo-se, com isso, que os ciclos mantiveram sua estabilidade.

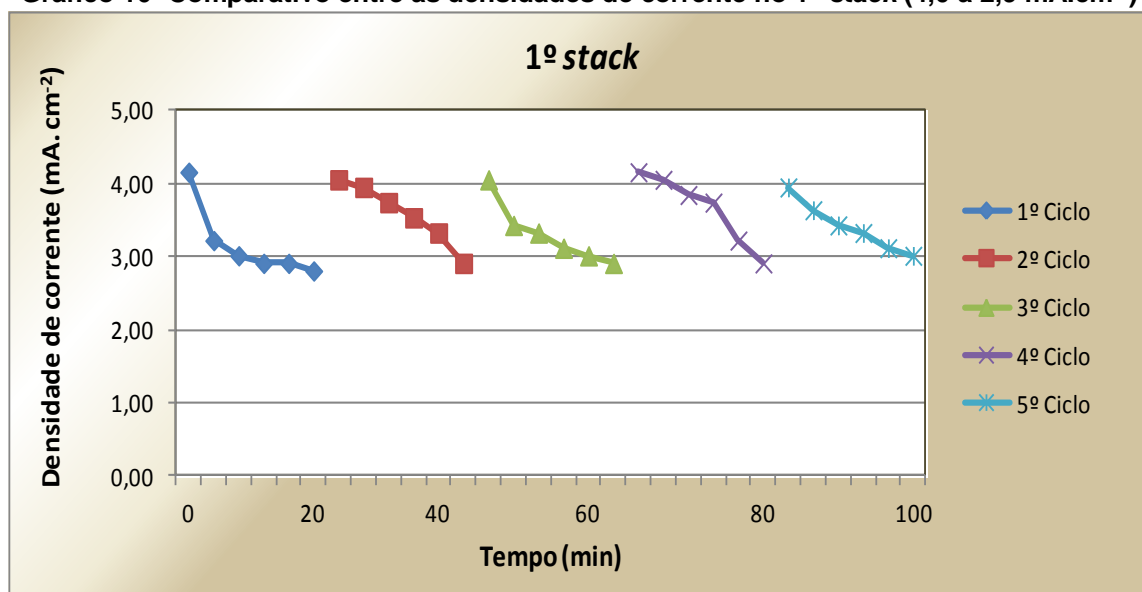
**Gráfico 15 - Monitoramento da condutividade do diluído nos ciclos iniciais. Cond. inicial do rejeito  $1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cond. final tratado na EDR  $250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ef. de remoção de sais 84%**



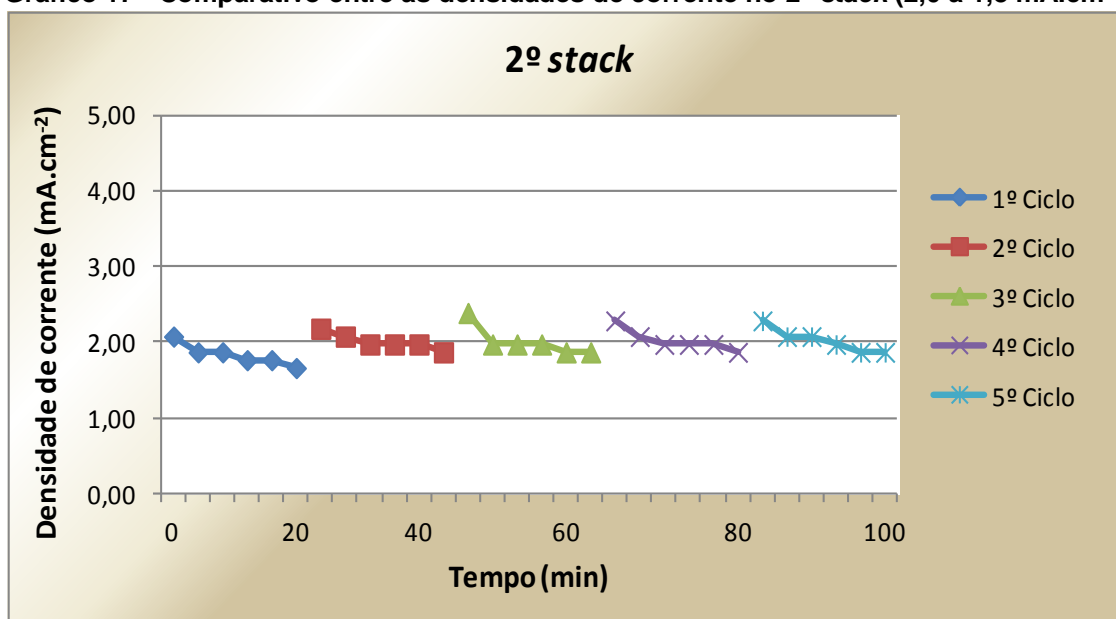
Fonte: própria autora

Nos Gráficos 16 e 17, tem-se um comparativo das variações das densidades do 1º e do 2º *stack*. No 1º *stack*, portanto, a densidade variou de  $4,0$  até  $2,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em cada ciclo; já a densidade de corrente do 2º *stack* variou, por sua vez, de  $2,0$  até  $1,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Depois, conforme é indicada no Gráfico 17, a densidade de corrente no 2º *stack* foi menor, e conseqüentemente ocorreu uma maior resistência neste *stack* para o transporte iônico, uma vez que a água industrial já foi previamente tratada no 1º *stack*.

**Gráfico 16- Comparativo entre as densidades de corrente no 1º *stack* ( $4,0$  a  $2,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )**



Fonte: própria autora

Gráfico 17 - Comparativo entre as densidades de corrente no 2º stack (2,0 a 1,8 mA.cm<sup>-2</sup>)

Fonte: própria autora

Adiante, a Tabela 12 demonstra os resultados do pós-filtro e do permeado da OI, bem como do rejeito da OI e a aplicação dos processos híbridos OI-EDR, indicando-se as eficiências obtidas para cada tratamento.

