

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA  
REMOÇÃO DE METAIS, RECUPERAÇÃO DE  
ÁCIDO SULFÚRICO E NA GERAÇÃO DE ÁGUA  
DE REÚSO A PARTIR DE EFLUENTE DE  
INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO DE OURO**

**Bárbara Caroline Ricci**

**Belo Horizonte**

**2015**

**AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA  
REMOÇÃO DE METAIS, RECUPERAÇÃO DE  
ÁCIDO SULFÚRICO E GERAÇÃO DE ÁGUA DE  
REÚSO A PARTIR DE EFLUENTE DE  
INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO DE OURO**

**Bárbara Caroline Ricci**

**Bárbara Caroline Ricci**

**AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS DE  
SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA  
REMOÇÃO DE METAIS, RECUPERAÇÃO DE  
ÁCIDO SULFÚRICO E GERAÇÃO DE ÁGUA DE  
REÚSO A PARTIR DE EFLUENTE DE  
INDÚSTRIA DE MINERAÇÃO DE OURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

R491a

Ricci, Bárbara Caroline.

Avaliação do uso de processos de separação por membranas na remoção de metais, recuperação de ácido sulfúrico e geração de água de reuso a partir de efluente de indústria de mineração de ouro [manuscrito] / Bárbara Caroline Ricci.- 2015.

xiii, 107 f., enc.: il.

Orientadora: Míriam Cristina Santos Amaral Moravia.

Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bliografia: f. 101-107.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Minérios de ouro - Processo de osmose inversa - Teses. 4. Água - reutilização - Teses. 5. Membranas (Tecnologia) - Teses. I. Moravia, Míriam Cristina Santos Amaral. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

## AGRADECIMENTOS

A Deus, soberano sobre todas as coisas, que não permite que nem uma folha caia sem seu consentimento.

À minha orientadora Míriam, exemplo de profissionalismo e otimismo, pela oportunidade e pela confiança em mim depositada.

Ao Lucas pelo apoio incondicional, compreensão e carinho em todos os momentos.

À minha avó Hilda (*in memoriam*), cujo cuidado, dedicação e amor foram essenciais para minha formação pessoal e profissional.

À minha mãe, por nunca ter hesitado em me fornecer uma educação de qualidade. Ao Ed, por seu constante incentivo.

À minha irmã Paula, exemplo de persistência e disciplina, pela paciência e amizade. Ao Marcos pela paciência.

À Didina, pelo carinho e pela ajuda em todas as dificuldades. Muito obrigada pelas mensagens diárias de otimismo.

À minha tia Iara, pela constante preocupação.

Às bolsistas Carol, Larissa e Sofia, pela amizade e, principalmente, por terem me sustentado em todas as dificuldades profissionais nos últimos tempos. Sem vocês não haveria esse trabalho.

À Laura, por sua amizade incondicional nesse tempo e pelos incontáveis papos *nerds*.

Ao Wadson, pelos incontáveis auxílios durante todo o período do mestrado.

À Aline, por toda amizade durante essa trajetória, tornando os dias mais leves.

À Natalie, por sua dedicação ao nosso grupo e amizade.

À Alice, exemplo pessoal e profissional, agradeço pela amizade e disponibilidade.

À Thaís, por todo suporte fornecido ao nosso grupo de pesquisa.

Aos colegas da sala 4402B, em especial, à Márcia, Renata e Ana, pelo companheirismo e paciência.

Aos demais colegas dos laboratórios do Desa, Mariana Zico, Hebert, Fábio, Gisele, Paula, Renata, Larissa Diniz, Bia, Rosi, Tatiane, Luiz, Luiza Kerny, pela ajuda e pelos momentos de descontração, tornando este trabalho mais prazeroso.

A todos do Laboratório de Análises Instrumentais do Desa, em especial a Lucilaine, Aline, Mirna e Cassiano.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, em especial a Alexandre Batista de Almeida, pelas análises de Espectrofotometria de Absorção Atômica. Agradeço também à Professora Adriane Salum pelo fornecimento dos sulfatos de cobalto e níquel.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG, em especial ao Professor Rodrigo Oréfice e ao Doutorando Orlando Gama, pelas análises de ângulo de contato.

Ao Departamento de Química do Cefet-MG, em especial a Professora Luzia Sergina, pelas análises de espectrofotometria de Infravermelho.

Aos professores Cristiano Piacsek Borges, Adriane Salum e Liséte Celina Lange por gentilmente terem aceitado o convite para participação de minha banca.

À Pam Membranas LTDA pelo fornecimento das membranas de microfiltração.

À Koch Membrane Systems, pelo fornecimento das membranas de nanofiltração e osmose inversa.

À indústria mineradora, pelo fornecimento do efluente.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Enfim, a todos os amigos e familiares, que porventura não foram mencionados, que participaram de alguma forma da realização desse trabalho.

## RESUMO

Dentre os diversos efluentes líquidos gerados na mineração e no beneficiamento de minérios auríferos, aquele produzido na etapa de oxidação sob pressão (POX) merece destaque, uma vez que apresenta elevadas concentrações de metais pesados e ácido sulfúrico. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo investigar o desempenho dos processos de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) no tratamento desse efluente, visando à recuperação de metais e ácido sulfúrico, além da geração de água de reúso industrial. Nos ensaios de NF e OI foram empregadas, respectivamente, as membranas MPF-34 e TFC-HR, fornecidas pela Koch Membrane Systems. O estudo foi dividido em três fases. Na primeira, avaliou-se a potencialidade da NF na separação do ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto e da OI na concentração de ácido sulfúrico. Soluções sintéticas foram utilizadas em ambos os processos nessa fase do trabalho. Para a NF, observou-se uma elevada permeação do ácido (~100%) e um elevado percentual de rejeição aos metais (>90%). Já para a OI, verificou-se coeficientes de rejeição ao ácido superiores a 88%, para soluções sintéticas com pH acima de 1. Os resultados obtidos nessa etapa indicaram que os processos de NF e OI podem ser associados no tratamento de soluções ácidas contaminadas com metais. Na segunda fase, a conjugação dos processos de NF e OI como rota de tratamento do efluente do POX foi avaliada. A associação desses processos possibilitou: a recuperação de uma corrente purificada de ácido; a produção de uma corrente enriquecida em metais; a geração de água de reúso, com baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes; e a redução da demanda de cal para neutralização. Na última fase do estudo, avaliou-se o efeito da exposição ao efluente nas características das membranas de MPF-34 e TFC-HR. Com esse objetivo, as membranas foram imersas no efluente e em soluções ácidas durante um período de 8 semanas, de forma a simular a exposição contínua ao efluente. Para a membrana MPF-34, após 8 semanas de exposição ao efluente, observou-se uma redução de 33% nos coeficientes de rejeição dos metais cobalto e níquel. Assim, tendo em vista a rota de tratamento avaliada, a redução da seletividade da membrana de NF resultaria na obtenção de um ácido com um menor grau de pureza, além da perda de uma parcela dos metais nobres no permeado. Dessa maneira, para a aplicação industrial da rota, a busca por uma membrana de NF de maior estabilidade deverá ser realizada. Já os resultados encontrados para a membrana TFC-HR indicaram que essa apresentou uma boa estabilidade às condições ácidas empregadas no estudo, exibindo potencial para uma aplicação em escala real.

**Palavras-chave:** nanofiltração, osmose inversa, efluente do processo de oxidação sob pressão

## ABSTRACT

Several liquid effluents are generated during gold ore extraction and processing. Due to high concentrations of heavy metals and sulfuric acid, the effluent from pressure oxidation process is noteworthy. Given this scenario, this study aimed to investigate the performance of nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) in the treatment of effluent from pressure oxidation process, aiming at recovery of metals and sulfuric acid and also water reclamation. In NF and RO tests, the commercial membranes MPF-34 and TFC-HR were employed respectively. Both membranes were supplied by Koch Membrane Systems. The study was divided into three parts. At first, NF potential in separation of sulfuric acid from nickel and cobalt sulfates was evaluated. RO potential in sulfuric acid concentration was also evaluated. Synthetic solutions were used in both assessments. For NF, high acid permeation (~ 100%) and high rejection of metals (>90%) were observed. For RO, a high rejection of sulfuric acid (>88%) was observed, when synthetic solutions with pH greater than 1 were evaluated. The results showed that RO and NF processes can be associated in the treatment acid solutions contaminated with metals. In the second part of this study, the NF and RO association in the treatment of real effluent from oxidation pressure process was evaluated. The proposed route allowed for: the recovery of a purified acid stream; the production of a metal enriched stream; the generation of high quality reuse water; a significant reduction in lime demand for neutralization in comparison to current demand. In the last part, the effect of continuous exposure to effluent in the NF and RO characteristics was investigated. In order to simulate the continuous exposure to the effluent, the membranes were immersed in real effluent and in synthetic acid solutions for eight weeks. For MPF-34, after eight weeks to exposure to real effluent, it was observed a decrease of 33% in cobalt and nickel rejections. That result indicated a reduction of NF ability in separation of metals from acid solution. Thus, the reduction of NF membrane selectivity would result in an acid production with a lower degree of purity. Also, a portion of the noble metals would be lost in NF permeate. Under these circumstances, a more stable membrane should be evaluated for industrial scale application of the proposed treatment route. Regarding to TFC-HR, the results indicated that the membrane showed a satisfactory stability under the acidic conditions employed in this investigation, thus exhibiting potential for application in real scale.

**Keywords:** Nanofiltration, reverse osmosis, effluent from pressure oxidation process

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	2
1.2 JUSTIFICATIVA .....	5
1.3 OBJETIVOS .....	5
1.3.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	5
1.3.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	6
1.4 ESTRUTURA DO DOCUMENTO.....	6
<b>CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DOS PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NO TRATAMENTO DE CORRENTES ÁCIDAS CONTAMINADAS COM METAIS.....</b>	<b>7</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	8
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
2.2.1 <i>Membranas de nanofiltração e osmose Inversa</i> .....	14
2.2.2 <i>Reagentes</i> .....	14
2.2.3 <i>Métodos analíticos</i> .....	14
2.2.4 <i>Aparato experimental</i> .....	15
2.2.5 <i>Procedimento de limpeza, compactação e determinação da permeabilidade hidráulica</i> .....	17
2.2.6 <i>Desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de cobre, níquel e cobalto</i> .....	17
2.2.7 <i>Desempenho da OI na retenção de ácido sulfúrico</i> .....	18
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
2.3.1 <i>Desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto</i> .....	18
2.3.2 <i>Desempenho da OI na retenção de ácido sulfúrico</i> .....	22
2.4 CONCLUSÃO.....	24
<b>CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO DA CONJUGAÇÃO DOS PROCESSOS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO SOB PRESSÃO .....</b>	<b>26</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	27
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.2.1 <i>Efluente do processo de oxidação sob pressão</i> .....	29
3.2.2 <i>Métodos Analíticos</i> .....	29
3.2.3 <i>Descrição da rota de tratamento avaliada</i> .....	30
3.2.4 <i>Descrição da etapa de pré-tratamento por microfiltração</i> .....	30
3.2.5 <i>Membranas de nanofiltração e osmose Inversa</i> .....	31
3.2.6 <i>Aparato experimental</i> .....	31
3.2.7 <i>Procedimentos de limpeza, compactação e determinação da permeabilidade hidráulica</i> .....	33
3.2.8 <i>Ensaio de filtração</i> .....	34
3.2.9 <i>Avaliação do desempenho da rota proposta</i> .....	35
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.3.1 <i>Avaliação geral do desempenho da rota proposta</i> .....	40
3.3.2 <i>Determinação da taxa máxima de recuperação para NF e OI</i> .....	46
3.3.3 <i>Avaliação do desempenho da rota na recuperação de ácido sulfúrico, água e metais</i> .....	55
3.3.4 <i>Determinação da demanda de cal para neutralização</i> .....	58
3.4 CONCLUSÃO.....	59

<b>CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA EMPREGADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE ÁCIDO DE MINERAÇÃO DE OURO .....</b>	<b>61</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	62
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	66
4.2.1 Efluente do processo de oxidação sob pressão.....	66
4.2.2 Membranas de nanofiltração e osmose Inversa .....	66
4.2.3 Reagentes.....	66
4.2.4 Descrição da etapa de pré-tratamento por microfiltração.....	67
4.2.5 Descrição da unidade de nanofiltração e osmose inversa e procedimento de filtração .....	67
4.2.6 Métodos analíticos.....	71
4.2.7 Procedimento de limpeza das membranas de NF e OI.....	72
4.2.8 Procedimento de imersão das membranas .....	72
4.2.9 Ensaios de filtração .....	73
4.2.10 Caracterização das propriedades superficiais e químicas .....	75
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	76
4.3.1 Efeito da exposição ao efluente no desempenho e nas características da membrana MPF-34 ....	76
4.3.2 Efeito da exposição ao efluente no desempenho e nas características da membrana TFC - HR..	88
4.4 CONCLUSÃO.....	94
<b>CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>95</b>
<b>CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>99</b>
<b>CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Classificação dos processos de separação por membranas.....	8
<b>Figura 2</b> – Diagrama de especiação do ácido sulfúrico. No diagrama, $\alpha$ representa a fração molar de uma determinada espécie em solução. $pK_{a2}$ refere-se a segunda constante de dissociação do ácido .....	10
<b>Figura 3</b> – Diagrama esquemático da rota avaliada no tratamento do efluente ácido gerado na etapa de lavagem de vergalhões de cobre.....	11
<b>Figura 4</b> - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal .....	15
<b>Figura 5</b> - Módulo de aço inox utilizados nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: ....	16
<b>Figura 6</b> - Efeito do pH da alimentação no fluxo permeado na nanofiltração .....	19
<b>Figura 7</b> - Influência do pH nos coeficientes de rejeição dos metais níquel e cobalto .....	20
<b>Figura 8</b> - Influência do pH nos coeficientes de rejeição do íon $H^+$ .....	21
<b>Figura 9</b> - Influência do pH nos coeficientes de rejeição do íon $SO_4^{2-}$ .....	21
<b>Figura 10</b> - Efeito do pH no fluxo permeado ( $J$ ), no coeficiente de rejeição ao ácido sulfúrico ( $R$ ) e na Pressão Efetiva ( $\Delta P - \Delta \pi$ ) para a membrana de osmose inversa .....	23
<b>Figura 11</b> - Diagrama esquemático da rota de tratamento investigada. As correntes denominadas A, C e P representam respectivamente a alimentação, o concentrado e o permeado .....	30
<b>Figura 12</b> - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal .....	31
<b>Figura 13</b> - Célula de aço inox utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: .....	32
<b>Figura 14</b> - Resultados obtidos para NF em função da taxa de recuperação: (a) Fluxo permeado ( $J$ ) normalizado pelo fluxo inicial ( $J_0$ ), correspondente a $38,4 L h^{-1} m^{-2}$ ; Pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \sigma \Delta \pi$ ); (b) Resistência total ( $R_t$ ), da incrustação ( $R_f$ ) e da membrana ( $R_m$ ).....	49
<b>Figura 15</b> - Espectro de EDS obtido para o precipitado formado na etapa de NF .....	50
<b>Figura 16</b> - Resultados obtidos para OI em função da taxa de recuperação: (a) Fluxo permeado ( $J$ ) normalizado pelo fluxo inicial ( $J_0$ ) correspondente a $11,40 L h^{-1} m^{-2}$ ; Pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \sigma \Delta \pi$ ); (b) Resistência total ( $R_t$ ), da incrustação ( $R_f$ ) e da membrana ( $R_m$ ).....	54
<b>Figura 17</b> - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal .....	67