**Tabela 12- Resultados do pós-filtro e do permeado da OI, bem como do rejeito e a aplicação dos processos híbridos OI- EDR, com as eficiências obtidas em cada tratamento. Condições de operação na OI: 8 bar, vazão do permeado 288 L.h<sup>-1</sup> e vazão do rejeito 300 L.h<sup>-1</sup>. Condições de operação na EDR: dois stacks (com 300 membranas), potencial elétrico de 250 V, vazão do diluído 225 L.h<sup>-1</sup> e vazão do concentrado 75 L.h<sup>-1</sup>**

Parâmetros	Pós-filtro	Perm. da OI	Efic. (%)	Rejeito da OI	OI - EDR	Efic. (%)
Cloretos (mg.L <sup>-1</sup> )	81,29	3,80	95,32	83,31	6,20	92,55
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	0,59	0,01	98,31	0,85	0,20	75,96
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	421,1	0,67	99,84	514,7	120,1	76,62
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> )	101,8	3,80	96,27	122,6	1,00	99,18
Condutividade (µS.cm <sup>-1</sup> )	1215	9,55	99,21	1599	250,0	84,42
Cor (Pt-Co)	146,6	0	100,0	150,0	46,00	69,33
DBO <sub>5</sub> (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	6,67	<5,00	25,00	8,00	6,00	25,00
DQO (mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	21,19	0,90	95,75	23,00	15,25	33,70
Dureza (mg.L <sup>-1</sup> )	98,65	<0,5	99,49	127,9	29,60	76,85
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,54	<0,02	96,29	0,55	0,32	41,55
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	0,08	<0,001	98,75	0,09	0,02	76,67
Nitrogênio Am. (mg.L <sup>-1</sup> )	<5,00	<5,00	-	<5,00	<5,00	-
Nitrogênio Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<5,00	<5,00	-	<5,00	<5,00	-
Óleos e graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	<10,00	<10,00	-	<10,00	<10,00	-

(Continuação)						
pH	7,40	5,82	-	7,41	3,72	-
Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	988,0	85,00	91,40	1122	290,5	74,12
SDT (mg.L <sup>-1</sup> )	934,0	<1,0	99,89	1104	266,5	75,86
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	48,17	2,00	95,84	50,00	11,05	77,90
Coliformes Fecais (NMP/100mL)	6,9.10 <sup>0</sup>	ausente	100,0	6,9 x10 <sup>0</sup>	ausente	100,0
Coliformes Totais (NMP/100mL)	2,4.10 <sup>3</sup>	ausente	100,0	> 2,4.10 <sup>3</sup>	2,5.10 <sup>2</sup>	89,00
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	1,71	<0,57	66,00	1,72	<0,57	67,00
Bário (mg.L <sup>-1</sup> )	0,70	0,43	38,57	0,46	<0,01	97,82
Cálcio (mg.L <sup>-1</sup> )	67,33	2,22	96,70	82,75	18,13	78,09
Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,06	<0,06	-	<0,06	<0,06	-
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	-
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<0,01	<0,01	-	0,02	<0,01	50,00
Estrôncio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,20	0,002	99,00	0,22	0,11	49,02
Ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	1,43	<0,05	96,50	1,36	0,39	71,05
Magnésio (mg.L <sup>-1</sup> )	31,32	1,05	96,64	45,15	3,02	93,31
Mercúrio (µg.L <sup>-1</sup> )	<0,03	<0,03	-	<0,03	<0,03	-
Níquel (mg.L <sup>-1</sup> )	0,02	<0,006	70,00	0,03	0,01	62,50
Sódio (mg.L <sup>-1</sup> )	227,0	9,60	95,77	276,0	39,55	85,67
Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )	0,10	<0,05	50,00	0,08	<0,05	37,50

(<) limite de detecção

Fonte: própria autora

De acordo com a Tabela 12, alguns parâmetros da água industrial do pós-filtro, tais como nitrogênio total e amoniacal, óleos e graxas, chumbo, cobre, cromo total e mercúrio apresentaram valores abaixo do limite detectável. Pode-se observar, ainda pela própria tabela, que a água do permeado da OI apresentou eficiências de remoção acima de 95% para os parâmetros de cloretos, nitrato, sulfato, alcalinidade, condutividade, cor, DQO, dureza, fósforo total, nitrito, SDT, SST, coliformes totais e fecais, cálcio, estrôncio, ferro, magnésio e sódio. Os demais parâmetros também apresentaram eficiências de remoção bem satisfatórias (acima de 90%), sendo mais baixas apenas para o alumínio, níquel, bário e zinco, devido às concentrações finais dos compostos em questão eram muito próximas ou inferior ao limite de detecção do método analítico.

Contempla-se, inclusive, que íons maiores, como sulfato, nitrato e nitrito, apresentaram uma remoção mais elevada, quando comparado com os íons

menores, tais como cloreto e sódio. Segundo Hoang et al. (2010), os íons maiores são mais rejeitados pela membrana de OI pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular mais elevada – por isso, os íons menores, tendo menor estrutura molecular, passam a ser menos rejeitados pela membrana.

Apenas a título de comparação, Suárez et al. (2014) aplicaram a OI para tratar água industrial e obtiveram resultados semelhantes com este estudo, apresentando 98,03% de redução na condutividade e 98,21% para a DQO. Venzke et al. (2015) também aplicaram a OI para tratar a água industrial de uma indústria petroquímica, obteve-se uma remoção de 98,64% para os cloretos, 99,91% para o sulfato, 99,04% para a condutividade, 92,04% para DQO, 100% para dureza, 100% SST e 96,29% para o ferro. Conclui-se que os resultados encontrados foram satisfatórios, permitindo, assim, o reuso de água nas torres de resfriamento.

Quanto aos resultados da água do rejeito da OI, o que já era previsto, os índices foram bem elevados, contendo altas concentrações de sais inorgânicos e compostos orgânicos que não podem ser lançados diretamente ao corpo hídrico. Os estudos realizados por Ghyselbrecht et al. (2012) e Zhang et al. (2012) também reportam que a OI produz um rejeito com uma elevada salinidade, que pode causar um grande impacto sobre os corpos hídricos quando indevidamente lançado. Além disso, Oren et al. (2010) e Thampy et al. (2011) asseguram que a EDR é, de qualquer forma, um método eficiente para tratar a água do rejeito da OI, pois o processo garante uma considerável taxa de recuperação de água do permeado, podendo atingir resultados de até 90%.

Praneeth et al. (2014) aplicaram o processo a ED para tratar a água do rejeito gerado na OI em uma indústria têxtil. Os resultados comprovaram que o método aplicado é extremamente útil, pois a ED reduz o volume de rejeito gerado na OI e, além disso, concentra mais o volume que segue para ser tratado nos evaporadores.

Conforme os resultados da Tabela 12, o processo híbrido OI-EDR apresentou uma eficiência de remoção acima de 90% para os parâmetros de cloretos, alcalinidade, magnésio e bário. Logo, para os demais parâmetros, tais como o nitrato, sulfato, condutividade, cor, dureza, nitrito, ST, SDT, SST, cálcio, ferro e sódio, a eficiência foi acima de 70%. Dentro do esperado para os compostos orgânicos e apolares, a eficiência de remoção foi bem menor, posto que o processo de EDR não remove compostos com baixa carga ou apolares, ou seja, espécies

neutras não são movidas pelo campo elétrico, sendo, assim, menos removidos durante o processo.

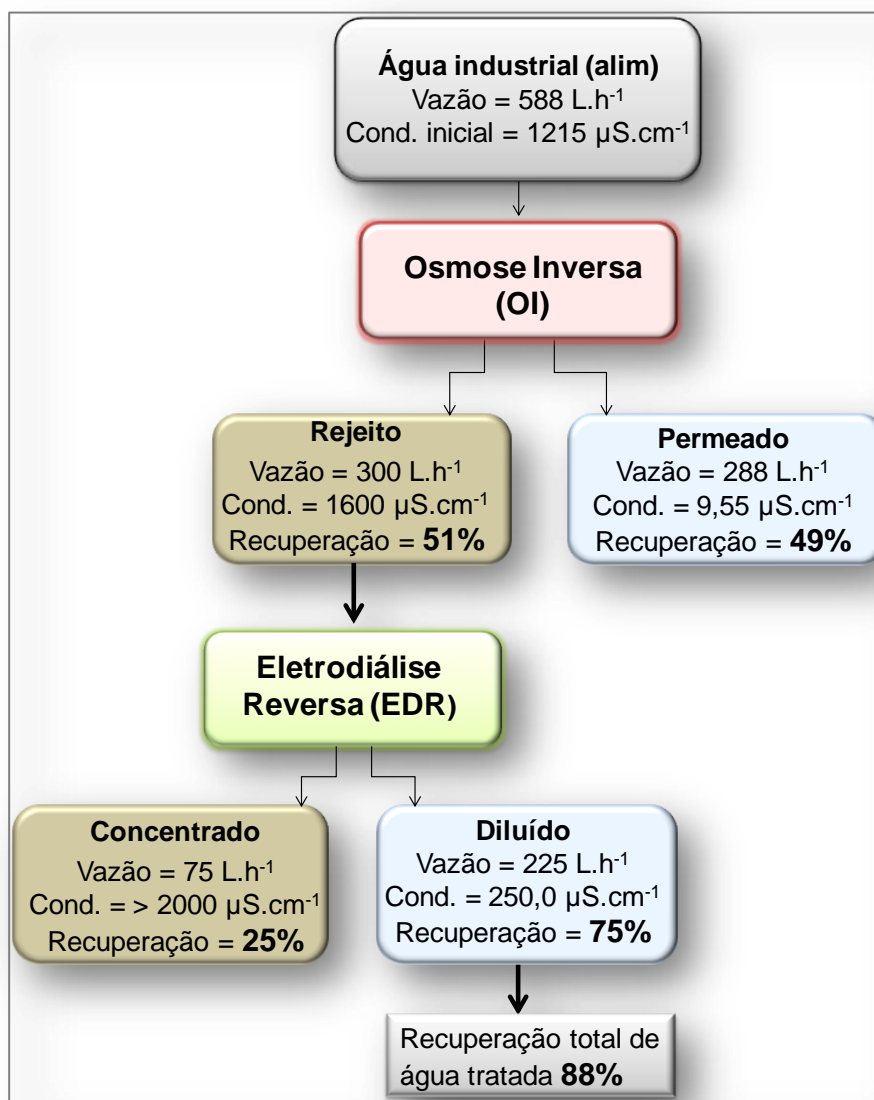
Neste contexto, Ghyselbrecht et al. (2012) também aplicaram a EDR para tratar o efluente do rejeito gerado pela OI. Os resultados encontrados foram uma eficiência de remoção de 66% para os cloretos, 62% para o cálcio, 68% para o magnésio, 59% para o potássio, 72% para o sódio e 50% para o sulfato. Zhang et al. (2011) também efetuaram idêntica aplicação, atingindo, mediante tratamento híbrido (OI-EDR), eficiências de remoção de 69% para a condutividade, 64% para o sódio, 79% para o magnésio, 87% para o cálcio, 79% para os cloretos, 80% para os nitratos e 55% para o sulfato.

Por fim, de acordo com os resultados obtidos do processo híbrido OI-EDR, evidencia-se que a combinação é bastante vantajosa, pois se obteve uma eficiência de remoção bem satisfatória, reduzindo, assim, a concentração de contaminantes presentes no rejeito da OI. Além disso, pode-se considerar que a recuperação de água do sistema híbrido OI-EDR foi bastante profícua, à medida que se obteve uma recuperação total de água de 88%, o qual será explicado no tópico a seguir.

#### *5.5.2.2. Cálculo do Balanço Hídrico OI-EDR*

Na Figura 27, apresenta-se o fluxograma do tratamento do processo híbrido OI-EDR, evidenciando as suas etapas, bem como as vazões, a condutividade e a recuperação obtida em cada processo, e além da recuperação total de água tratada.

Figura 27 - Fluxograma demonstrando as etapas do tratamento híbrido OI-EDR



Fonte: própria autora

Frente aos dados desse fluxograma, observa-se que o permeado da OI apresentou uma condutividade de  $9,55 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , bem como uma recuperação de água de 49%, enquanto o rejeito gerado no processo, conforme o esperado, apresentou uma condutividade elevada, de  $1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , e uma vazão de  $300 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . No entanto, ao ter sido esse rejeito tratado no processo de EDR, pôde-se inclusive observar que a condutividade reduziu para  $250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , minimizando a alta concentração de salinidade presente no rejeito da OI. Além disso, a recuperação de água tratada foi de 75%, que é considerado aceitável para o tratamento realizado pela EDR.