<b>Figura 18</b> - Célula de aço inox utilizado nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa:.....	68
<b>Figura 19</b> - Dados experimentais de rejeição da glicose em função do fluxo permeado e a curva obtida a partir do ajuste não linear (linha tracejada) para a semana 0 (S0) e semana 8 (S8). Em (a) os resultados para a membrana imersa no efluente (solução NFA) e em (b) os resultados para a membrana imersa na solução ácida (solução NFB) .....	83
<b>Figura 20</b> - Micrografias de MEV da superfície da membrana MPF-34: (a) antes da exposição e (b) após 8 semanas de exposição ao efluente (solução NFA).....	85
<b>Figura 21</b> - Espectros de infravermelho na região de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição. Em (a) resultados para a membrana exposta à solução NFA e em (b) resultados para a membrana exposta à solução NFB .....	86
<b>Figura 22</b> - Micrografias de MEV da superfície da membrana TFC-HR: (a) antes da exposição e (b) após 8 semanas de exposição à solução OIB .....	90
<b>Figura 23</b> - Espectros de infravermelho na região de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ para a membrana TFC-HR em função do tempo de exposição. Em (a) resultados para a membrana exposta à solução OIA e em (b) resultados para a membrana exposta à solução OIB.....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas.....	14
<b>Tabela 2</b> - Regentes utilizados no preparo das soluções avaliadas.....	14
<b>Tabela 3</b> - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas.....	31
<b>Tabela 4</b> - Caracterização físico-química do efluente do processo de oxidação sob pressão .	40
<b>Tabela 5</b> - Valores medianos de pH, condutividade e série de sólidos totais das correntes obtidas na rota avaliada .....	42
<b>Tabela 6</b> - Concentração de metais nas correntes obtidas na rota avaliada e rejeições observadas (continua).....	43
<b>Tabela 7</b> - Mobilidade Elétrica, Condutividade iônica e raio hidratado para íons selecionados a 298 K .....	45
<b>Tabela 8</b> - Valores de permeabilidade hidráulica ( $K_{(25^{\circ}\text{C})}$ ), resistência intrínseca da membrana ( $R_{m(25^{\circ}\text{C})}$ ), coeficiente de reflexão ( $\sigma$ ), pressão osmótica média do permeado ( $\pi_r, \alpha$ ), concentração molar total de alimentação ( $\Sigma C_a$ ).....	47
<b>Tabela 9</b> - Grau de supersaturação na superfície da membrana ( $S_m$ ) e no seio da solução ( $S_b$ ) para NF e OI em função da taxa de recuperação ( $\alpha$ ) .....	53
<b>Tabela 10</b> - Desempenho da rota proposta na concentração e purificação do ácido sulfúrico	57
<b>Tabela 11</b> - Padrões para água de resfriamento e de caldeira e valores obtidos para o permeado da OI.....	57
<b>Tabela 12</b> - Percentuais de retenção dos metais níquel e cobalto nos concentrados da microfiltração ( $\beta_{MF}$ ) e nanofiltração ( $\beta_{NF}$ ) e fatores de concentração dos metais para a corrente combinada $CF_{NF+MF}$ .....	58
<b>Tabela 13</b> - Demanda de cal para a neutralização de $1\text{ m}^3$ de uma determinada corrente obtida na rota avaliada, vazões calculadas e demanda total estimada para neutralização por corrente* .....	59
<b>Tabela 14</b> - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas.....	66
<b>Tabela 15</b> - Regentes utilizados na simulação do efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas de NF e OI.....	67
<b>Tabela 16</b> - Descrição das soluções utilizadas na simulação do efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas de NF e OI.....	73
<b>Tabela 17</b> - Caracterização físico-química do efluente do processo de oxidação sob pressão microfiltrado utilizados nos ensaios de imersão das membranas de NF .....	73

<b>Tabela 18</b> – Resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição ao sulfato de magnésio obtidos para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição às soluções NFA e NFB .....	77
<b>Tabela 19</b> - Rejeição ao níquel, cobalto e ácido sulfúrico, determinados para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição as soluções NFA e NFB* .....	78
<b>Tabela 20</b> - Rejeição da glicose (R) e fluxo permeado ( $J_v$ ) em função pressão aplicada ( $\Delta P$ )* .....	79
<b>Tabela 21</b> - Parâmetros da equação do modelo de solução-difusão-imperfeição obtidos para MPF-34 anteriormente a imersão (semana 0) e após 8 semanas de imersão .....	80
<b>Tabela 22</b> - Valores obtidos de coeficiente de reflexão ( $\sigma$ ), permeabilidade da glicose (P) e raio do poro ( $r_p$ ) em função do tempo de exposição às soluções NFA e NFB .....	83
<b>Tabela 23</b> - Efeito da exposição às soluções NFA e NBA na razão entre os raios hidratados dos metais magnésio, cobalto e níquel o raio do poro da membrana .....	84
<b>Tabela 24</b> - Principais bandas de polissulfona (PSU) e polietersulfona (PES) encontradas na membrana MPF-34 na região entre 2000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	87
<b>Tabela 25</b> - Ângulos de contato determinados para a membrana MPF-34 anteriormente a imersão (semana 0) e após 4 e 8 semanas de imersão .....	88
<b>Tabela 26</b> - Permeabilidade hidráulica, rejeição ao cloreto de sódio e rejeição ao ácido sulfúrico, determinados para a membrana de osmose inversa TFC-HR em função do tempo de exposição às soluções acidificadas OIA e OIB* .....	89
<b>Tabela 27</b> - Principais bandas de poliamida (PA) e polissulfona (PSU) encontradas na membrana TFC-HR na região entre 1800 e 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	92
<b>Tabela 28</b> – Ângulos de contato determinados para a membrana TFC – HR anteriormente a imersão (semana 0) e após 4 e 8 semanas de imersão .....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área de filtração ou corrente de alimentação
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier acoplada a sistema de reflectância total atenuada
B	Permeabilidade do soluto segundo o modelo de solução-difusão
C	Concentração ou corrente de concentrado
CF	Fator de concentração
$d_h$	Diâmetro hidráulico da célula
DI	Diálise
$D_i$	Coefficiente de difusão
ED	Eletrodiálise
H	Metade da altura interna da célula de aço inox
IEP	Ponto isoelétrico
IP	Produto das concentrações molares
J	Fluxo permeado
$K_1$	Coefficiente de permeabilidade do soluto segundo o modelo de solução-difusão-imperfeição
$K_2$	Coefficiente acoplado que descreve o fluxo pelos poros da membrana segundo o modelo de solução-difusão-imperfeição
$k_i$	Coefficiente de transferência de massa de um soluto i
$K_{ps}$	Produto de solubilidade a 25°C e para uma força iônica de 0
$K_{ps}'$	Produto de solubilidade nas condições de operação
$L_p$	Permeabilidade do solvente
$\dot{m}$	Vazão mássica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração

MWCO	Massa molar de corte
NF	Nanofiltração
NFA	Efluente do processo de oxidação sob pressão microfiltrado
NFB	Solução sintética de ácido sulfúrico de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$
OI	Osmose inversa
OIA	Solução sintética de ácido sulfúrico de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$
OIB	Solução sintética de ácido sulfúrico de $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$
OR	Rejeição global observada
P	Corrente de permeado ou permeabilidade do soluto segundo o modelo de impedimento estérico do poro
PA	Poliamida
PES	Polietersulfona
PSU	Polissulfona
PV	Pervaporação
Q	Vazão de alimentação
R	Raio da célula de aço inox ou constante universal dos gases
$r_1$	Raio do canal de alimentação da célula de aço inox
Re	Número de Reynolds
$R_f$	Resistência da incrustação
$r_{\text{Intd}}$	Raio médio logarítmico
$R_m$	Resistência intrínseca da membrana
$R_{\text{obs}}$	Rejeição observada
$R_p$	Raio do poro
$R_r$	Rejeição real
$R_s$	Raio do soluto
$R_t$	Resistência total a filtração
S	Grau de supersaturação

Sc	Número de Schmidt
SDT	Sólidos dissolvidos totais
Sh	Número de Sherwood
SHP	Modelo de impedimento estérico do poro
SST	Sólidos suspensos totais
T	Temperatura
t	Tempo
$u_0$	Velocidade média tangencial
UF	Ultrafiltração
V	Volume
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta P$	Diferencial de pressão aplicada
$\alpha$	Taxa de recuperação
$\beta$	Percentual de retenção
$\gamma_{Ca^{2+}}$	Coefficiente de atividade do cálcio
$\gamma_{SO_4^{2-}}$	Coefficiente de atividade do sulfato
$\Delta\pi$	Diferencial de pressão osmótica
$\mu$	Viscosidade dinâmica da água
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Coefficiente de reflexão
$\nu$	Viscosidade cinemática da água

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

## **1.1 Contextualização**

Desde a antiguidade, o ouro figura como um dos metais de maior interesse econômico. Utilizado, principalmente, na produção de joias e como reserva monetária, sua aplicação não se restringe a esses usos. Devido as suas diferenciadas propriedades físicas, como elevada resistência à corrosão, maleabilidade, condutividade elétrica e refletância, o ouro é largamente utilizado na indústria de dispositivos eletroeletrônicos e aeroespacial. Novas aplicações para esse metal têm sido estudadas, dentre as quais podem ser destacadas a aplicação em tecnologias de controle de poluição, usos em eletrônica avançada, produção de catalisadores e usos medicinais. Dessa forma, os usos tradicionais e a descoberta de novas aplicações têm intensificado a demanda por esse metal (CORTI e HOLLIDAY, 2004).

O Brasil tem tradicionalmente ocupado uma posição de destaque na produção mundial de ouro. Entre 1700 e 1850, o Brasil foi o maior produtor mundial, chegando a produzir 16 toneladas anuais, provenientes, principalmente, de aluviões e outros depósitos superficiais explorados pelos bandeirantes na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais (PORTO *et al.*, 2002). Segundo dados mais recentes, a produção Brasileira em 2013 foi de 80 toneladas, o que representou um acréscimo de 2,9% em relação ao ano de 2012, posicionando o Brasil como 11º maior produtor mundial. Minas Gerais ainda figura como destaque nacional, sendo responsável por 45,6% da produção, seguida por Goiás (12,3%), Mato Grosso (11%), Pará (11%), Amapá (7,6%) e Maranhão (3,6%) (DNPM, 2014).

Apesar do relevante papel do ouro no âmbito econômico, a mineração e o beneficiamento dos minérios auríferos resultam em significativos impactos para o meio ambiente, dentre os quais podem ser citados: alterações da composição do ar decorrente do lançamento de material particulado e gases; alteração da morfologia e paisagem; contaminação de águas subterrâneas e superficiais (PORTO *et al.*, 2002; LOTTERMOSER, 2010; FU e WANG, 2011).

Diversos efluentes líquidos são gerados durante o processo de extração e beneficiamento dos minérios auríferos. Embora a drenagem ácida de mina, um dos principais efluentes do processamento do ouro, seja o mais estudado, outras águas residuárias produzidas nesse processo também merecem destaque. Em geral, os efluentes provenientes do beneficiamento do minério aurífero possuem elevadas concentrações de metais pesados que, mesmo após o processo de neutralização e precipitação, podem ser ressolubilizados, acarretando a poluição principalmente de águas subterrâneas e superficiais (SOARES e BORMA, 2002).

Uma importante etapa do processamento dos minérios auríferos é a pré-oxidação. Essa etapa é utilizada no processamento de minérios refratários ao processo de extração por lixiviação com cianeto. Tais minérios são classificados como refratários, quando pelo menos 80% do ouro não pode ser extraído por cianetação direta, mesmo após a moagem fina. A refratariedade de um minério aurífero é geralmente ocasionada pela oclusão ou disseminação do ouro na rede cristalina de minerais sulfetados, principalmente pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e pirrotita ( $\text{FeS}$ ). Tais minérios exigem um processo de pré-tratamento para alterar ou destruir a matriz de sulfeto, de forma a tornar o ouro acessível ao processo de extração (GRANATO, 1986; GUDYANGA *et al.*, 1999).

Diversos métodos são empregados na pré-oxidação dos minérios auríferos, dentre os quais se destacam a ustulação e a oxidação sob pressão. A ustulação consiste em uma reação gás-sólido na qual os sulfetos e carbonatos são oxidados a dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a temperaturas entre 500 e 700°C. Na oxidação sob pressão, os concentrados de minérios refratários na forma de polpa passam por um processo de oxidação hidrometalúrgica sob elevada pressão e temperatura. O processo é realizado em autoclaves que operam com temperaturas da ordem de 200°C e pressões em torno de 20 atm. No processo, os sulfetos presentes nos minerais pirita ou arsenopirita são oxidados pela ação do oxigênio, resultando na produção de sulfatos metálicos solúveis e ácido sulfúrico. Dessa maneira, o ouro bloqueado no mineral de sulfeto original será completamente liberado, permitindo uma elevada recuperação no processo de extração com cianeto (GRANATO, 1986; GUDYANGA *et al.*, 1999).

A ustulação foi um dos primeiros métodos de pré-oxidação de minérios refratários, sendo largamente utilizado até o início da década de 70. Contudo, o uso de oxidação sob pressão tornou-se comum nos últimos 20 anos, como resultado de uma melhor eficiência de recuperação de ouro quando comparada à ustulação. Além disso, no processo de oxidação sob pressão, diferentemente da ustulação, elementos tóxicos, tais como arsênio e ácido sulfúrico, são formados em solução, o que torna o tratamento dos efluentes mais simples quando comparado aos originados na ustulação (GRANATO, 1986; GUDYANGA *et al.*, 1999).

Apesar de ser considerada uma rota mais limpa frente ao processo tradicional de ustulação, a oxidação sob pressão gera elevado volume de efluentes aquosos com significativa concentração de metais e acidez. Geralmente, no tratamento dessas correntes, é empregado o

processo de neutralização, utilizando agentes alcalinizantes como cal virgem ou hidratada, acarretando a precipitação dos metais e, conseqüentemente na sua imobilização. Apesar da simplicidade do método, sua principal desvantagem reside no fato de que a lama resultante do processo é caracterizada por elevado teor de metais que, em caso de redissolução, podem ser transportados, contaminando o meio ambiente (SOARES e BORMA, 2002; CORTI e HOLLIDAY, 2004). Dessa maneira, a recuperação de metais, ácido sulfúrico e geração de água de reúso a partir desse efluente pode ser uma alternativa para a redução dos custos associados à etapa de neutralização, além representar uma possibilidade de agregação de valor a esses efluentes.

Nesse sentido, uma alternativa para o tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão é a utilização dos processos de separação por membranas. Especificamente, a associação da nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) com esse objetivo tem se mostrado promissora, principalmente devido ao crescente desenvolvimento de membranas resistentes quimicamente a condições extremas de pH (SOLDENHOFF *et al.*, 2005).

A NF consiste em um processo versátil de separação por membranas combinando as características da ultrafiltração e da osmose inversa. Essa combinação resulta em maiores fluxos de permeado quando comparado a OI, apresentando, ainda assim, elevadas retenções de compostos orgânicos e de sais multivalentes (BAKER, 2000). Dentre as diversas aplicações da nanofiltração, podem ser citadas: tratamento de efluentes de indústria têxtil (CHEN *et al.*, 2015) e de papel e celulose (GONDER *et al.*, 2011); remoção poluentes orgânicos persistentes de águas de abastecimento e residuárias (RADJENOVIC *et al.*, 2008; DE MUNARI *et al.*, 2013; VERGILI, 2013); geração de água de reúso a partir de efluente da indústria de laticínios (ANDRADE *et al.*, 2014); purificação de insumos e produtos da indústria farmacêutica (MARTINEZ *et al.*, 2012). Além das aplicações citadas, a nanofiltração oferece também uma oportunidade singular na separação de espécies metálicas de correntes ácidas. Isso porque, em geral, as membranas utilizadas apresentam baixos coeficientes de rejeição para as espécies ácidas, mas permitem a separação de cátions multivalentes (SOLDENHOFF *et al.*, 2005).

Em relação aos processos de OI, pode-se dizer que eles empregam membranas essencialmente densas, que permitem retenções superiores a 99% tanto de sais, quanto de moléculas orgânicas de baixa massa molar dissolvidas (HABERT *et al.*, 2006). A maior aplicação das

membranas de OI é na dessalinização de água do mar, sendo o processo responsável pela produção de mais de 20% de toda água dessalinizada do mundo (FU e WANG, 2011). Além disso, a OI vem se tornando cada vez mais popular no tratamento de efluentes industriais, principalmente para geração de água de reúso (KURT *et al.*, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Dentro desse contexto, a aplicação dos processos de separação por membranas no tratamento de efluentes ácidos contaminados com metais provenientes de indústrias de mineração mostra-se promissora. Isso porque possibilita: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, que pode ser reaproveitada no próprio processo ou comercializada; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa de recuperação; e na possibilidade de geração de água de reúso.

## **1.2 Justificativa**

Um dos desafios mais importantes do setor minerário é superar as contradições entre os benefícios e custos ambientais relacionados à instalação e operação de seus empreendimentos. Uma das maneiras de minimizar os impactos ambientais do setor é a incorporação dos princípios de desenvolvimento sustentável às etapas de projeto, instalação, operação e descomissionamento. Dentre esses princípios, os métodos de produção mais limpa devem ser privilegiados, visando aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água e energia, por meio da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados no processo produtivo.