Em síntese, a recuperação total de água tratada pelo processo híbrido OI-EDR foi bem satisfatória, alcançando 88%, o que torna o processo relevante, principalmente, na redução do volume de descarte, uma vez que fora gerado apenas 75 L.h<sup>-1</sup> de concentrado. Nesse sentido, diversos autores, como Oren et al. (2010), Thampy et al. (2011), Zhang et al. (2011) e Li et al. (2013) igualmente afirmam que a EDR é um método muito eficiente para tratar a água do rejeito da OI, pois tal procedimento é capaz de garantir consideráveis taxas de recuperação da água do permeado, atingindo resultados de até 90%.

### 5.5.2.3. Identificação qualitativa dos compostos presentes na água industrial realizado pelo tratamento híbrido OI-EDR por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Em relação a este tópico, na Tabela 13, são demonstrados os resultados qualitativos dos compostos identificados na água industrial do processo híbrido OI-EDR.

**Tabela 13 - Resultados qualitativos dos compostos presentes na água industrial do processo híbrido OI-EDR**

Tempo de Retenção (min)	Identificação dos Compostos			
	Permeado da OI	Rejeito da OI	Processo híbrido (OI-EDR)	Concentrado da EDR
8,20	n.i	n.i	n.i	n.i
8,26	n.i	3-pente-2-ona	n.i	3-pente-2-ona
8,33	n.i	2,3 dimetil-2-buteno	2,3 dimetil-2-buteno	2,3 dimetil-2-buteno
8,35	n.i	n.i	n.i	
8,45	n.i	4-metil-2-penteno (Z)	n.i	4-metil-2-penteno (Z)
8,53	n.i	Éter, bis(2-metóxi)etil	n.i	Éter, bis(2-metóxi)etil
9,02	n.i	n.i	n.i	n.i
9,65	n.i	n.i	n.i	n.i
11,03	n.i	8-metil-1-deceno	n.i	n.i

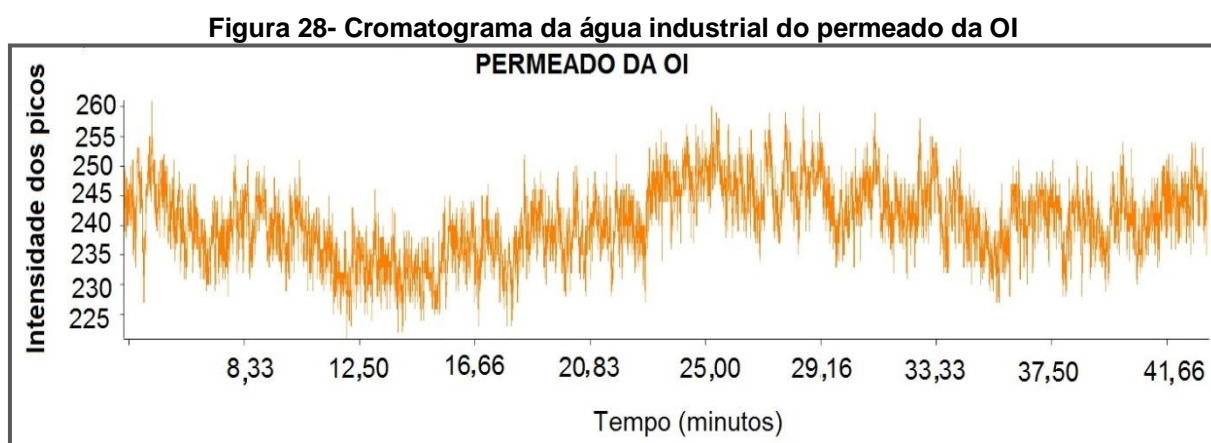
n.i: composto não identificado

Fonte: própria autora

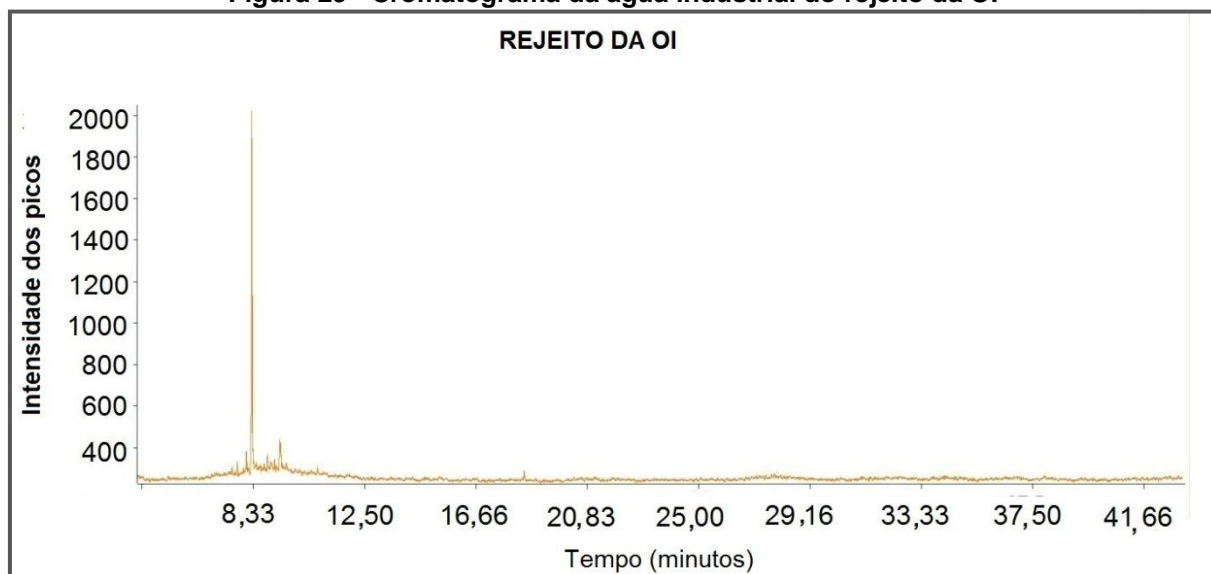


Salienta-se que o pós-filtro apresentou os mesmos compostos já mencionados anteriormente na tabela 10. Logo, no permeado da OI nenhum composto foi identificado, demonstrando que a membrana de OI reteve os hidrocarbonetos. Já o rejeito apresentou os compostos 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxietil) e o 8-metil-1-deceno, ou seja, os mesmos compostos observados no pós-filtro. A seguir, no tratamento realizado pelo processo híbrido OI-EDR, no qual o rejeito foi submetido para ser tratado no processo de EDR, nota-se que novamente o composto 2,3 dimetil-2-buteno foi identificado após o tratamento realizado pela EDR. Já o concentrado apresentou os mesmos compostos que foram identificados no rejeito da OI, assim fica evidenciado que o tratamento removeu a maioria dos hidrocarbonetos presentes na água industrial.