Nesse sentido, o estudo proposto visou contribuir ao avanço científico e inovação tecnológica no tratamento de efluentes no setor mineração. Alinhado aos princípios de produção mais limpa, o presente trabalho objetivou não apenas o tratamento do efluente, mas sua valoração por meio da recuperação de subprodutos e da possibilidade de geração de água de reúso industrial.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve por objetivo investigar o emprego de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) na geração de água de reúso industrial e na recuperação de metais e ácido

sulfúrico a partir de efluente da indústria de mineração de ouro, especificamente, do efluente da etapa de oxidação sob pressão.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar o potencial da nanofiltração na separação de cátions metálicos de ácido sulfúrico, utilizando soluções sintéticas;
- Avaliar o potencial da utilização da osmose inversa na concentração de ácido sulfúrico, utilizando soluções sintéticas;
- Avaliar o desempenho da integração dos processos de nanofiltração e osmose inversa no tratamento do efluente real do processo de oxidação sob pressão;
- Investigar o efeito da exposição contínua ao efluente no desempenho das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas.

### **1.4 Estrutura do documento**

O presente estudo foi dividido em três fases, as quais foram discutidas nos capítulos 2, 3 e 4. Na primeira fase, apresentada no Capítulo 2, avaliou-se a potencialidade do processo de NF na separação do ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto, a partir de soluções sintéticas. Ainda nessa fase, a potencialidade da OI na concentração de ácido sulfúrico, também a partir de soluções sintéticas, foi avaliada. Na segunda fase, apresentada no Capítulo 3, a conjugação dos processos de NF e OI como rota de tratamento do efluente do processo de oxidação foi estudada. Na última fase do estudo, apresentada no Capítulo 4, avaliou-se o efeito da exposição ao efluente no desempenho das membranas de NF e OI utilizadas na rota de tratamento proposta para o efluente de oxidação sob pressão. Ressalta-se que os referidos capítulos foram elaborados no formato de artigos, de forma que a leitura de cada um deles possa ser realizada de maneira independente.

## Capítulo 2

---

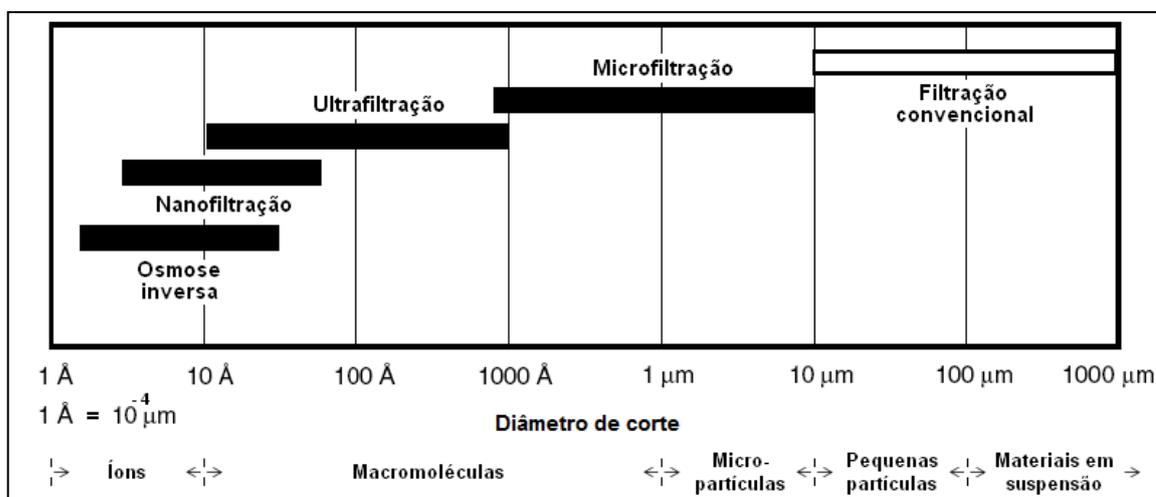
### Avaliação da potencialidade dos processos de nanofiltração e osmose inversa no tratamento de correntes ácidas contaminadas com metais

---

## 2.1 Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) podem ser descritos, de uma maneira geral, como aqueles que empregam uma barreira seletiva que, sob a ação de uma força-motriz, promove a separação de determinados componentes de uma suspensão ou solução. Para que ocorra o transporte de uma determinada espécie através da membrana, é necessária a existência de uma força-motriz, sendo essa originada pelo gradiente de potencial químico ou elétrico através da mesma. Em geral, o gradiente de potencial químico pode ser expresso apenas em termos de gradiente de pressão ou de concentração (HABERT *et al.*, 2006).

Dentre os processos clássicos de separação por membranas, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) empregam o gradiente de pressão como força motriz. Já os processos de diálise (DI) e pervaporação (PV) empregam o gradiente de concentração, enquanto a eletrodialise (ED), o gradiente de potencial elétrico (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 1, encontra-se apresentado um esquema da classificação dos processos de separação por membranas baseado no tamanho das partículas que podem ser removidas.



**Figura 1** – Classificação dos processos de separação por membranas

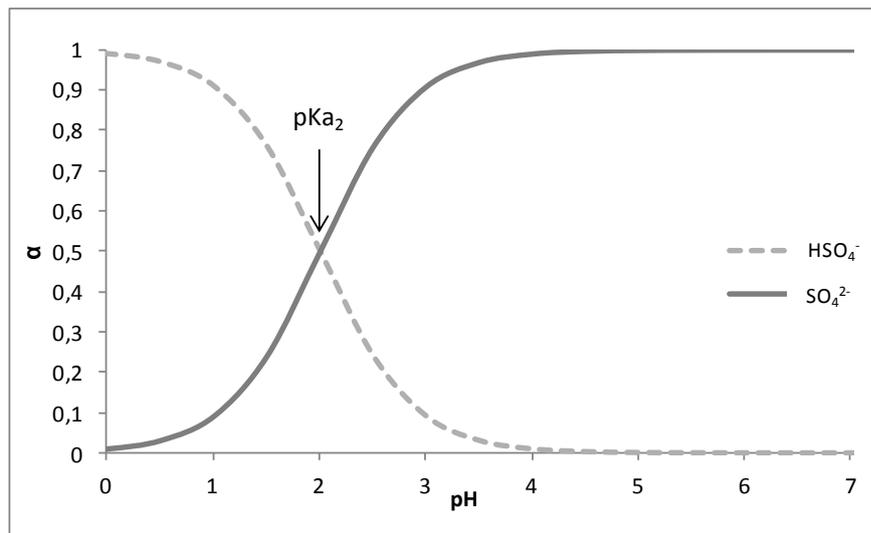
Fonte: HABERT *et al.* (2006)

Dentre inúmeras aplicações dos processos de separação por membranas, a utilização dos processos de nanofiltração e osmose inversa na remoção de metais e na recuperação de ácidos de efluentes industriais tem se mostrado promissora, tendo em vista o crescente desenvolvimento de membranas resistentes a condições extremas de pH (SOLDENHOFF *et al.*, 2005).

A nanofiltração consiste em um processo versátil de separação por membranas combinando as características da ultrafiltração (UF) e da osmose inversa (OI). Essa combinação resulta em maiores fluxos de permeado quando comparada à OI, apresentando, ainda assim, elevadas retenções de compostos orgânicos e de sais multivalentes (BAKER, 2000). Devido as suas particularidades, a nanofiltração oferece uma oportunidade singular na separação de espécies metálicas de correntes ácidas. Isto porque, em geral, as membranas de nanofiltração apresentam elevadas rejeições a íons multivalentes e baixas rejeições a ácidos minerais.

A retenção de espécies metálicas de soluções ácidas por meio da NF pode ser explicada pelo fato de que, em tais condições, as membranas encontram-se positivamente carregadas, retendo os cátions metálicos multivalentes e permitindo que as espécies ácidas permeiem livremente através da membrana (SOLDENHOFF *et al.*, 2005).

Já a livre passagem de espécies ácidas pelas membranas de NF pode ser mais bem compreendida tendo em vista que, a maioria delas, possuem seu ponto isoelétrico (IEP) entre valores de pH de 3 a 6 (HAGMEYER e GIMBEL, 1999). Considerando, por exemplo, uma membrana com IEP em pH 3, tem-se que, para valores de pH inferiores a esse, a membrana apresentará carga positiva, e para valores de pH superiores, negativa. Dessa forma, em um processo de separação de metais de uma corrente ácida por NF em pH menores do que 3, em geral, as espécies com carga negativa irão ser fracamente retidas pela membrana. No caso de uma solução de ácido sulfúrico com pH igual a 1, por exemplo, observa-se pelo diagrama de especiação apresentado na Figura 2, que cerca de 90% do ácido encontra-se na forma do ânion bissulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), de forma que, devido a carga positiva da membrana nessas condições de pH, espera-se uma baixa retenção dessa espécie, resultando em uma elevada recuperação de ácido no permeado com um menor teor de contaminantes.

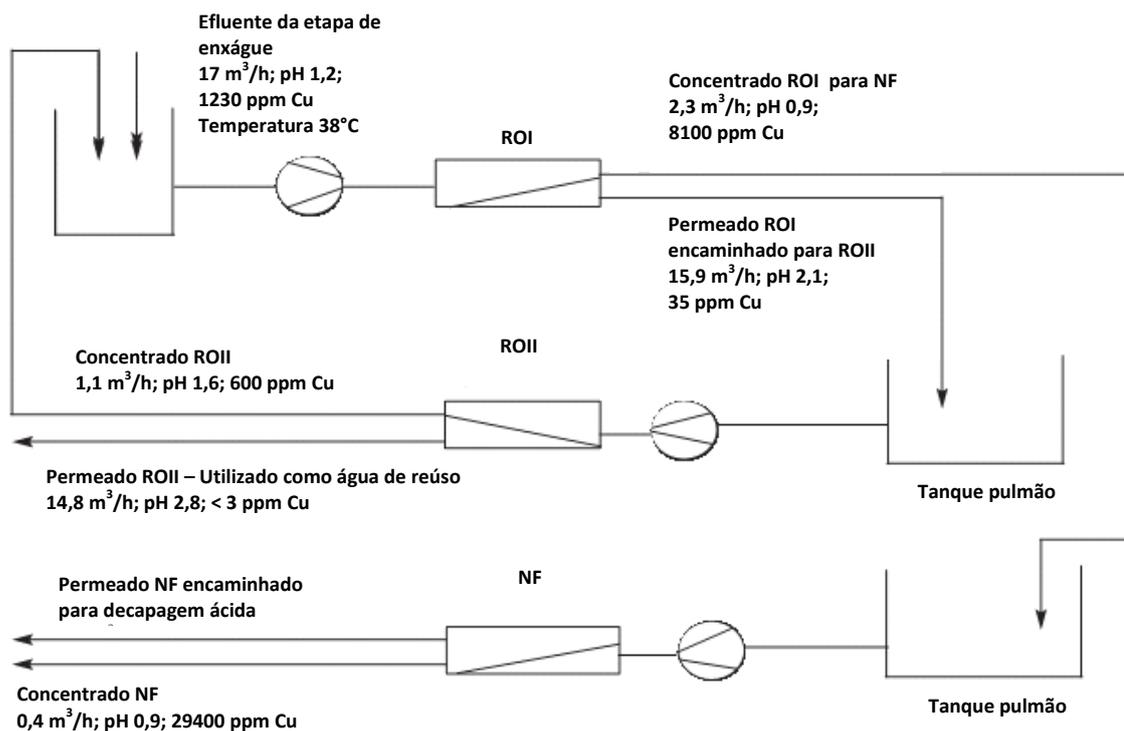


**Figura 2** – Diagrama de especiação do ácido sulfúrico. No diagrama,  $\alpha$  representa a fração molar de uma determinada espécie em solução.  $pK_{a_2}$  refere-se a segunda constante de dissociação do ácido

Em relação aos processos de OI, estes empregam membranas essencialmente densas, que permitem retenções superiores a 99% tanto de sais, quanto de moléculas orgânicas de baixa massa molar dissolvidas (HABERT *et al.*, 2006). A maior aplicação das membranas de OI é na dessalinização de água do mar, sendo o processo responsável pela produção de mais de 20% de toda água dessalinizada do mundo (FU e WANG, 2011). Além disso, a OI vem se tornando cada vez mais popular no tratamento de efluentes industriais, principalmente para geração de água de reúso (KURT *et al.*, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2015).

Diversos trabalhos reportam a utilização da nanofiltração e osmose inversa no tratamento de correntes ácidas contaminadas com cátions metálicos. Ericksson *et al.* (1996) *apud* SCHÄFER *et al.* (2005), por exemplo, avaliaram o uso da nanofiltração no tratamento do efluente de uma planta de fundição de cobre. O efluente estudado era caracterizado pela extrema acidez (33% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e pela elevada concentração de impurezas, as quais totalizavam uma concentração de sólidos dissolvidos correspondente a 25 g. L<sup>-1</sup>. Na rota de tratamento proposta, foi utilizado um sistema de nanofiltração em quatro passos de forma a atingir um grau técnico de pureza do ácido. No processo, foram atingidas as seguintes retenções de impurezas: 99,9% de ferro e zinco; 99% de cobre e cádmio e 50% de arsênio. O estudo foi realizado em uma planta piloto, na qual foram utilizados elementos da Desal-S e membrana DK, fornecidos pela Osmonics. Apesar dos metais recuperados no concentrado não serem reciclados na rota avaliada, o custo associado à neutralização do efluente e o volume de lama gerado foram significativamente reduzidos.

A conjugação dos processos de NF e OI no tratamento do efluente ácido gerado na etapa de lavagem de vergalhões de cobre, após processo de decapagem ácida, foi reportada por van der Merwe (1998). O efluente gerado nesse processo era caracterizado por significativa concentração de ácido sulfúrico (2 %m/m) e por elevada concentração de cobre ( $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ ). A rota proposta visou à separação de todos os constituintes do efluente em correntes que poderiam ser reutilizadas no processo. Um diagrama esquemático da rota avaliada encontra-se apresentada na Figura 3.



**Figura 3** – Diagrama esquemático da rota avaliada no tratamento do efluente ácido gerado na etapa de lavagem de vergalhões de cobre.

Fonte: adaptado de van der Merwe (1998)

Conforme pode ser observado na Figura 3, no primeiro estágio de osmose (ROI), o ácido foi concentrado de 2% (pH = 1,2) para 10% m/m (pH = 0,9) e o cobre de 1,2 para  $8,1 \text{ g.L}^{-1}$ . O permeado obtido no primeiro estágio foi encaminhado para um segundo estágio de osmose (ROII) que visou aumentar seu grau de purificação. O permeado gerado em ROII foi utilizado como água de reúso no processo. O concentrado gerado no primeiro estágio da osmose inversa foi encaminhado para a etapa de nanofiltração (NF). Nessa etapa, o ácido foi recuperado no permeado e no concentrado foi obtida uma corrente enriquecida em cobre. O

ácido recuperado foi encaminhado para a etapa de decapagem ácida. Já a corrente enriquecida em cobre foi direcionada para uma etapa de concentração adicional.

A associação de NF e OI no tratamento de efluentes ácidos gerados em plantas de galvanoplastia foi patenteada por Sommer *et al.* (1990) *apud* Shaffer *et al.* (2005), especificamente, o tratamento de soluções de ácido clorídrico contaminadas com metais. Na rota de tratamento, foi empregada inicialmente uma etapa de microfiltração, visando a remoção de sólidos suspensos do efluente. Em seguida, a solução ácida era encaminhada para uma etapa de nanofiltração, a qual visou a separação do ácido das impurezas metálicas presentes em solução. O concentrado obtido na etapa de nanofiltração foi submetido ao processo de neutralização. Já o permeado, foi encaminhado para uma etapa de osmose inversa, visando a concentração do ácido. O ácido recuperado no concentrado da osmose foi encaminhado diretamente para a etapa de decapagem ácida.

A separação de nitrato de magnésio de soluções de ácido nítrico, no intervalo de pH entre 0,5 e 7, foi estudada por Tanninen e Nyström (2002). Nos ensaios foram avaliadas as membranas comerciais NF-45 (Dow) e Desal-5 DK (GE Osmonics). Para toda a faixa de pH avaliada, foram observados elevados valores de rejeição aos íons  $Mg^{2+}$  (97,5 – 99,5%). Além disso, observou-se uma baixa rejeição ao ácido nítrico, o qual permeou livremente as membranas em todos os experimentos. Dessa maneira, o processo possibilitou a recuperação do ácido nítrico com reduzido teor de contaminantes.

O desempenho da nanofiltração na separação de ácido fosfórico de íons alumínio, a partir de soluções simuladas, foi avaliada por Guastalli *et al.* (2009). Nos ensaios, foram utilizadas as membranas comerciais MPF-34 (Koch membranes) e Desal-5 DK (GE Osmonics). A eficiência de remoção de alumínio para ambas as membranas foi superior a 98%. Além disso, obteve-se uma elevada permeação do ácido, esta correspondente a 77% para membrana Desal-5 DK e a 55% para a membrana MPF-34. Esses resultados indicaram que a nanofiltração pode ser aplicada com sucesso na purificação de ácido fosfórico, a partir de efluentes de lavagem industrial contaminados com alumínio.