A seguir, na Figura 28, expõe-se o cromatograma referente ao permeado da OI. Observa-se, que os picos identificados não detectaram nenhum composto quando comparada com a biblioteca. Assim, constatou-se que o tratamento realizado pelo processo de OI foi eficiente, uma vez que a membrana reteve todos os compostos mencionados no pós-filtro.

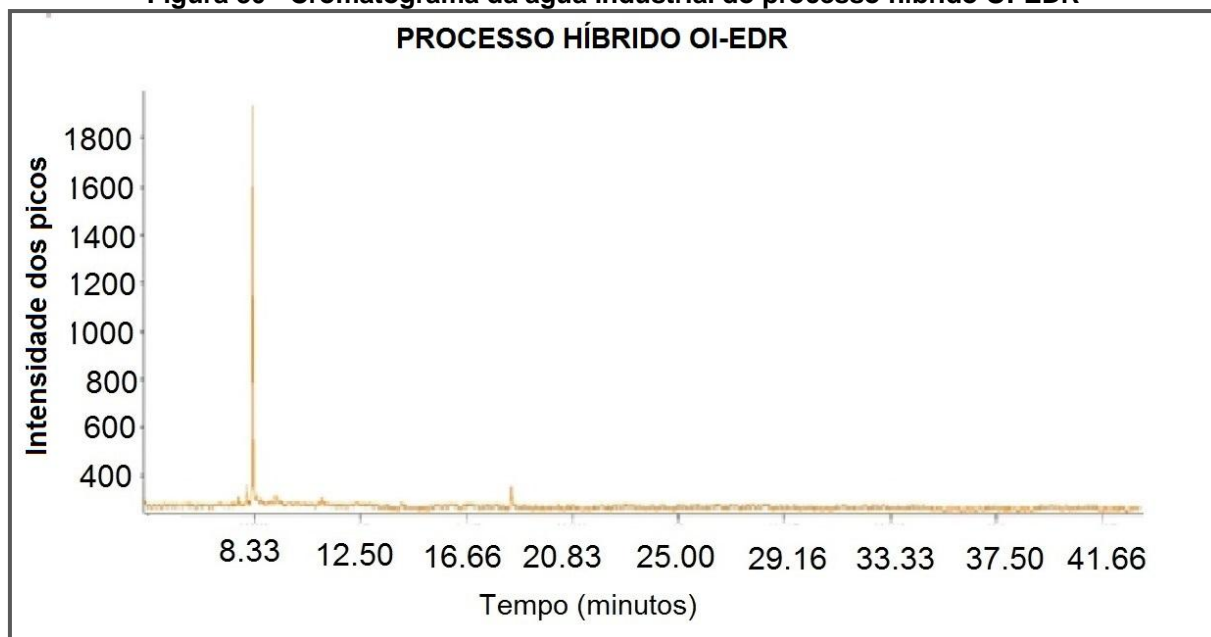


Na Figura 29, são demonstrados os resultados qualitativos dos compostos identificados no rejeito da OI. Dentre os picos apontados, o composto que apresentou o pico mais intenso no tempo de retenção 8,33 foi 2,3-dimetil-2-buteno. Os demais compostos 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxietil) e o 8-metil-1-deceno apresentaram picos com uma menor intensidade.

**Figura 29 - Cromatograma da água industrial do rejeito da OI**

Fonte: própria autora

A Figura 30 demonstra os resultados qualitativos dos compostos identificados no tratamento então realizado pelo processo híbrido OI-EDR. Observa-se, no tempo de retenção 8,33, o composto identificado como 2,3 dimetil-2-buteno, que apresentou um pico bem intenso. Evidentemente, conforme se pode notar, esse foi o único composto identificado após o tratamento combinado da OI com a EDR.

**Figura 30 - Cromatograma da água industrial do processo híbrido OI-EDR**

Fonte: própria autora

Já o concentrado gerado durante o tratamento realizado pela EDR identificou os mesmos compostos identificados no rejeito da OI: 3-pente-2-ona, 2,3-dimetil-2-buteno, 4-metil-2-penteno (Z), Éter, bis (2-metóxietil) e o 8-metil-1-deceno, conforme demonstra a Tabela 12 e a Figura 29.

De acordo com Machado et al. (2013), a presença dessas substâncias, derivadas do petróleo, são poluentes orgânicos, os quais, se lançados indevidamente ao solo, lençóis freáticos e corpos d'água superficiais, podem provocar riscos ao meio ambiente e à saúde pública, posto que apresentam propriedades carcinogênicas. Dessa forma, para a remoção dos hidrocarbonetos identificados na água industrial do polo, os processos híbridos de EDR-OI e OI-EDR demonstraram-se eficientes, pois, após a sua aplicação, nenhum composto foi identificado, exceto no diluído da EDR, que, ao ser tratado pelo sistema OI-EDR, apresentou apenas o hidrocarboneto 2,3-dimetil-2-buteno.