Niewersch *et al.* (2010) avaliaram o uso da nanofiltração como uma etapa do processo de reciclagem de fósforo a partir de lodo de estações de tratamento de esgoto. Especificamente, a nanofiltração foi empregada na etapa de purificação do ácido fosfórico recuperado. O efeito do pH na purificação foi avaliado para a faixa de pH entre 1 e 4. Observou-se que o grau de

purificação esteve em grande parte relacionado ao pH da solução avaliada, de forma que seu decréscimo acarretou o aumento da purificação. Esse fato foi associado à carga positiva das membranas de nanofiltração em condições ácidas e à especiação do ácido. Em condições ácidas, as membranas encontram-se positivamente carregadas, apresentando, assim, elevadas rejeições aos cátions metálicos (co-íons), que correspondem às impurezas dissolvidas no ácido recuperado. Em relação à especiação, para valores de pH inferiores a 2,2, o ácido fosfórico encontra-se em sua maioria na forma neutra ( $H_3PO_4$ ). Para espécies neutras, o principal mecanismo de retenção é o de exclusão por tamanho, de forma que quanto maior a razão entre a massa molar da espécie a ser removida e a massa molar de corte da membrana (MWCO), maior a rejeição esperada. A massa molar do ácido fosfórico é de  $98g.L^{-1}$ , valor esse bem inferior a massa molar de corte das membranas avaliadas ( $\sim 300g.mol^{-1}$ ), de forma que uma baixa rejeição ao ácido foi obtida. Dessa forma, a elevada rejeição de impurezas associada à baixa rejeição ao ácido permitiram a purificação do ácido.

Os trabalhos apresentados mostraram que os processos de nanofiltração e osmose inversa têm ganhado relevância no tratamento de efluentes ácidos contaminados com metais, uma vez que possibilitam: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, que pode ser reaproveitada no próprio processo ou comercializada; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa de recuperação; a possibilidade de geração de água de reúso; e a redução dos custos associados à neutralização e ao descarte da lama gerada.

Dentro desse contexto, no presente capítulo buscou-se avaliar a potencialidade dos processos de nanofiltração e osmose inversa no tratamento de correntes ácidas contaminadas com metais. Especificamente, avaliou-se a potencialidade da membrana de nanofiltração MPF-34 (Koch Membrane Systems) na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto. A membrana de osmose inversa TFC-HR (Koch Membrane Systems) foi avaliada quanto a sua potencialidade em concentrar o ácido sulfúrico recuperado na nanofiltração. Os processos foram avaliados em relação à influência do pH da alimentação nas rejeições ao ácido e aos metais. O pH foi escolhido como parâmetro de avaliação uma vez que está diretamente relacionado à concentração de ácido sulfúrico nas soluções a serem tratadas. Além disso, relaciona-se diretamente à carga da membrana, uma vez que influencia na desprotonação/protonação dos grupos funcionais presentes na camada seletiva. Por fim, esse parâmetro está relacionado à especiação do ácido que, conforme discutido anteriormente, influencia diretamente em sua rejeição e, portanto, na sua recuperação.

## 2.2 Materiais e métodos

### 2.2.1 Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa

As membranas planas de NF e OI utilizadas foram fornecidas pela Koch Membrane Systems. Algumas características informadas pelo fornecedor estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas

	Nanofiltração	Osmose Inversa
Nome comercial	MPF – 34	TFC –HR
Material	– <sup>2</sup>	Poliamida
Retenção nominal de massa molar (Da)	200	– <sup>2</sup>
pH de operação	0 – 14	4 – 11
Pressão máxima de operação (bar)	35	41
Temperatura máxima (°C)	70	45
Rejeição a Glicose (%)	95 <sup>1</sup>	– <sup>2</sup>
Rejeição ao NaCl (%)	35 <sup>1</sup>	99,55 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 3% de glicose e 5% de NaCl

<sup>2</sup> não especificado

<sup>3</sup> As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 2.000 mg/L de NaCl em pH 7,5; pressão de permeação 15,5 bar; temperatura da alimentação 25°C; taxa de recuperação de 15%.

### 2.2.2 Reagentes

As características dos reagentes utilizados nas posteriores etapas deste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 2. Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura Milli-Q.

**Tabela 2** - Regentes utilizados no preparo das soluções avaliadas

Regente	Pureza	Fornecedor
Ácido Sulfúrico	95-99%	Vetec
Sulfato de cobalto heptahidratado	99%	Dinâmica
Sulfato de níquel hexahidratado	98%	Vetec

### 2.2.3 Métodos analíticos

As concentrações dos metais foram determinadas por meio de espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro Absorção Atômica – GBC – AVANTA). A acidez das amostras foi determinada por titulometria de neutralização com solução padronizada de NaOH. O pH das amostras foi medido utilizando o pHmetro Qualxtron QX 1500.

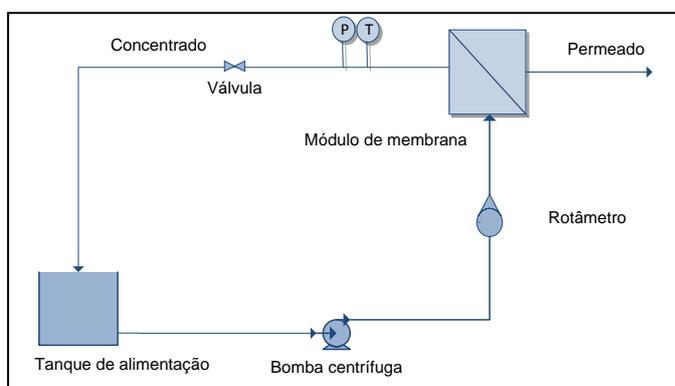
As concentrações de sulfato em uma determinada amostra foram determinadas por meio de balanço de carga, conforme expresso pela Equação (1).

$$C_{SO_4^{2-}} = \frac{1}{2}x(C_{H^+} + 2C_{Cu^{2+}} + 2C_{Co^{2+}} + 2C_{Ni^{2+}}) \quad (1)$$

Em que  $C_{SO_4^{2-}}$ ,  $C_{H^+}$ ,  $C_{Cu^{2+}}$ ,  $C_{Co^{2+}}$  e  $C_{Ni^{2+}}$  são respectivamente as concentrações molares dos íons sulfato, hidrogênio, cobre, cobalto e níquel.

#### 2.2.4 Aparato experimental

Os ensaios de nanofiltração e osmose inversa foram realizados em escala laboratorial na unidade de filtração apresentada na Figura 4.



(a)

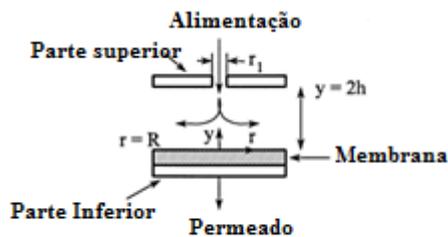


(b)

**Figura 4** - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal

Conforme mostrado na Figura 4, a unidade de filtração era composta por um tanque de alimentação, por uma bomba centrífuga conectada a um controlador de velocidade, por um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, por uma válvula para ajuste da pressão, por um manômetro, por um medidor de temperatura e por uma célula em aço inox.

A célula de aço utilizada nos ensaios encontra-se apresentada na Figura 5.



(a)

(b)

**Figura 5** - Módulo de aço inox utilizado nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa:  
 (a) Diagrama esquemático da célula e (b) Parte interna do módulo

A célula de aço possuía raio ( $R$ ) de 4,5 cm, proporcionando uma área de filtração de  $64\text{cm}^2$ . O raio do canal de alimentação ( $r_1$ ) era de 0,34 cm e a altura interna da célula ( $2h$ ) era de 1mm. As membranas a serem testadas eram cortadas adequadamente e inseridas no módulo, que visou simular uma operação com membrana plana. Uma tela (espaçador de alimentação) era colocada sobre a membrana para promover a distribuição da alimentação.

A vazão de permeado foi medida por meio da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um tempo fixo. O fluxo permeado para uma dada temperatura foi calculado por meio da Equação (2).

$$J(T) = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (2)$$

Em que  $J(T)$  é o fluxo permeado para uma temperatura  $T$ ,  $\Delta V$  é o volume de permeado recolhido,  $\Delta t$  é o tempo de coleta time,  $A$  é a área de filtração.

Durante os ensaios, o fluxo permeado foi monitorado periodicamente. Os valores obtidos foram corrigidos para  $20^\circ\text{C}$  por meio de um fator correção dado pela razão entre as viscosidades dinâmicas da água na temperatura de permeação,  $T$ , e a  $20^\circ\text{C}$ , conforme mostrado pela Equação (3).

$$J(20^\circ\text{C}) = \frac{\mu(T)}{\mu(20^\circ\text{C})} * J(T) \quad (3)$$

Em que  $J(T)$  é o fluxo permeado na temperatura de permeação,  $\mu(T)$  é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação,  $\mu(20^\circ\text{C})$  é a viscosidade dinâmica da água a  $20^\circ\text{C}$  e  $J(20^\circ\text{C})$  é o fluxo permeado corrigido para  $20^\circ\text{C}$ .

### **2.2.5 Procedimento de limpeza, compactação e determinação da permeabilidade hidráulica**

Para a realização dos testes que serão descritos, as membranas de NF e OI foram submetidas previamente a um procedimento de limpeza. Esse consistiu em duas lavagens de 20 minutos cada em banho ultrassom, a primeira delas com solução de ácido cítrico em pH 2,5 e a segunda com solução de NaOH 0,4% m/m.

Após o procedimento de limpeza, as membranas foram compactadas com água deionizada a 10 bar até que fosse verificada a estabilização do fluxo permeado. Em seguida, a permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada por meio do monitoramento do fluxo de permeado estabilizado nas pressões de 10, 8, 6 e 4 bar utilizando água deionizada como alimentação. A temperatura do ensaio foi mantida entre  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e os valores de fluxo obtidos foram corrigidos para  $20^\circ\text{C}$  por meio da Equação (3).

A permeabilidade hidráulica (K) corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado em função da pressão aplicada.

### **2.2.6 Desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto**

O desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto foi avaliado utilizando soluções sintéticas contendo os metais níquel e cobalto nas concentrações de 97 e 17  $\text{mg.L}^{-1}$  respectivamente. Os valores de concentração dos metais foram escolhidos como os mais próximos da concentração mediana encontrada no efluente de oxidação sob pressão de minério aurífero refratário de uma indústria mineradora do estado de Minas Gerais. Nos ensaios, foi avaliado o efeito da variação do pH no desempenho da membrana de NF. Os valores de pH avaliados foram de 0, 1, 2, 3 e 4. Para todos os ensaios, o ajuste de pH foi realizado com ácido sulfúrico PA 98%.

Nos ensaios, após ser submetida ao procedimento de limpeza, a membrana de nanofiltração foi introduzida na célula de filtração e submetida aos procedimentos de compactação e determinação da permeabilidade hidráulica. Após isto, foram introduzidos no tanque de alimentação 4000 mL da solução a ser testada em pH igual 4. A permeação foi realizada a uma pressão constante de 10 bar e a uma temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , mantida por meio da inserção de bolsas térmicas resfriadas no tanque de alimentação. A permeação foi realizada

durante uma hora com retorno de permeado e concentrado para o tanque de alimentação. Após uma hora, foram coletados 80 mL de permeado para determinação da concentração de metais e acidez. Durante a filtração, o fluxo de permeado foi monitorado a cada 10 minutos.

Após o término da permeação, foi alimentada continuamente na unidade água deionizada para limpeza da membrana e do sistema. Após isto, realizou-se a drenagem da unidade para remoção da água residual acumulada nas tubulações. Em seguida, 1 L de solução em pH 3 foi utilizada para ambientar a unidade. Após esse processo, a solução foi drenada e foram introduzidos no tanque de alimentação 4000 mL da solução a ser testada em pH igual 3. O procedimento de permeação para a solução em pH 3 foi o mesmo realizado para a solução em pH 4. Após o término do teste com a solução em pH 3, foram realizados os mesmos procedimentos de limpeza com água e de ambientação com a próxima solução a ser testada. As etapas descritas foram repetidas para as solução nos valores de pH iguais a 2, 1 e 0.

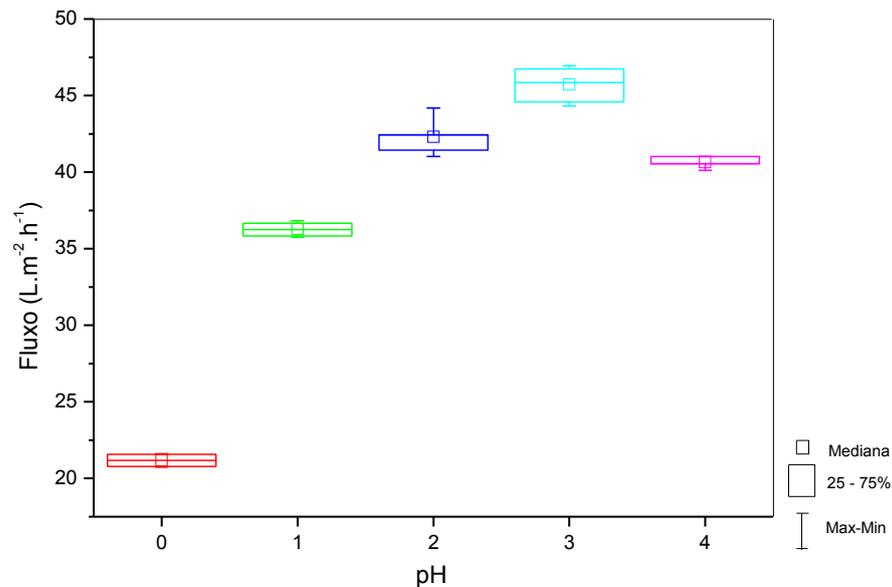
### **2.2.7 Desempenho da OI na retenção de ácido sulfúrico**

O desempenho da OI na retenção do ácido sulfúrico foi avaliado utilizando soluções sintéticas contendo apenas o ácido. Nos ensaios, o efeito da variação do pH no desempenho da etapa de osmose inversa foi avaliado. Os valores de pH avaliados foram de 0,78, 1, 2, 3 e 4. Para todos os ensaios, o ajuste de pH foi realizado com ácido sulfúrico PA 98%. O procedimento experimental foi análogo ao descrito no Item 2.2.6.

## **2.3 Resultados e discussão**

### **2.3.1 Desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto**

Conforme apresentado na Figura 6, para a faixa de pH avaliada, foi verificada a presença de um ponto de máximo de fluxo permeado para o pH correspondente a 3. Na literatura, outros trabalhos reportaram a detecção de valores de máximo de fluxo permeado para uma determinada faixa de pH.



**Figura 6** - Efeito do pH da alimentação no fluxo permeado na nanofiltração

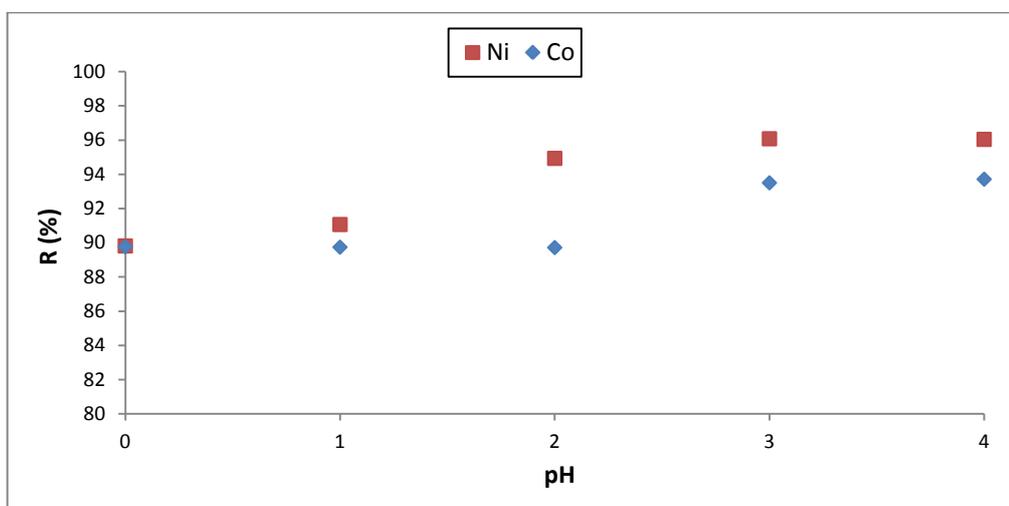
Childress e Elimelech (2000), por exemplo, avaliaram o efeito da variação do pH no fluxo permeado para a membrana de poliamida aromática NF-55. A faixa de pH avaliada foi de 3 a 9 e a solução utilizada nos ensaios de  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  NaCl. Os autores observaram que o fluxo permeado foi aproximadamente constante para os valores de pH avaliados, exceto para o pH correspondente a 5, em que um pico foi verificado. Conforme discutido pelos autores, uma das possíveis hipóteses para o fenômeno seria que o ponto isoelétrico (IEP) dos poros da membrana correspondesse ao pH 5. Dessa maneira, para valores de pH inferiores a esse, os grupos amina presentes na camada seletiva da membrana estariam protonados, enquanto que, para valores superiores, os grupos carboxílicos estariam desprotonados. Para ambos os casos, a repulsão eletrostática entre os grupos carregados ocasionaria a redução dos poros da membrana, de forma que o fluxo seria aproximadamente constante. Entretanto, no ponto isoelétrico, em que há ausência de carga efetiva, não haveria redução do tamanho dos poros devido à repulsão eletrostática, de forma que um aumento no fluxo permeado seria verificado.

Ahmad e Ooi (2010) avaliaram o efeito do pH no fluxo permeado para uma membrana de poliamida sintetizada em laboratório. A faixa de pH avaliada foi de 1 a 6 e foram utilizadas soluções de 0,5mM, 1mM e 5 mM de sulfato de cobre. Ao filtrar uma solução de 0,5mM de sulfato de cobre, os autores observaram a presença de um pico no fluxo permeado para um valor de pH correspondente a 4,5. Entretanto, ao aumentar a concentração da solução para 5mM, observaram um deslocamento do pico para o valor de pH correspondente a 3,5. Dessa

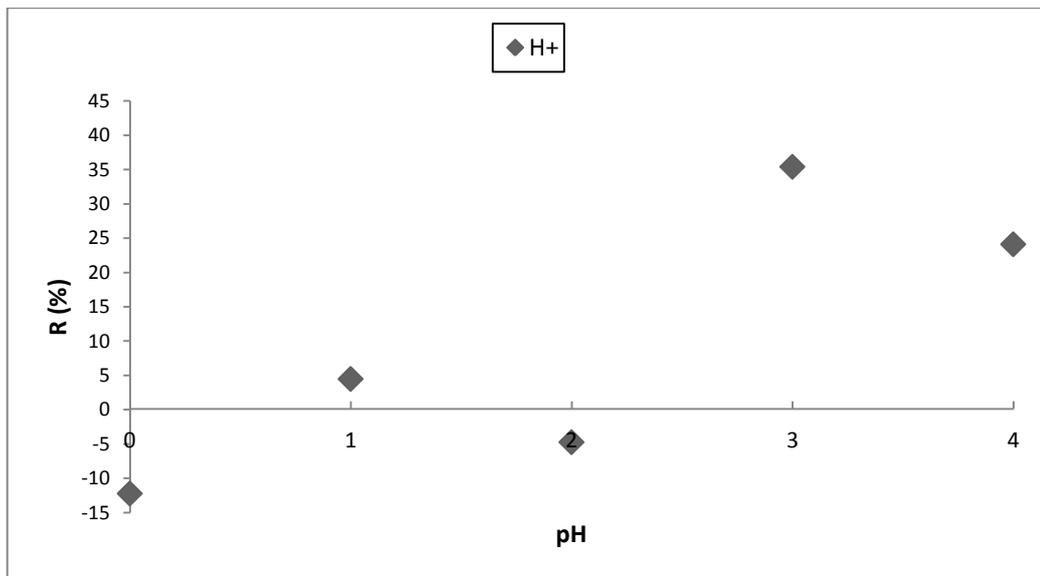
maneira, os autores propuseram que o ponto isoelétrico da membrana encontrava-se entre 3,5 e 4,5 e que esse seria dependente da concentração da solução avaliada.

Tendo em vista a relação observada entre o fluxo permeado e o ponto isoelétrico nos trabalhos citados, propõe-se que o ponto isoelétrico da membrana MPF-34, para as condições experimentais avaliadas nessa etapa do estudo, encontra-se próximo a 3. Essa suposição parece plausível, uma vez que outros trabalhos reportam que a membrana MPF-34 possui ponto isoelétrico em pH 4,5 (DALWANI *et al.*, 2011). A diferença entre os valores pode estar relacionada as diferentes condições operacionais utilizadas em cada um dos testes. Dessa maneira, para valores de pH superiores a 3, a membrana MPF-34 encontra-se negativamente carregada, enquanto que, para valores inferiores, positivamente carregada. Cabe ressaltar que, para uma determinação mais precisa do ponto isoelétrico da membrana, a curva de potencial zeta deve ser determinada.

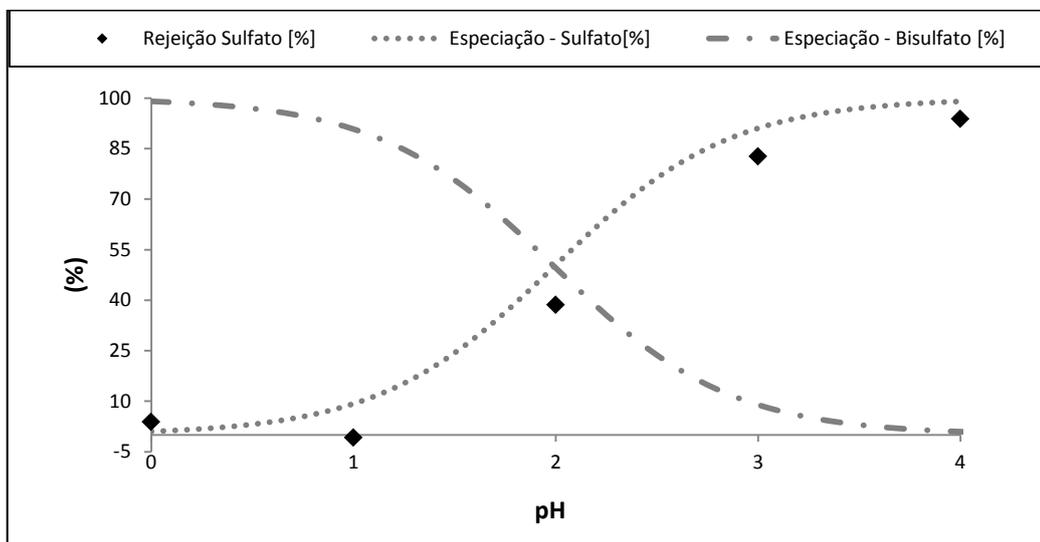
O efeito do pH no desempenho da membrana de nanofiltração na separação dos cátions metálicos do ácido sulfúrico foi avaliado em termos das rejeições das espécies  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .



**Figura 7** - Influência do pH nos coeficientes de rejeição dos metais níquel e cobalto



**Figura 8** - Influência do pH nos coeficientes de rejeição do íon  $H^+$



**Figura 9** - Influência do pH nos coeficientes de rejeição do íon  $SO_4^{2-}$ . A especiação do sulfato foi introduzida no gráfico para comparação

Para valores de pH inferiores ao do ponto isoelétrico ( $pH < 3$ ), a membrana encontra-se positivamente carregada de forma que a rejeição é determinada pelos cátions (co-íons) presentes na solução. Os cátions  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , por possuírem maiores densidades de carga, foram mais fortemente repelidos pela membrana, o que resultou em elevados coeficientes de rejeição para essas espécies (Figura 7). Já o íon  $H^+$ , por possuir menor densidade de carga, foi transportado pela membrana, de forma a atender o princípio de eletroneutralidade no permeado (Equilíbrio de Donnan), o que resultou em uma baixa rejeição dessa espécie (Figura 8).

Conforme pode ser observado pela Figura 9, a redução do pH, a partir do ponto isoelétrico, acarretou a redução da rejeição ao sulfato. A redução da rejeição pode ser associada à mudança de especiação do ácido sulfúrico nessas condições. Em pH correspondente a 3, por exemplo, aproximadamente 10% do ácido sulfúrico encontra-se na forma do ânion bissulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ), enquanto que, para pH 0, essa fração sobe para cerca de 99%. Dessa maneira, o perfil obtido de rejeição do sulfato indicou que o ácido é fracamente retido pela membrana na forma do ânion bissulfato. Tanninen *et al.* (2007) ao estudarem o efeito do pH na separação do sulfato de cobre de ácido sulfúrico, encontraram um perfil de rejeição ao sulfato muito semelhante ao obtido no presente estudo.

Já acima do ponto isoelétrico ( $\text{pH} > 3$ ), a membrana de nanofiltração encontra-se negativamente carregada, de forma que a rejeição é governada pelos ânions presentes em solução. O principal ânion presente na solução acima do IEP é o sulfato, o qual é fortemente repellido pela membrana, o que resultou em elevados coeficientes de rejeição para essa espécie (Figura 9). A elevada rejeição do sulfato, promoveu a elevada rejeição dos contra-íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  para que a eletroneutralidade do sistema fosse reestabelecida (Equilíbrio de Donnan).

Dessa maneira, para valores de pH inferiores a 3, a baixa rejeição ao sulfato, principalmente na forma do ânion bissulfato, associada à baixa rejeição ao  $\text{H}^+$ , foram responsáveis pelo transporte do ácido sulfúrico para o permeado da nanofiltração. Além disto, as elevadas rejeições aos cátions metálicos ( $>90\%$ ), associadas à baixa rejeição ao ácido, resultaram em uma elevada recuperação de ácido no permeado com um menor teor de contaminantes.

### **2.3.2 Desempenho da OI na retenção de ácido sulfúrico**

Conforme pode ser observado na Figura 10, para uma pressão de operação constante ( $\Delta P$ ), a redução do pH provocou tanto o declínio do fluxo permeado quanto do coeficiente de rejeição ao ácido. Um declínio mais acentuado desses parâmetros foi observado para o pH 0,78, em que a rejeição foi reduzida para 67% e o fluxo permeado para  $3,22 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

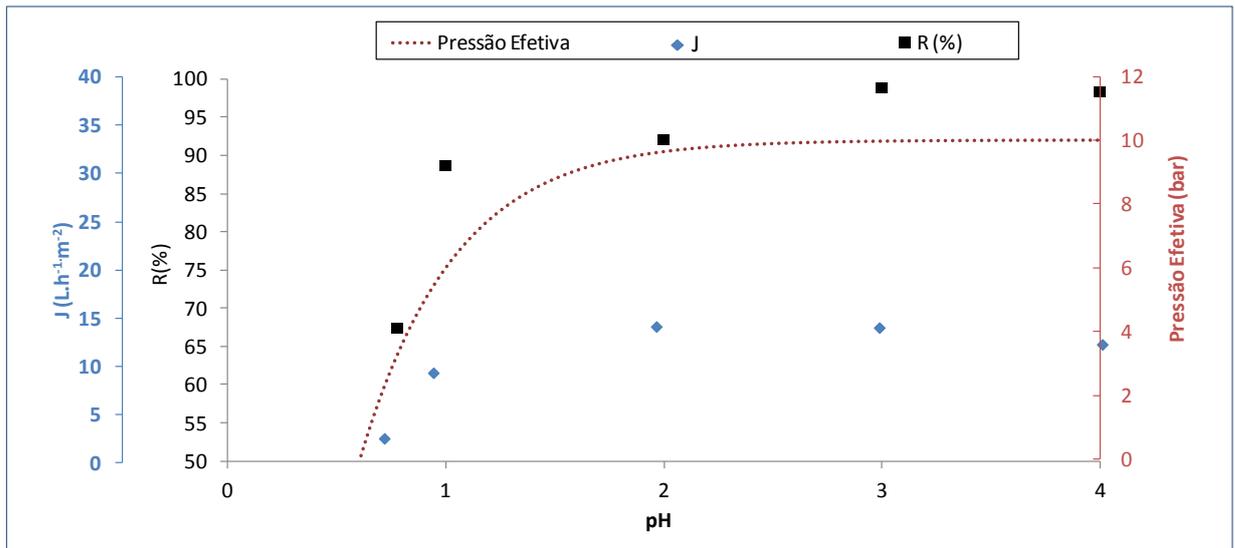


Figura 10 - Efeito do pH no fluxo permeado (J), no coeficiente de rejeição ao ácido sulfúrico (R) e na Pressão Efetiva ( $\Delta P - \Delta \pi$ ) para a membrana de osmose inversa

O acentuado declínio do fluxo observado para o pH 0,78 é decorrente do aumento da pressão osmótica da alimentação ( $\Delta \pi$ ), reduzindo a pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \Delta \pi$ ). Já o declínio da rejeição ao ácido, pode ser melhor compreendido sob a ótica do modelo de solução-difusão.

De acordo com esse modelo, o fluxo do soluto é proporcional ao seu gradiente de concentração através da membrana, conforme expresso pela Equação (4) (BAKER, 2004).

$$J_j = B(C_{j_0} - C_{j_l}) \quad (4)$$

Em que  $J_j$ ,  $B$ ,  $C_{j_0}$  e  $C_{j_l}$  são respectivamente o fluxo, a permeabilidade, a concentração na alimentação e a concentração no permeado do soluto  $j$ .

Dessa maneira, o aumento da concentração do ácido na alimentação, acarretou o aumento da força motriz para o seu transporte através da membrana, reduzindo, dessa maneira, a rejeição.

Além disto, a concentração do soluto no permeado ( $C_{j_l}$ ) pode ser relacionado aos fluxos de solvente e soluto, conforme a Equação (5).

$$C_{j_l} = \frac{J_j}{J_i} \times \rho_i \quad (5)$$

Em que  $\rho_i$  e  $J_i$  são respectivamente a densidade e o fluxo do solvente  $i$ .

O fluxo do solvente  $J_i$  é proporcional a pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \Delta \pi$ ), conforme expresso pela Equação (6).

$$J_i = L_p(\Delta P - \Delta \pi) \quad (6)$$

Em que  $L_p$  é a permeabilidade do solvente.

Assim, a redução da pressão efetiva, ocasionada pelo aumento da pressão osmótica da alimentação, acarretou a redução do fluxo do solvente (Equação (6)), ocasionando o aumento da concentração do ácido no permeado (Equação (5)) e, conseqüentemente, reduzindo a rejeição desse soluto.

Assim, para as condições experimentais adotadas no presente estudo, observou-se que para a faixa de pH compreendida entre 1 e 4, foram obtidas rejeições ao ácido superiores à 88%. Dessa maneira, a osmose inversa pode ser utilizada na concentração do ácido nessas condições. Para valores de pH inferiores a 1, o desempenho da membrana deverá ser avaliado para pressões superiores a 10 bar, de forma a reduzir o efeito do decaimento da pressão efetiva na seletividade ao ácido. Valores superiores a 10 bar não foram avaliados no presente estudo devido a limitações do aparato experimental utilizado.

## **2.4 Conclusão**

Os resultados obtidos nessa etapa do estudo confirmaram a potencialidade do emprego dos processos de nanofiltração e osmose inversa no tratamento de correntes ácidas contaminadas com metais.

Na etapa de nanofiltração, observou-se uma elevada permeação do ácido (~100%), enquanto os metais foram retidos com elevadas eficiências (<90%). Dessa maneira, a nanofiltração pode ser utilizada na purificação de soluções ácidas, uma vez que produz um concentrado enriquecido em metais e um permeado ácido com reduzido teor de contaminantes.

Em relação aos resultados obtidos na etapa de osmose inversa, observou-se que, para valores de pH superiores a 1, foram obtidos elevados coeficientes de rejeição ao ácido (< 88%). Assim, a osmose inversa pode ser utilizada na concentração do ácido para essas condições. Para valores de pH inferiores a 1, o desempenho da membrana deverá ser avaliado para

pressões superiores a 10 bar, de forma a reduzir o efeito do decaimento da pressão efetiva na seletividade ao ácido.

Apesar dos bons resultados encontrados, ensaios com efluentes reais devem ser realizados, uma vez que a matriz complexa do efluente pode influenciar diretamente na eficiência dos processos avaliados.

## Capítulo 3

---

### Avaliação da conjugação dos processos de nanofiltração e osmose inversa no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão

---

### 3.1 Introdução

Uma importante etapa do processamento dos minérios auríferos é a pré-oxidação. Esse processo é utilizado no beneficiamento de minérios refratários ao processo de extração direta por lixiviação com cianeto, para alterar ou destruir a matriz de sulfeto e tornar o ouro acessível ao processo de extração (GRANATO, 1986; GUDYANGA *et al.*, 1999). O processo de oxidação sob pressão é comumente empregado na pré-oxidação dos minérios auríferos refratários. Nessa técnica, os concentrados de minérios refratários na forma de polpa são submetidos a um processo de oxidação hidrometalúrgica sob elevada pressão e temperatura. Durante a oxidação, os sulfetos presentes nos minerais sulfetados são oxidados pela ação do oxigênio, resultando na produção de sulfatos metálicos solúveis e ácido sulfúrico. Dessa maneira, o ouro bloqueado será completamente liberado, permitindo uma elevada recuperação no processo de extração com cianeto (GENIK-SAS-BEREZOWSKY e WEIR, 1986; THOMAS *et al.*, 1991).