## 6. CONCLUSÕES

Tendo como premissas os resultados obtidos durante esta pesquisa, assevera-se, por fim, que a mesma pôde conduzir às seguintes conclusões:

- I. Com relação ao pré-tratamento, constatou-se que o filtro de areia e os filtros de carvão ativado não foram eficientes na remoção dos compostos cor, DQO, sólidos em suspensão, coliformes totais e fecais, sendo necessário, um estudo mais aprofundado estabelecendo-se um dimensionamento mais criterioso para obter-se uma eficiência de remoção mais elevada;
- II. A utilização do processo híbrido EDR-OI no tratamento da água industrial do polo petroquímico demonstra-se viável, pois se obteve uma extração acima de 95% para a maioria dos compostos presentes na água industrial – contudo, ressalta-se que, apesar dos resultados encontrados estarem dentro do limite de qualidade estabelecido para certas estruturas (tais como torres de resfriamento), a recuperação total de água tratada por esse processo foi de apenas 41%, então abaixo do esperado;
- III. Para determinadas destinações, como uso em caldeiras, os resultados encontrados estão acima do limite permitido – no caso das mencionadas estruturas, os parâmetros de condutividade, cálcio, magnésio e pH não atendem aos critérios de qualidade para geração de vapor;
- IV. Para o processo híbrido EDR-OI, a vazão de rejeito da OI, estabelecida em  $150 \text{ L.h}^{-1}$ , apresentou a melhor qualidade de água, pois, com velocidade de escoamento reduzida, o aumento de concentração de soluto na superfície das membranas torna-se maior, fazendo a camada atuar como uma barreira mais seletiva, aumentando as rejeições de soluto, porém, por outro lado, observou-se que ocorreu uma queda de fluxo de  $48,33 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  para  $45,00 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  durante o período de 3 h;
- V. No tratamento realizado pelo processo híbrido OI-EDR, também se constatou um decaimento do fluxo do permeado da OI, o que se deu após 1,45 h de

teste (possivelmente, pode ter ocorrido alguma deposição sobre a membrana) – isso ressalta, mais uma vez, a importância da utilização de um pré-tratamento eficiente na remoção dos compostos orgânicos desse efluente;

- VI. Como os resultados do processo híbrido OI-EDR demonstraram uma eficiência de remoção satisfatória para a maioria dos compostos presentes na água industrial, entende-se que o processo híbrido foi eficiente na redução de contaminantes, sendo possível reduzir o volume de água do rejeito, conforme demonstrara o balanço hídrico;
- VII. Por último, analisando os resultados, pode-se considerar que a recuperação de água do sistema híbrido OI-EDR foi bastante profícua, à medida que se obteve uma recuperação total de água de 88%, enquanto o volume de descarte do concentrado foi reduzido para apenas 12%.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Como pré-tratamento para água de alimentação dos processos híbridos, sugere-se a investigação mais detalhada do dimensionamento do filtro de areia e carvão ativado. Além disso, também se recomenda avaliar outras tecnologias que utilizam os processos de separação por membranas, tais como MF, UF e NF;
- Para avaliar o comportamento das membranas de OI e EDR sobre possíveis incrustações (*fouling*, *scaling* e *biofouling*), longos períodos de monitoramento devem ser empregados;
- Investigar a vida útil das membranas de OI e EDR, bem como se há efeito de perda da sua seletividade e, ou de outras propriedades, determinando-se o intervalo necessário para a sua limpeza, e identificando-se, ainda, as soluções adequadas para limpeza;
- Para que a possibilidade do reuso da água industrial em caldeiras seja melhor investigada, estender a pesquisa a tecnologias diversas, como, por exemplo, a Troca Iônica, que poderia ser aplicada após o tratamento híbrido de EDR-OI;
- Estimar os custos operacionais dos processos híbridos (EDR-OI) quando destinados ao tratamento de efluentes industriais;
- Analisar outras formas de tratamento para se reduzir o volume de descarte do concentrado da EDR, como a evaporação/cristalização, incluindo alternativas de uso racional desse concentrado, como na agricultura.

## 8. PUBLICAÇÕES ORIGINADAS A PARTIR DA DISSERTAÇÃO

Venzke, C. D.; Bacher, L. E.; Rodrigues, M. A. S.; Striving, J.; Viegas, C. Tratamento de água empregando a osmose reversa e a eletrodialise. In: XXI Simpósio Brasileiro de Recursos. Brasília, 2015. v. 5º. p. 1-8.

Venzke, C. D.; Bacher, L. E.; Lemmertz, I. S.; Viegas, C.; Striving, J.; Pozzebon, S.; Rodrigues, M. A. S. Avaliação do processo de osmose inversa no tratamento de água industrial, proveniente da indústria Petroquímica. In: 5ª Reunião de Estudos Ambientais. Porto Alegre, 2015.

Venzke, C. D.; Bacher, L. E.; Lemmertz, I. S.; Viegas, C.; Striving, J.; Pozzebon, S.; Rodrigues, M. A. S. Avaliação da capacidade seletiva da membrana de osmose inversa. In: 5ª Reunião de Estudos Ambientais. Porto Alegre, 2015.

Venzke, C. D.; Lemmertz, I. S.; Rodrigues, M. A. S.; Bacher, L. E.; Giacobbo, A. Avaliação da Capacidade Seletiva da Membrana de Nanofiltração. In: Seminário de Pós-graduação - Inovamundi, Novo Hamburgo, 2014.

Venzke, C. D.; Viegas, C.; Lemmertz, I. S.; Bacher, L. E.; Rodrigues, M. A. S. . Avaliação das Membranas Eletrodialíticas. In: Seminário de Pós-graduação- Inovamundi, Novo Hamburgo, 2014.

Venzke, C. D.; Giacobbo, A.; Bacher, L. E.; Rodrigues, M. A. S.; Striving, J.; Viegas, C. Tecnologias de osmose reversa e eletrodialise reversa no tratamento de água. Revista Hydro. São Paulo, 2016.

Venzke, C. D.; Giacobbo, A.; Rodrigues, M. A. S.; Bacher, L. E.; Lemmertz, I. S.; Viegas, C.; Striving, J.; Pozzebon, S. Application of reverse osmosis to petrochemical industry wastewater treatment aimed at water reuse. Journal Management of Environmental Quality, 2016.

Venzke, C. D.; Lemmertz, I. S.; Bacher, L. E.; Viegas, C.; Striving, J.; Rodrigues, M. A. S. Aplicação de processo de osmose inversa para reutilização de água industrial de empresas petroquímicas do Rio Grande do Sul. In: Seminário de Pós-graduação - Inovamundi , 2015.

Venzke, C. D.; Viegas, C.; Bacher, L. E.; Striving, J.; Rodrigues, M. A. S. Avaliação das condições de operação do processo de eletrodialise reversa. In: Congresso de Engenharia Ambiental do Sul do Brasil. Porto Alegre, 2015.

Venzke, C. D.; Giacobbo, A.; Bacher, L. E.; Striving, J.; Rodrigues, M. A. S. Aplicação do processo de eletrodialise ao tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. In: 5º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, 2016.