Assim como outras etapas do beneficiamento dos minérios auríferos, o processo de oxidação sob pressão gera elevado volume de efluentes aquosos, com significativa concentração de metais e acidez. Geralmente no tratamento dessas correntes, emprega-se o processo de neutralização, utilizando agentes alcalinizantes, como cal virgem ou a hidratada, acarretando a precipitação dos metais e, conseqüentemente, na sua imobilização (GENIK-SAS-BEREZOWSKY e WEIR, 1986; FU e WANG, 2011). Apesar da simplicidade do método, sua principal desvantagem reside no fato de que a lama resultante do processo é caracterizada por significativos teores de metais pesados que, em caso de redissolução, podem ser transportados contaminando o meio ambiente. Além disso, o elevado volume de resíduos gerado implica em altos custos para sua disposição final (SOARES e BORMA, 2002; CORTI e HOLLIDAY, 2004). Dessa maneira, a recuperação de metais de tais correntes, de ácido sulfúrico e de água de reúso, pode ser uma alternativa para a redução dos custos associados à etapa de neutralização, além de representar uma possibilidade de agregação de valor a esses efluentes.

Nesse sentido, uma alternativa para o tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão é a utilização dos processos de separação por membranas. Especificamente, a associação da nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) com esse objetivo tem se mostrado promissora, principalmente devido ao crescente desenvolvimento de membranas resistentes quimicamente a condições extremas de pH (SCHÄFER *et al.*, 2005).

A nanofiltração consiste em um processo versátil de separação por membranas combinando as características da ultrafiltração e da OI. Essa combinação resulta em maiores fluxos de permeado quando comparada a OI, apresentando, ainda assim, elevadas retenções de compostos orgânicos e de sais multivalentes (BAKER, 2000). Devido a suas particularidades, a tecnologia de nanofiltração oferece uma oportunidade singular na separação de espécies metálicas de correntes ácidas. Isto porque as membranas utilizadas apresentam geralmente seu ponto isoelétrico (IEP) entre 3 e 6, de forma que para valores de pH inferiores ao do IEP se encontram positivamente carregadas (HAGMEYER e GIMBEL, 1999; SCHAEPE e VANDECASTEELE, 2001). Assim, em tais condições, as membranas de nanofiltração irão apresentar elevadas rejeições para os cátions metálicos multivalentes e permitir que as espécies ácidas permeiem livremente a membrana (SOLDENHOFF *et al.*, 2005).

Em relação aos processos de OI, estes empregam membranas essencialmente densas, que permitem retenções superiores a 99% tanto de sais, quanto de moléculas orgânicas de baixa massa molar dissolvidas (HABERT *et al.*, 2006). A maior aplicação das membranas de OI é na dessalinização de água do mar, sendo o processo responsável pela produção de mais de 20% de toda água dessalinizada do mundo (FU e WANG, 2011). Além disso, a OI vem se tornando cada vez mais popular no tratamento de efluentes industriais, principalmente para geração de água de reúso (KURT *et al.*, 2012; MOHAMMAD *et al.*, 2015). Devido às elevadas rejeições características das membranas de OI, outra importante aplicação é na concentração de soluções. Ahrsan *et al.* (2014) reportaram, por exemplo, o emprego de OI na concentração de ácido acético, alcançando um aumento no teor de ácido no concentrado em relação à alimentação correspondente a 400%.

Diversos trabalhos reportam a utilização da NF e OI no tratamento de correntes ácidas contaminadas com cátions metálicos. As características dos processos são diversas, variando tanto no tipo de espécie ácida purificada, podendo ser esse ácido sulfúrico (NYSTROM *et al.*, 2000; AHMAD e OOI, 2010), fosfórico (GONZALEZ *et al.*, 2002; GUASTALLI *et al.*, 2009; NIEWERSCH *et al.*, 2010) ou nítrico (NYSTROM *et al.*, 2000; JAKOBS e BAUMGARTEN, 2002; TANNINEN e NYSTROM, 2002), quanto em termos da concentração de ácido, chegando, por exemplo, a 35% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e de contaminantes presentes (SOLDENHOFF *et al.*, 2005). Apesar da diversidade de estudos encontrados na literatura, poucos reportam a utilização de efluentes reais em suas avaliações, de forma que o

efeito da matriz do efluente real nas propriedades de permeação, de maneira geral, não é contabilizada.

Dentro desse contexto, no presente capítulo, buscou-se investigar a viabilidade do emprego dos processos de microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), de forma sequencial, na separação de metais nobres, na recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente da indústria de mineração de ouro, especificamente, da etapa de oxidação sob pressão. Além disso, avaliou-se a redução da demanda de cal para neutralização das correntes obtidas na rota proposta, em relação à demanda atual da indústria.

## **3.2 Materiais e Métodos**

### **3.2.1 Efluente do processo de oxidação sob pressão**

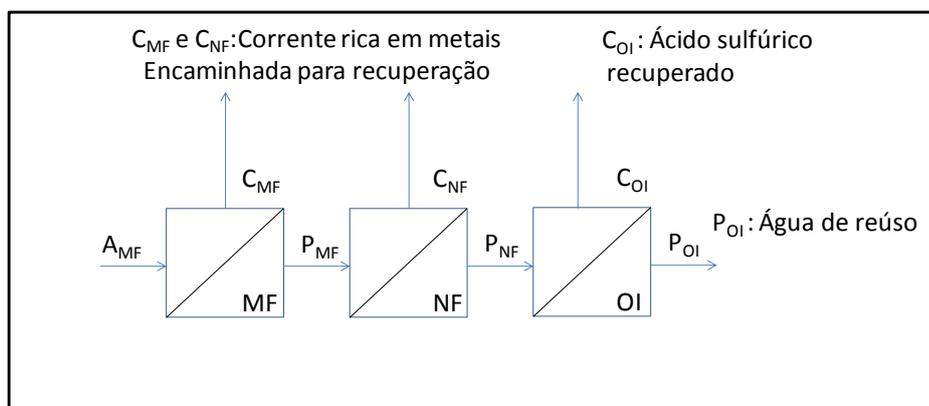
As amostras de efluente utilizadas foram provenientes da etapa de oxidação sob pressão de minério aurífero refratário de uma planta de beneficiamento de ouro do estado de Minas Gerais – Brasil. De acordo com informações da mineradora, além de ser caracterizado por elevada acidez (pH mediano correspondente a 1,30), o efluente possui diversos metais solubilizados, dentre os quais podem ser citados os metais de elevado valor agregado cobalto e níquel.

### **3.2.2 Métodos Analíticos**

O efluente bruto e as amostras obtidas nas posteriores etapas deste trabalho foram caracterizados de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH (pHmetro Qualxtron QX 1500), condutividade (condutivímetro Hanna HI 9835), série de sólidos totais e acidez livre. As análises foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Também foram quantificadas as concentrações de sulfato, por meio de cromatografia iônica (Cromatógrafo Iônico ICS-1000 Dionex, equipado com as colunas AS-22 e ICS 12-A) e de metais, por espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro Absorção Atômica-GBC-AVANTA). As concentrações de ácido sulfúrico foram determinadas a partir dos dados de acidez livre.

### 3.2.3 Descrição da rota de tratamento avaliada

Na Figura 11, encontra-se esquematizada a rota de tratamento avaliada neste trabalho.



**Figura 11** - Diagrama esquemático da rota de tratamento investigada. As correntes denominadas A, C e P representam respectivamente a alimentação, o concentrado e o permeado

Conforme apresentado na Figura 11, na rota em estudo, o efluente bruto ( $A_{MF}$ ) foi encaminhado inicialmente para uma etapa de MF, cujo objetivo consistiu na remoção de sólidos suspensos, visando à proteção da membrana de NF da etapa seguinte. Após esse processo, o permeado da etapa de MF foi encaminhado para a etapa de NF. Na NF, objetivou-se a produção de um concentrado enriquecido em metais e de um permeado contendo ácido sulfúrico. O permeado da NF foi direcionado para o processo de OI, visando à obtenção de um concentrado rico em ácido sulfúrico e de um permeado que poderá ser utilizado como água de reúso. Os concentrados obtidos nas etapas de MF e NF poderão ser combinados e encaminhados para uma etapa posterior de recuperação de metais solubilizados. A etapa posterior de recuperação dos metais não foi avaliada no presente trabalho.

### 3.2.4 Descrição da etapa de pré-tratamento por microfiltração

No processo de microfiltração, foi utilizado um módulo submerso, fabricado em laboratório, equipado com membranas de microfiltração fornecidas pela empresa Pam Membranas Seletivas LTDA. As membranas utilizadas apresentam configuração do tipo fibra oca, diâmetro médio de poros de  $0,4 \mu\text{m}$  e polímero base polieterimida. A área total de filtração empregada foi de  $0,04 \text{ m}^2$ , a pressão de permeação de  $0,7 \text{ bar}$  e a taxa de recuperação de  $80\%$ .

### 3.2.5 Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa

As membranas planas de NF e OI utilizadas foram fornecidas pela Koch Membrane Systems. Algumas características informadas pelo fornecedor estão dispostas na Tabela 3.

**Tabela 3** - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas

	Nanofiltração	Osmose Inversa
Nome comercial	MPF – 34	TFC –HR
Material	– <sup>2</sup>	Poliamida
Retenção nominal de massa molar (Da)	200	– <sup>2</sup>
pH de operação	0 – 14	4 – 11
Pressão máxima de operação (bar)	35	41
Temperatura máxima (°C)	70	45
Rejeição a Glicose (%)	95 <sup>1</sup>	– <sup>2</sup>
Rejeição ao NaCl (%)	35 <sup>1</sup>	99,55 <sup>3</sup>

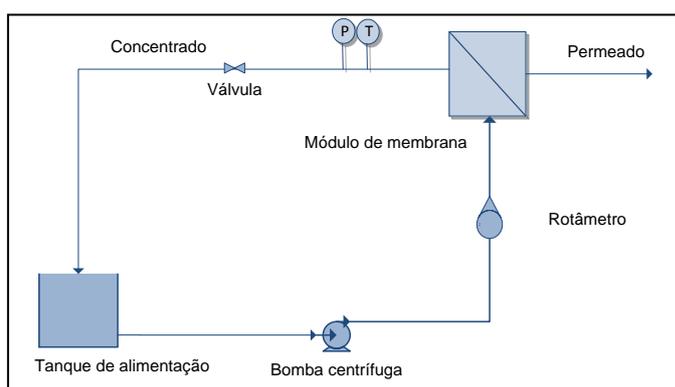
<sup>1</sup>As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 3% de glicose e 5% de NaCl

<sup>2</sup> não especificado

<sup>3</sup> As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 2.000 mg/L de NaCl em pH 7,5; pressão de permeação 15,5 bar; temperatura da alimentação 25°C; taxa de recuperação de 15%.

### 3.2.6 Aparato experimental

Os ensaios de nanofiltração e osmose inversa foram realizados em escala laboratorial na unidade de filtração apresentada na Figura 12.



(a)

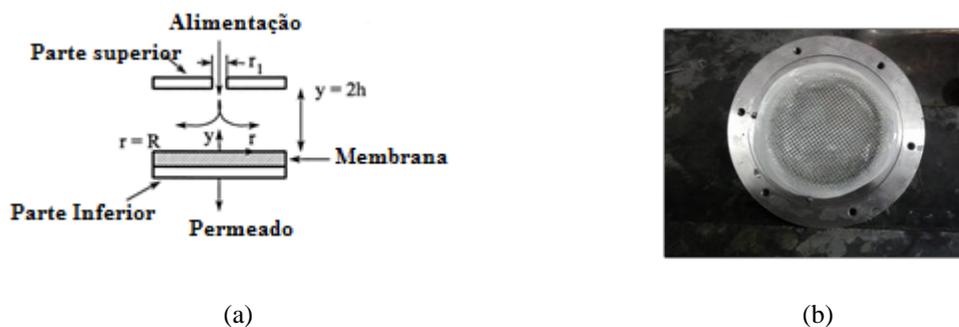


(b)

**Figura 12** - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal

Conforme mostrado na Figura 12, a unidade de filtração era composta por um tanque de alimentação, por uma bomba centrífuga conectada a um controlador de velocidade, por um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, por uma válvula para ajuste da pressão, por um manômetro, por um medidor de temperatura e por uma célula em aço inox (módulo).

A célula de aço utilizada nos ensaios encontra-se apresentada na Figura 13.



**Figura 13** - Célula de aço inox utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático e (b) Vista da parte interna

A célula de aço possuía raio (R) de 4,5 cm, proporcionando uma área de filtração de 64cm<sup>2</sup>. O raio do canal de alimentação (r<sub>1</sub>) era de 0,34 cm e a altura interna da célula (2h) era de 1mm. As membranas a serem testadas foram cortadas adequadamente e inseridas na célula, que visou simular uma operação com membrana plana. Uma tela (espaçador de alimentação) foi colocada sobre a membrana para promover a distribuição da alimentação.

A vazão de permeado foi medida por meio da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um tempo fixo. O fluxo permeado para uma dada temperatura foi calculado por meio da Equação (7).

$$J(T) = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (7)$$

Em que  $J(T)$  é o fluxo permeado para uma temperatura T,  $\Delta V$  é o volume de permeado recolhido,  $\Delta t$  é o tempo de coleta, A é a área de filtração.

Durante os ensaios, o fluxo permeado foi monitorado periodicamente. Os valores obtidos foram corrigidos para 25°C por meio de um fator correção dado pela razão entre as viscosidades dinâmicas da água na temperatura de permeação, T, e a 25°C, conforme mostrado pela Equação (8).

$$J(25^{\circ}C) = \frac{\mu(T)}{\mu(25^{\circ}C)} * J(T) \quad (8)$$

Em que J(T) é o fluxo permeado na temperatura de permeação,  $\mu(T)$  é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação,  $\mu(25^{\circ}C)$  é a viscosidade dinâmica da água a 25°C e J(25°C) é o fluxo permeado corrigido para 25°C.

### **3.2.7 Procedimentos de limpeza, compactação e determinação da permeabilidade hidráulica**

Para a realização dos testes que serão descritos, as membranas de NF e OI foram submetidas previamente a um procedimento de limpeza. Esse consistiu em duas lavagens de 20 minutos cada em banho ultrassom, a primeira delas com solução de ácido cítrico em pH 2,5 e a segunda com solução de NaOH 0,4% m/m.

Após o procedimento de limpeza, as membranas foram compactadas com água deionizada a 10 bar até que fosse verificada a estabilização do fluxo permeado. Em seguida, a permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada por meio do monitoramento do fluxo de permeado estabilizado nas pressões de 10, 8, 6 e 4 bar, utilizando água deionizada como alimentação. A temperatura do ensaio foi mantida entre 25 e 35°C e os valores de fluxo obtidos foram corrigidos para 25°C por meio da Equação (8). A permeabilidade hidráulica (K) corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado em função da pressão aplicada.

A resistência intrínseca ( $R_m$ ) da membrana foi determinada por meio da permeabilidade hidráulica, conforme expresso pela Equação (9).

$$R_m = \frac{1}{K(25^\circ C) \cdot \mu(25^\circ C)} \quad (9)$$

Em que  $K(25^\circ C)$  é a permeabilidade hidráulica da membrana a  $25^\circ C$  e  $\mu(25^\circ C)$  é a viscosidade dinâmica da água a  $25^\circ C$ .

### 3.2.8 Ensaios de filtração

Os ensaios de NF e OI foram realizados coletando continuamente o permeado e recirculando o concentrado para o tanque de alimentação. Na etapa de nanofiltração, foi utilizado como alimentação o permeado da etapa de MF. Já no ensaio de OI, foi utilizado como alimentação o permeado obtido na etapa de NF.

Nos testes, foi empregada uma pressão fixa de 10 bar e uma vazão de alimentação de  $2,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura durante os experimentos foi mantida entre  $25$  e  $35^\circ C$  por meio da inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. Durante os ensaios, a cada incremento de 10% de taxa de recuperação, foi recolhida uma alíquota do permeado para posterior análise quanto ao teor de metais e acidez. O fluxo permeado foi monitorado a cada 1% de taxa de recuperação e os valores obtidos corrigidos para  $25^\circ C$  por meio da Equação (8). Os valores de pH e a condutividade do concentrado e do permeado foram monitorados a cada 2% de taxa de recuperação.

Para as etapas de NF e OI, foi verificada a existência de diferenças significativas entre os valores medianos de pH do permeado e do concentrado, bem como entre os valores medianos de condutividade, por meio do teste não paramétrico U de Mann-Whitney para um nível de significância de 5%. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do Software *Statistica 8.0*.