Venzke, C. D.; Viegas, C.; Rodrigues, M. A. S. Processo de eletrodialise aplicado ao tratamento de água industrial. In: 4º Seminário de Inovação e Tecnologia. Sapucaia, 2015.

## 9. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: Ed. especial, 2012. 215 p.

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 1-3, 61-75, 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21<sup>th</sup> Edition. Washington, 2005.

ANZE, M. **Otimização do uso de água em refinarias de petróleo**. 2013. 178f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

ARSLAN, G. et al. Facilitated transport of Cr (III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 729-735, 2009.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361-377, 2011.

BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 f. Dissertação. Mestrado em engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre – RS, 2012.

BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z. **Electrodialysis and Water Reuse**. Springer, 2014. 144 p.

BHATTACHARYA, P. et al. Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. **Water Resources and Industry**, v. 3, p. 48-62, 2013.

BRITO, R. R.; GOMES, E. R.; LUDWIG, R. **VIII Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, p. 373-383, 2012.

BUZZI, D. C. et al. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. **Minerals Engineering**, v. 40, p 82-89, 2013.

CANCHUMANI, G. A. L. **Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no brasil**. 2013. 157f. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

CHAO, Y.M.; LIANG T.M. A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. **Conference of the European-Desalination-Society and Center-for-Research-and-Technology-Hellas**, Halkidiki, Greece, 2007.



CUDA P. et al. Reverse osmosis in water treatment for boilers, **Desalination**, v. 198, p. 41-46, 2006.

DÉON, S. et. al. Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions. **Water Research**, v. 47, p. 2260-2272, 2013.

DOLAR D. et al. RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory-removal of fluoride and phosphate. **Desalination**, v. 265, p. 237- 241, 2011.

DONNAN, F. G. **The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dializable electrolyte**. Z.Elektrochem. v. 17, 1911. 572p.

DOW FILMTEC MEMBRANES. Disponível em: < <http://www.lenntech.com/products/membrane/filmtec> >. Acesso em: 05 jan. 2016.

FORTINO, P. **Pós-tratamento de efluente têxtil usando coagulação/floculação combinado com processos de separação por membranas**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFRGS, Porto Alegre, 2012.

GALAMA, A. H. et al. Validity of the Boltzmann equation to describe Donnan equilibrium at the membrane-solution interface. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 131- 139, 2013.

GARUD, R. M.; KORE, S. V.; KULKARNI, G. S. A short review on Process and Application of Reverse Osmosis. **Universal Journal of Environmental Research and Technology**, v. 1, p. 233-238, 2011.

GHYSELBRECHT, K. et al. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 65, p. 116-123, 2012.

GOMES, S. R. F. **Tratamento de efluentes para reuso de água: Estudo de caso de uma Indústria Petroquímica**. 2012. 145f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia: Gestão, Desenvolvimento e Formação), São Paulo, 2012.

GONG Y.M.; ZHANG H.X.; CHENG X.N., Treatment of dairy wastewater by twostage membrane operation with ultrafiltration and nanofiltration. **Water ScienceTechnology**. v. 65, p.915-919, 2012.

GOODMAN, N. B. et al. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electrodialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. **Desalination**, v. 317, p. 77-83, 2013.

GURRERI, L. et al. CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for reverse electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 133-148, 2014.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Cap. 3. Caracterização de Membranas. COOPPE, UFRJ, 2006.

HANSEN, E. **Balço hídrico, caracterização e reuso de água do setor petroquímico**. 2016. 90f. Dissertação. Universidade Feevale. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais). Novo Hamburgo, 2016.

HENTHORNE, L.; BOYSEN, B. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. **Desalination**, v. 356, p. 129-139, 2015.

HIDRODEX. Disponível em: <<http://www.hidrodex.com.br/desmineralizadores>>. Acesso em: 26 jan. 2015.

HOANG T. et al. The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane. **Desalination**, v.261, p. 99-103, 2010.

HONG J. G. et al. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review. **Journal of Membrane Science**, v.486, p. 71-88, 2015.

JACOB M. et al. Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor. **Desalination**, v. 250, p. 833-839, 2010.

JIN, X. et al. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 8, p.1565-1574, 2013.

JUNIOR, G. L. S. **Tratamento Biológico de Efluentes**: Fundamentos e Aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 403 p.

KIM, Y.; LAWLER D. F. Overlimiting current by interactive ionic transport between space charge region and electric double layer near ion-exchange membranes, **Desalination**, v. 285, p. 245-252, 2012.

KIM, Y.; WALKER, W. S.; LAWLER D. F. Competitive separation of di - vs. monovalent cations in electrodialysis: Effects of the boundary layer properties, **Water Research**. v. 46, p. 2042-2056, 2012.

KOO, C.H.; MOHAMMAD, A.W.; SUJÁ, F. Recycling of oleochemical wastewater for boiler feed water using reverse osmoses membranes - A case study. **Desalination**, v. 271, p. 178-186, 2011.

KORZENOWSKI, C. et al. Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 303-307, 2011.

KRAEMER, C. F. **Construção e operação de uma planta piloto de osmose reversa e nanofiltração na indústria**. 2009. 183f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LAVRADOR FILHO, J. **Contribuição para o entendimento do reuso planejado da água e algumas considerações sobre suas possibilidades no Brasil**. 1987. 120f. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987.

LEE, H. J. et al. Fouling of an anion exchange membrane in the electro dialysis desalination process in the presence of organic foulants. **Desalination**, v. 238, p. 60-69, 2009.

LI, W. et al. A novel hybrid process of reverse electro dialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management. **Desalination** v.104, p. 592-602, 2013.

LOGANATHAN, K. et al. Treatment of basal water using a hybrid electro dialysis reversal–reverse osmosis system combined with a low-temperature crystallizer for near-zero liquid discharge. **Desalination**, v. 363, p. 92-98, 2015.

MACHADO, M. B. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2008. 198f. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2008.

MACHADO, C. J. S. et al. Legislação ambiental e degradação ambiental do solo pela atividade petrolífera no Brasil. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 28, p. 41-55, 2013.

MADAENI, S. S.; SAMIEIRAD, S.; Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater. **Desalination**, v. 257, p. 80-86, 2010.