Para cada uma das etapas, em função das taxas de recuperação, foram calculadas as rejeições observadas dos metais solubilizados e do ácido sulfúrico, de acordo com a Equação (10).

$$R_{obs}(\%) = \frac{C_{ai} - C_{pi}}{C_{ai}} \quad (10)$$

Em que  $R_{obs}$ ,  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são respectivamente a rejeição percentual observada da espécie  $i$ , a concentração da espécie  $i$  na alimentação e a concentração da espécie  $i$  no permeado.

A concentração de um componente  $i$  no concentrado ( $C_{ci}$ ), para uma dada taxa de recuperação  $\alpha$ , foi calculada por meio de balanço de massa, sendo dada pela Equação (11).

$$C_{ci} = \frac{100 * C_{ai} - \alpha * C_{pi}}{100 - \alpha} \quad (11)$$

Em que  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são as concentrações da espécie  $i$  na alimentação e no permeado respectivamente.

### 3.2.9 Avaliação do desempenho da rota proposta

#### 3.2.9.1 Determinação da taxa de recuperação máxima para nanofiltração e osmose inversa

A taxa de recuperação é um importante parâmetro no projeto de sistemas de nanofiltração e osmose inversa. Dessa maneira, o desempenho da rota proposta foi avaliado por meio da determinação da taxa de recuperação máxima que poderia ser empregada em cada um dos estágios de filtração.

A taxa de recuperação ( $\alpha$ ) é definida pela Equação (12):

$$\alpha = \frac{Q_p}{Q_a} * 100 \quad (12)$$

Em que  $Q_p$  e  $Q_a$  são respectivamente a vazão volumétrica de permeado e de alimentação em uma etapa de filtração.

Dessa maneira, a taxa de recuperação máxima consiste no percentual da alimentação que poderá ser convertido em permeado, sem que ocorra a redução de sua qualidade e sem que haja um acentuado decaimento do fluxo ocasionado pela incrustação da membrana.

Para as condições operacionais empregadas no presente estudo, a taxa máxima de recuperação foi determinada por meio da avaliação do efeito do aumento da taxa de recuperação no fluxo

permeado e na resistência da incrustação. Um expressivo decaimento do fluxo permeado e um significativo aumento da resistência da incrustação indicam que a taxa máxima de recuperação foi alcançada.

A resistência da incrustação em função da taxa de recuperação para a nanofiltração e para osmose inversa foi determinada utilizando o modelo de Spiegler–Kedem (SPIEGLER e KEDEM, 1966). Uma vez que esse modelo trata as membranas como uma “caixa-preta”, ele é amplamente utilizado para descrever o transporte através das membranas de nanofiltração, osmose inversa e ultrafiltração (WANG *et al.*, 2014).

De acordo com o modelo de Spiegler–Kedem, o fluxo permeado pode ser descrito em função da diferença de pressão efetiva, conforme expresso pela Equação (13) (SPIEGLER e KEDEM, 1966; WANG *et al.*, 2014):

$$J_{\alpha} = L_{p\alpha} (\Delta P - \sigma \Delta \pi_{\alpha}) \quad (13)$$

Em que  $J_{\alpha}$  é o fluxo permeado para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ ;  $L_{p\alpha}$  é a permeabilidade do solvente para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ ;  $\Delta P$  é a pressão aplicada;  $\sigma$  é o coeficiente de reflexão, estimado pela rejeição média observada (MATTARAJ *et al.*, 2008);  $\Delta \pi_{\alpha}$  é o diferencial de pressão osmótica entre o concentrado ( $\pi_{c,\alpha}$ ) e o permeado ( $\pi_{p,\alpha}$ ), para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ .

A Equação (13) pode ser reescrita em termos do modelo das resistências, como apresentado pela Equação (14).

$$J_{\alpha} = \frac{(\Delta P - \sigma \Delta \pi_{\alpha})}{\mu(R_{t\alpha})} \quad (14)$$

Em que  $R_{t\alpha}$  é resistência total a transferência de massa através da membrana para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ . A resistência total compreende a resistência intrínseca da membrana ( $R_m$ ) e a resistência da incrustação ( $R_{f\alpha}$ ).

Dessa forma, a Equação (14) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$R_{t\alpha} = \frac{(\Delta P - \sigma \Delta \pi_{\alpha})}{\mu(J_{\alpha})} \quad (15)$$

Em que:

$$R_{t\alpha} = R_m + R_{f\alpha} \quad (16)$$

Por meio da substituição da Equação (16) na Equação (15), a resistência ocasionada pela incrustação ( $R_{f\alpha}$ ) pode ser determinada como uma função da taxa de recuperação, conforme apresentado pela Equação (17).

$$R_{f\alpha} = \frac{(\Delta P - \sigma \Delta \pi_\alpha)}{\mu(J_\alpha)} - R_m \quad (17)$$

Para o cálculo do diferencial de pressão osmótica ( $\Delta \pi_\alpha$ ), a pressão osmótica do permeado ( $\pi_{p,\alpha}$ ) foi estimada por meio da Equação de Van't Hoff [Equação (18)].

$$\pi_{p,\alpha} = RT \Sigma C_{p\alpha} \quad (18)$$

Em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de permeação e  $\Sigma C_{p\alpha}$  é o somatório das concentrações molares das principais espécies solubilizadas no permeado para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ . Uma vez que a qualidade do permeado foi avaliada a cada 10% de taxa de recuperação, estimou-se a pressão osmótica do permeado como correspondente à média das pressões osmóticas calculadas para cada uma das taxas de recuperação avaliadas.

Para o cálculo da pressão osmótica do concentrado ( $\pi_{c,\alpha}$ ) para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ , estimou-se a concentração do concentrado ( $\Sigma C_{c,\alpha}$ ) por meio de um balanço de massa, conforme apresentado na Equação (19).

$$\Sigma C_{c,\alpha} = \frac{100 * \Sigma C_a - \alpha * \Sigma C_{p\alpha_{avg}}}{100 - \alpha} \quad (19)$$

Em que  $\Sigma C_a$  é o somatório das concentrações molares das principais espécies solubilizadas na alimentação e  $\Sigma C_{p\alpha_{avg}}$  é a média do somatório das concentrações molares das principais espécies solubilizadas no permeado.

Assim, uma vez determinada a concentração do concentrado em função da taxa de recuperação, estimou-se sua pressão osmótica por meio da Equação de Van't Hoff [Equação(20)].

$$\pi_{c,\alpha} = RT\Sigma C_{c,\alpha} \quad (20)$$

Dessa maneira, uma vez determinados a resistência intrínseca da membrana, o coeficiente de reflexão, o diferencial de pressão osmótica e o fluxo permeado para uma dada taxa de recuperação, foi possível calcular as resistências total e da incrustação em função da taxa de recuperação e, assim, estabelecer a taxa de recuperação máxima para as etapas de NF e OI.

### 3.2.9.2 Recuperação de Ácido Sulfúrico, Água e Metais

O desempenho da rota proposta também foi avaliado em termos da recuperação de ácido sulfúrico, da geração de água para reúso industrial e da retenção dos metais níquel e cobalto.

A recuperação do ácido foi avaliada por meio do percentual de permeação. Já sua purificação foi avaliada pelo cálculo do teor de contaminantes por grama de ácido. O percentual de permeação do ácido foi calculado por meio da Equação (21) (GONZALEZ *et al.*, 2002).

$$\text{Permeação do Ácido (\%)} = \frac{C_{pH_2SO_4}}{C_{aH_2SO_4}} \times 100 \quad (21)$$

Em que  $C_{pH_2SO_4}$  e  $C_{aH_2SO_4}$  são as concentrações de ácido sulfúrico no permeado e na alimentação respectivamente.

O teor de contaminantes no ácido foi calculado por meio da Equação (22).

$$\text{Teor de contaminantes} \left( \frac{g \text{ Impurezas}}{g \text{ ácido}} \right) = \frac{\Sigma C}{C_{H_2SO_4}} \quad (22)$$

Em que  $\Sigma C$  é a somatório das principais impurezas presentes em uma dada corrente (alimentação, permeado ou concentrado) e  $C_{H_2SO_4}$  é a concentração do ácido sulfúrico nessa corrente.

O desempenho da rota na geração de água para reúso industrial foi avaliado por meio da comparação dos parâmetros físico-químicos do permeado da OI com valores de qualidade de água sugeridos para utilização em sistemas de resfriamento e em caldeiras.

Já o desempenho em relação à retenção dos metais níquel e cobalto nos concentrados das etapas de MF e NF foi avaliado por meio dos parâmetros percentual de retenção e fator de concentração, os quais foram definidos a seguir.

O percentual de retenção consiste na razão entre a vazão mássica de um metal  $i$  no concentrado da MF ou NF e a vazão mássica do mesmo metal na alimentação da rota proposta. Para a MF, o percentual de retenção de um metal  $i$  no concentrado será dado pela Equação (23):

$$\beta_{i,MF}(\%) = \frac{\dot{m}_{i,CMF}}{\dot{m}_{i,AMF}} = \frac{C_{i,CMF}(1 - \alpha_{MF})}{C_{i,AMF}} \quad (23)$$

Em que  $\beta_{i,MF}$  é o percentual de retenção de um metal  $i$  no concentrado da MF;  $\dot{m}_{i,CMF}$  e  $\dot{m}_{i,AMF}$  são respectivamente as vazões mássicas de um metal  $i$  no concentrado e na alimentação da MF;  $C_{i,CMF}$  e  $C_{i,AMF}$  são respectivamente as concentrações de um metal  $i$  no concentrado e na alimentação da etapa de MF;  $\alpha_{MF}$  a taxa de recuperação empregada na MF.

Já para a NF, o percentual de retenção de um metal  $i$  em seu concentrado será dado pela Equação (24):

$$\beta_{i,NF}(\%) = \frac{\dot{m}_{i,CNF}}{\dot{m}_{i,AMF}} = \frac{C_{i,CNF}(1 - \alpha_{NF})\alpha_{MF}}{C_{i,AMF}} \quad (24)$$

Em que  $\beta_{i,NF}$  é o percentual de retenção de um metal  $i$  no concentrado da NF;  $\dot{m}_{i,CNF}$  a vazão mássica de um metal  $i$  no concentrado da NF;  $C_{i,CNF}$  a concentração de um metal  $i$  no concentrado da etapa de NF;  $\alpha_{NF}$  a taxa de recuperação máxima que pode ser empregada na NF.

Já o fator de concentração ( $CF_{MF+NF}$ ) de um metal  $i$  na corrente combinada dos concentrados da MF e NF em relação ao efluente bruto foi determinado por meio da Equação (25).

$$CF_{MF+NF} = \frac{C_{i,CMF+NF}}{C_{i,AMF}} \quad (25)$$

Em que  $C_{i,CMF+NF}$  é a concentração do metal  $i$  na corrente combinada dos concentrados da MF e NF determinada por meio da Equação (26).

$$C_{i,C_{MF+NF}} = \frac{C_{i,C_{MF}}(1 - \alpha_{MF}) + C_{i,C_{NF}}(1 - \alpha_{NF})\alpha_{MF}}{(1 - \alpha_{MF}) + (1 - \alpha_{NF})\alpha_{MF}} \quad (26)$$

### 3.2.9.3 Demanda de cal para neutralização

O desempenho da rota proposta também foi avaliado em termos da redução/aumento da demanda de cal para neutralização de cada uma das correntes obtidas. Para tanto, determinou-se o volume de uma suspensão de cal 20% m/m necessária para a neutralização de uma amostra de 100 mL de cada uma das correntes. A partir do volume de cal utilizado, calculou-se a massa de cal necessária para neutralizar 1 m<sup>3</sup> da corrente.

## 3.3 Resultados e Discussão

### 3.3.1 Avaliação geral do desempenho da rota proposta

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 4, o efluente apresentou elevada concentração de sólidos totais, sendo a maior fração correspondente a sólidos dissolvidos. Além disso, o efluente é caracterizado por elevada acidez, evidenciada pelo baixo valor de pH.

**Tabela 4** - Caracterização físico-química do efluente do processo de oxidação sob pressão

Parâmetro	Unidade	Valor	Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	1,46	Mg	mg.L <sup>-1</sup>	2561
Condutividade	mS.cm <sup>-2</sup>	28,07	Fe	mg.L <sup>-1</sup>	436,5
SST	mg.L <sup>-1</sup>	571	Mn	mg.L <sup>-1</sup>	105,5
SDT	mg.L <sup>-1</sup>	23.973	Al	mg.L <sup>-1</sup>	348
Cu	mg.L <sup>-1</sup>	156,8	As	mg.L <sup>-1</sup>	34,6
Co	mg.L <sup>-1</sup>	40,01	Acidez total	gCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	10,28
Ni	mg.L <sup>-1</sup>	256,8	Acidez livre	gCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	6,89
Ca	mg.L <sup>-1</sup>	487,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	21.480

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, na etapa de microfiltração, foi alcançada uma elevada rejeição de sólidos suspensos correspondente a 97%. Entretanto, uma vez que a maior fração dos sólidos presentes no efluente se encontra na forma dissolvida, foi observada uma baixa rejeição de sólidos totais nessa etapa, correspondente a apenas 0,8%. Também foram observados baixos valores de rejeição para espécies metálicas (Tabela 6), o que pode ser justificado pela presença desses metais no efluente na forma solubilizada. Verificou-se também um reduzido valor de rejeição de condutividade, correspondente a

apenas 5,4%. Esse fato pode ser justificado pela elevada concentração de ácido no efluente bruto e no permeado da microfiltração, evidenciado pelo baixo valor de pH (Tabela 5), e pela baixa rejeição de metais (Tabela 6).

Para a etapa de NF, foi observada uma elevada rejeição de sólidos dissolvidos, correspondente a 74,4%. Esse fato pode ser justificado pelos elevados valores de rejeição das espécies metálicas observados na etapa de NF (Tabela 6), superiores a 75% para todas as espécies avaliadas, com exceção do arsênio. A baixa rejeição observada do arsênio pode ser explicada por sua especiação na condição de pH avaliada. Para o valor de pH da alimentação da etapa de NF, correspondente 1,46, o arsênio trivalente e pentavalente se encontram nas formas das espécies neutras  $H_3AsO_3$  e  $H_3AsO_4$ , respectivamente (LU e ZHU, 2011). Para espécies neutras, o principal mecanismo de retenção é o de exclusão por tamanho, de forma que, quanto maior a razão entre a massa molar da espécie a ser removida e a massa molar de corte da membrana (MWCO), maior a rejeição esperada (BELLONA *et al.*, 2004). As massas molares das espécies  $H_3AsO_4$  e  $H_3AsO_3$  são  $141,94 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $125,94 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente, valores esses pequenos quando comparados ao MWCO da MPF-34, correspondente a  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dessa maneira, uma pequena rejeição é esperada para tais espécies, conforme foi observado no presente estudo.