MAHENDRA, C.; SAI, P. M. S.; BABU, C. A. Current–voltage characteristics in a hybrid electro dialysis–ion exchange system for the recovery of cesium ions from ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile. **Desalination**, v. 353, p. 8-14, 2014.

MALAEB, L.; AYOUB, G. M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. **Desalination**, v. 267, p. 1-8, 2011.

MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H.J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 67–71, 2010.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. dos. **Reuso de Água**. São Paulo: Manole, 2003. 579 p.

MCGOVERN, R. K.; ZUBAIR, S. M.; JOHN H. L. The benefits of hybridising electro dialysis with reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p.326-335, 2014.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Brasil. Ed. Mcgraw-Hill Book, 2015. 2008p.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 144 p.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.

NIKONENKO, V. V. et al. Desalination at overlimiting currents: state of the art and perspectives. **Desalination**, v. 342, p. 85-106, 2014.

OREN, Y. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach. **Desalination**, v. 261, p. 321-330, 2010.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. A ONU e a água. Disponível em <http://www.onu.org.br>. Acesso em 05 maio 2014.

PANIGRAHI, S. B; GANAPATHYSUBRAMANIAN, K. Boiler Water Treatment. **Mineral Scales and Deposits**, cap. 26, p. 639-655, 2015.

PAWLOWSKI, S.; CRESPO, J. G.; VELIZAROV, S. Pressure drop in reverse electro dialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 96-111, 2014.

PETRINIC, I. et al. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p.292-300, 2015.

PRANEETH, K. et al. Economical treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electro dialysis–evaporation integrated process. **Desalination**, v. 333, p. 82-91, 2014.

POLPRASERT, C.; KITTIPONGVISES, S. Constructed Wetlands and Waste Stabilization Ponds. **Water-Quality Engineering**, v. 4, p. 277-299, 2011.

QUEVEDO, N. et al. Filtration demonstration plant as reverse osmosis pretreatment in an industrial water treatment plant. **Desalination**, v. 286, p. 49-55, 2012.

RAVANCHI, T.M; KAGHAZCHI, T; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v.235, p. 199-244, 2009.

RAVIKUMAR, Y. V. I.; SRIDHAR, S.; SATYANARAYANA, S. V. Development of an electro dialysis-distillation integrated process for separation of hazardous sodium azide to recover valuable DMSO solvent from pharmaceutical effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 110, p. 20-300, 2013.

REIS, L. B. dos.; FADIGAS, E. A. F. A.; CARVALHO, C. E. **Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável**. Barueri: Manole, 2012. 440 p.

RODRIGUES, M. A. S. et al. Application of photoelectronchemical - electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 605-611, 2008.

ROSA, D. F. da. **Aproveitamento de membranas de osmose inversa descartadas da indústria para o reuso da purga de torres de resfriamento**. 2012. 134f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ROVANI, M. Z. **Estudo da osmose inversa na produção de água desmineralizada para caldeiras**. 2012. 71f. (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Curitiba, 2012.

SANTOS, V. P. **Modificação de solo e plantas após duas décadas da aplicação de lodo proveniente da ETE do SITEL do Polo Petroquímico (Triunfo, RS)**. Dissertação. Mestrado em ciências do solo, UFRGS. Porto Alegre, 2010.

SCHATZMANN, H. C. **Tratamento avançado de efluentes de frigorífico de aves e o reuso da água**. 2009. 110f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SHE, Q. et al. Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 201-233, 2016.

SHENVI, S. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. A review on RO membrane technology: Developments and challenges. **Desalination**, v. 368 p. 10-26, 2015.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related process. In: **Membrane Science and Technology**. v. 2, cap. 6, p. 213-381, 1995.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related processes, in R.D. Noble and S. Stern (Ed), **Membrane Separation Technology – Principles and Applications**, Elsevier, p. 213-281, 1995.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: Nanofiltração e Eletrodialise**. 2011. 182f. (Tese em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 2011.

SUÁREZ, A.; FIDALGO, T.; RIERA, F. A. Recovery of dairy industry wastewaters by reverse osmosis. Production of boiler water. **Separation And Purification Technology**, v. 133, p. 204-211, 2014.

TADO, K. et al. An analysis on ion transport process in electro dialysis desalination. **Desalination**, v. 378, p. 60-66, 2016.

TANAKA, Y. Fundamental Properties of Ion Exchange Membranes. **Ion Exchange Membranes**, Second Edition, p. 29-65, 2015.

TANG, F. et al. Effects of chemical agent injections on genotoxicity of wastewater in microfiltration- reverse osmosis membrane process for wastewater reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v.260, p. 231-237, 2013.

THAMPY, S. et al. Development of hybrid electro dialysis-reverse osmosis domestic desalination unit for high recovery of product water. **Desalination**, v.282, p. 104-108, 2011.

TOM, Schultz. **Water management in the petroleum industry**. Pollution Engineering, 2005.

TUREK, M.; WAS, J.; DYDO, P. Brackish water desalination in RO-single pass EDR system. **Desalination**, v. 7, p. 263-266, 2009.

VALERO, D. et al. Application of electro dialysis for the treatment of almond industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 580-589, 2014.

WALKER, W. S.; KIM, Y.; LAWLER, D. F. Treatment of model inland brackish groundwater reverse osmosis concentrate with electro dialysis - Part II: Sensitivity to voltage application and membranes. **Desalination**, v. 345, p. 128-135, 2014.

WALKER, M. E.; LV, Z.; MASANET, E. Industrial Steam Systems and the Energy-Water Nexus. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 22, p. 13060–13067, 2013.

WANG, F. et al. Bench-scale and pilot-scale evaluation of coagulation pre-treatment for wastewater reused by reverse osmosis in a petrochemical circulating cooling water system. **Desalination**, v. 335, p. 64-69, 2014.

WANG, H.; ZHOU, H. **Understand the basics of Membrane Filtration**. American Institute of Chemical Engineers, 2013.

WANG, Z. et al. Study of integrated membrane systems for the treatment of wastewater from cooling towers. **Desalination**, v.191, p. 117-124, 2006.

WARSINGER, M. D. et al. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. **Desalination**, v. 356, p. 294-313, 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards**. Technical report series, Geneva, n. 517, 1973.

ZHANG, Y. et al. RO concentrate minimization by electro dialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 28-36, 2012.

ZHANG, Y. et al. Electro dialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 101-110, 2011.