**Tabela 5** - Valores medianos de pH, condutividade e série de sólidos totais das correntes obtidas na rota avaliada

Processo	Corrente	pH	Condutividade (mS.cm <sup>-2</sup> )	ST* (mg.L <sup>-1</sup> )	STD* (mg.L <sup>-1</sup> )	SST* (mg.L <sup>-1</sup> )
MF	A	1,46	28,07	24.544	23.973	571
	C*	1,47	27,67	27.328	24.737	2.787
	P	1,46	26,56	23.848	23.782	17
	<i>OR<sub>MF</sub>** (%)</i>	-	<i>5,4</i>	<i>3,0</i>	<i>0,8</i>	<i>97,0</i>
NF	A	1,46	26,56	23.848	23.782	17
	C*	1,34	29,7	35.685	35.575	28
	P	1,29	23,62	6.092	6.092	0
	<i>OR<sub>NF</sub>** (%)</i>	-	<i>11,1</i>	<i>74,5</i>	<i>74,4</i>	<i>100,0</i>
	<i>OR<sub>MF+NF</sub>** (%)</i>	-	<i>15,9</i>	<i>75,2</i>	<i>74,6</i>	<i>100,0</i>
OI	A	1,29	23,62	6.092	6.092	-
	C*	1,06	29,96	11.992	11.992	-
	P	2,56	0,79	192	192	-
	<i>OR<sub>OI</sub>** (%)</i>	-	<i>96,7</i>	<i>96,8</i>	<i>96,8</i>	-
	<i>OR<sub>MF+NF+OI</sub>** (%)</i>	-	<i>97,2</i>	<i>99,2</i>	<i>99,2</i>	<i>100</i>

\*As concentrações do concentrado foram determinadas por meio de balanço de massa considerando as taxas de recuperação de 80%, 40% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

\*\* OR: Rejeição global observada

**Tabela 6** - Concentração de metais nas correntes obtidas na rota avaliada e rejeições observadas (continua)

Processo	Corrente	Concentração do metal (mg.L <sup>-1</sup> )									
		Cu	Ni	Co	Al	As	Ca	Mg	Fe	Mn	ΣC***
MF	A	156,80	256,80	40,01	348,00	34,60	487,60	2561,00	436,50	105,50	4426,81
	C*	244,80	424,40	41,65	213,60	17,76	746,00	3089,00	462,50	169,18	5408,89
	P	134,80	214,90	39,60	340,05	34,05	423,00	2429,00	430,00	89,58	4181,29
	<i>OR<sub>MF</sub>** (%)</i>	<i>14,03</i>	<i>16,32</i>	<i>1,02</i>	<i>2,28</i>	<i>1,60</i>	<i>13,25</i>	<i>5,15</i>	<i>1,49</i>	<i>15,09</i>	<i>5,55</i>
NF	A	134,80	214,90	39,60	340,05	34,05	423,00	2429,00	430,00	89,58	4181,29
	C*	202,92	342,45	62,51	550,37	38,49	644,47	3863,58	687,31	142,41	6611,69
	P <sub>10%</sub>	27,38	24,53	4,94	21,93	24,21	84,61	221,60	36,83	9,70	455,73
	P <sub>20%</sub>	30,29	23,14	5,42	25,72	24,21	102,60	271,90	43,98	10,42	537,68
	P <sub>30%</sub>	32,45	20,96	4,67	20,01	27,61	88,31	235,00	40,53	9,61	479,15
	P <sub>40%</sub>	40,38	25,69	5,94	30,60	33,51	87,66	380,00	54,80	11,62	670,20
	P <sub>médio</sub>	32,63	23,58	5,24	24,57	27,39	90,80	277,13	44,04	10,34	535,69
	<i>OR<sub>NF</sub>** (%)</i>	<i>75,80</i>	<i>89,03</i>	<i>86,76</i>	<i>92,78</i>	<i>19,57</i>	<i>78,54</i>	<i>88,59</i>	<i>89,76</i>	<i>88,46</i>	<i>87,19</i>
	<i>OR<sub>MF+NF</sub>** (%)</i>	<i>79,19</i>	<i>90,82</i>	<i>86,90</i>	<i>92,94</i>	<i>20,85</i>	<i>81,38</i>	<i>89,18</i>	<i>89,91</i>	<i>90,20</i>	<i>87,90</i>

**Tabela 6** - Concentração de metais nas correntes obtidas na rota avaliada e rejeições observadas (conclusão)

Processo	Corrente	Concentração do metal (mg.L <sup>-1</sup> )									
		Cu	Ni	Co	Al	As	Ca	Mg	Fe	Mn	ΣC <sup>***</sup>
OI	A	32,63	23,58	5,24	24,57	27,39	90,80	277,13	44,04	10,34	535,69
	C*	65,03	45,92	10,39	48,50	52,77	179,98	542,29	87,51	20,55	1052,95
	P <sub>10%</sub>	0,29	1,48	0,10	0,50	2,00	3,37	24,45	0,38	0,22	32,79
	P <sub>30%</sub>	0,22	0,75	0,09	0,50	2,00	1,01	13,39	0,00	0,12	18,08
	P <sub>50%</sub>	0,30	1,54	0,13	0,89	1,12	1,03	1,08	1,78	0,15	8,02
	P <sub>médio</sub>	0,22	1,24	0,09	0,63	2,00	1,61	11,96	0,56	0,13	18,43
	OR <sub>OI</sub> <sup>**</sup> (%)	99,33	94,75	98,21	97,43	92,70	98,23	95,68	98,73	98,78	96,56
	OR <sub>MF+NF+OI</sub> <sup>**</sup> (%)	99,86	99,52	99,77	99,82	94,22	99,67	99,53	99,87	99,88	99,58

\*As concentrações do concentrado foram determinadas por meio de balanço de massa considerando as taxas de recuperação de 80%, 40% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

\*\* OR: Rejeição global observada

\*\*\* ΣC é a soma das concentrações dos principais metais presentes em uma dada corrente

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, na etapa de NF observou-se que o pH mediano do permeado foi estatisticamente inferior ao pH mediano do concentrado ao nível de confiança de 95% ( $p$  valor =  $1,33 \times 10^{-7}$ ). Esse fato é decorrente da extensiva passagem de prótons pela membrana de nanofiltração, resultando em uma rejeição negativa dessa espécie. O fenômeno da rejeição negativa pode ser explicado pelo comportamento do co-íon com maior mobilidade elétrica em uma solução eletrolítica (CHILDRESS e ELIMELECH, 2000). Visto que a membrana MPF-34 possui seu ponto isoelétrico para um valor de pH correspondente a 4,5 (DALWANI *et al.*, 2011), para as condições experimentais empregadas, essa se encontra positivamente carregada. Assim, os cátions presentes na alimentação consistem em co-íons e os ânions em contra-íons. Dentre os co-íons presentes na alimentação da etapa de NF (Tabela 7), o que apresenta maior mobilidade iônica, menor carga elétrica e menor raio hidratado é o  $H^+$ , o que resultou em sua elevada permeação de forma a manter a eletroneutralidade do sistema (Equilíbrio de Donnan).

**Tabela 7** - Mobilidade Elétrica, Condutividade iônica e raio hidratado para íons selecionados a 298 K

Parâmetro	Unidade	$Al^{3+}$	$Ca^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$	$H^+$
Mobilidade Elétrica	$10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$	6,32	6,16	5,70	5,56	5,60	36,24
Condutividade iônica	$10^{-4} S m^2 mol^{-1}$	61,00	59,47	55,00	53,60	54,00	349,65
Raio Hidratado	nm	0,475	0,412	0,423	0,419	0,457	0,282
Parâmetro	Unidade	$Mg^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$OH^-$	
Mobilidade Eletrônica	$10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$	5,49	5,54	5,14	8,29	20,52	
Condutividade iônica	$10^{-4} S m^2 mol^{-1}$	53,00	53,5	49,60	80,00	198,00	
Raio Hidratado	nm	0,428	0,438	0,404	0,379	0,300	

Fontes: Mobilidade Elétrica e Condutividade iônica – Lide (2004);  
Raio Hidratado: NIGHTINGALE JR (1959)

Ainda para a etapa de NF, observou-se que a condutividade do permeado foi estatisticamente inferior a do concentrado ao nível de confiança de 95% ( $p$  valor =  $1,44 \times 10^{-16}$ ). Apesar disso, foi observada uma pequena rejeição de condutividade, correspondente a apenas 11%, conforme dados apresentados na Tabela 5. Esse fato pode ser justificado pela elevada condutividade molar do  $H^+$  frente aos outros íons presentes no permeado da nanofiltração, conforme apresentado na Tabela 7. Assim, mesmo sendo observado um elevado valor de rejeição global de metais, correspondente a 87,19% (Tabela 6), não houve uma elevada rejeição de condutividade nessa etapa. Childress and Elimelech (2000) também verificaram

uma baixa rejeição de condutividade, mesmo para uma elevada rejeição total molar de íons. Nesse estudo, foi avaliado o desempenho da membrana de nanofiltração NF-55 na rejeição de condutividade e na rejeição total molar dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$ , para uma solução de  $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Para um pH corresponde a 3, os autores observaram uma rejeição de condutividade de apenas 15%, mesmo para uma rejeição total molar de 75%. O fenômeno foi atribuído a elevada permeação do  $\text{H}^+$ , cuja rejeição nesse pH correspondeu a -100%, e a elevada condutividade iônica dessa espécie frente a dos íons  $\text{Na}^+$  ( $50,08\text{ S m}^2\text{ mol}^{-1}$ ) e  $\text{Cl}^-$  ( $76,31\text{ S m}^2\text{ mol}^{-1}$ ).

Para a etapa de OI, foi observada uma elevada rejeição de sólidos totais, correspondente a 96,8% (Tabela 5). Observou-se também que a condutividade do permeado foi estatisticamente inferior a do concentrado ao nível de confiança de 95% ( $p$  valor =  $1,33\times 10^{-9}$ ). Diferentemente da etapa de NF, verificou-se uma elevada rejeição de condutividade correspondente a 96,7%. Além disso, observou-se que o pH mediano do permeado foi estatisticamente superior ao pH mediano do concentrado ao nível de confiança de 95% ( $p$  valor =  $1,33\times 10^{-9}$ ). Esse fato indicou a retenção/concentração do ácido na etapa de osmose inversa. Dessa forma, a elevada rejeição do ácido pela membrana de osmose inversa pode ser associada à elevada rejeição de condutividade observada. Em relação às espécies metálicas, observaram-se rejeições superiores a 92% para todas as espécies.

### **3.3.2 Determinação da taxa máxima de recuperação para NF e OI**

Conforme expresso pela Equação (17), para o cálculo da resistência da incrustação em função do percentual de recuperação, foi necessário determinar: a resistência intrínseca da membrana,  $R_m$ ; o coeficiente de reflexão,  $\sigma$ ; o diferencial de pressão osmótica para uma taxa de recuperação  $\alpha$ ,  $\Delta\pi_\alpha$ ; o fluxo permeado para uma taxa de recuperação  $\alpha$ ,  $J_\alpha$ .

Os valores de  $R_m$  para a NF e OI, obtidos para cada uma das membranas a partir dados de permeabilidade hidráulica a  $25^\circ\text{C}$ , bem como os valores dos respectivos coeficientes de reflexão, encontram-se apresentados na Tabela 8.

Para o cálculo do diferencial de pressão osmótica, foi necessário estimar a pressão osmótica do permeado e do concentrado em função da taxa de recuperação. Para NF, estimou-se a pressão osmótica do permeado por meio da média das pressões osmóticas calculadas para os percentuais de recuperação de 10, 20, 30 e 40%. Já para a OI, a pressão osmótica do

permeado foi estimada pela média das pressões osmóticas calculadas para os percentuais de recuperação de 10, 30 e 50%. Na Tabela 8, encontram-se apresentadas as pressões osmóticas médias dos permeados das etapas de NF e OI.

Já para o cálculo da pressão osmótica do concentrado, foi necessário inicialmente determinar, por meio da Equação (19), como sua concentração molar foi modificada pelo aumento da taxa de recuperação. Para tanto, foi necessário determinar a concentração molar total de alimentação para cada uma das etapas,  $\Sigma C_a$ . Para a NF,  $\Sigma C_a$  corresponde ao somatório das concentrações molares das principais espécies solubilizadas no permeado da microfiltração. Já para a OI,  $\Sigma C_a$  corresponde ao somatório das concentrações molares das principais espécies solubilizadas no permeado da nanofiltração. Na Tabela 8, encontram-se apresentados os valores de  $\Sigma C_a$  obtidos para a etapa de NF e OI.

**Tabela 8** - Valores de permeabilidade hidráulica ( $K_{(25^\circ\text{C})}$ ), resistência intrínseca da membrana ( $R_{m(25^\circ\text{C})}$ ), coeficiente de reflexão ( $\sigma$ ), pressão osmótica média do permeado ( $\pi_{p,\alpha}$ ), concentração molar total de alimentação ( $\Sigma C_a$ )

	$K_{(25^\circ\text{C})}$ ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ )	$R_{m(25^\circ\text{C})}$ ( $\times 10^{-13} \text{m}^{-1}$ )	$\sigma$	$\pi_{p,\alpha}$ (bar)	$\Sigma C_a$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
NF	8,83	4,58	0,57	4,26	0,412
OI	1,96	20,70	0,96	0,15	0,176

Dessa maneira, por meio das Equações (19) e (20), foram obtidas as equações gerais para determinação da pressão osmótica do concentrado da NF [Equação (27)] e da OI [Equação (28)], em função da taxa de recuperação  $\alpha$ .

$$\pi_{cNF,\alpha}(\text{bar}) = \frac{975,57 - 4,18\alpha}{100 - \alpha} \quad (27)$$

$$\pi_{cOI,\alpha}(\text{bar}) = \frac{418,27 - 0,15\alpha}{100 - \alpha} \quad (28)$$

Em que  $\pi_{cNF,\alpha}$  e  $\pi_{cOI,\alpha}$  são respectivamente as pressões osmóticas dos concentrados das etapas de NF e OI para uma taxa de recuperação correspondente a  $\alpha$ .

Uma vez determinadas as pressões osmóticas do permeado e concentrado, o diferencial de pressão osmótica em função do percentual de recuperação pôde ser obtido para as etapas de NF e OI por meio das Equações (29) e (30) respectivamente.

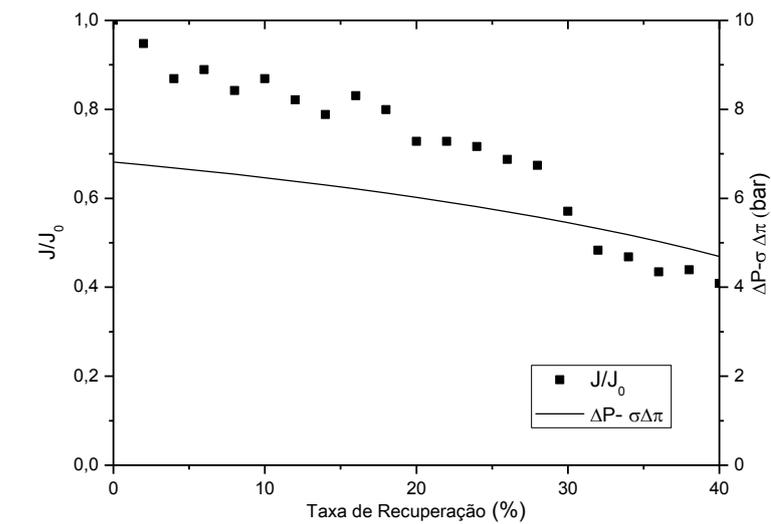
$$\Delta\pi_{NF,\alpha}(\text{bar}) = \pi_{cNF,\alpha} - \pi_{pNF,\alpha} = \frac{549,353 + 0,08\alpha}{100 - \alpha} \quad (29)$$

$$\Delta\pi_{OI,\alpha}(\text{bar}) = \pi_{cRO,\alpha} - \pi_{pRO,\alpha} = \frac{402,968 + 0,003\alpha}{100 - \alpha} \quad (30)$$

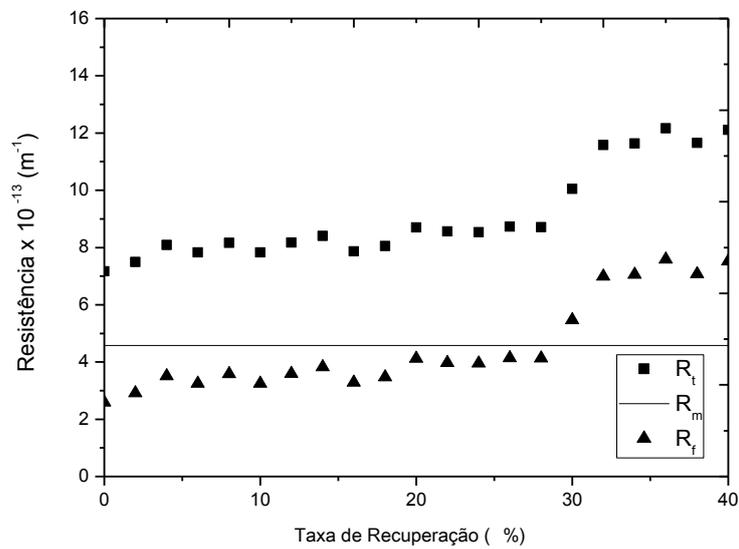
Em que  $\Delta\pi_{NF,\alpha}$  e  $\Delta\pi_{OI,\alpha}$  são, respectivamente, os diferenciais de pressão osmótica para NF e OI para uma taxa de recuperação percentual correspondente a  $\alpha$ . Dessa maneira, a pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \sigma\Delta\pi$ ) será fornecida pela diferença entre a pressão aplicada, no caso, 10 bar, e o diferencial de pressão osmótica calculado em função da taxa de recuperação.

Os gráficos de decaimento do fluxo permeado em função da taxa de recuperação para NF e OI encontram-se apresentados na Figura 14(a) e Figura 16(a). Para a NF, o fluxo de permeado inicial correspondeu a  $38,4 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$ , o que representou um decaimento de 43,5% em relação ao fluxo com água. Já para a OI, o fluxo permeado inicial correspondeu a  $11,40 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}$ , o que representou um decaimento de 58,3% em relação ao fluxo com água.

Conforme apresentado na Figura 14(a), até uma taxa de recuperação de 28%, o decaimento do fluxo apresentou perfil muito próximo ao do declínio da pressão efetiva. Além disso, conforme pode ser observado pelo gráfico da Figura 14(b), até essa taxa de recuperação, a resistência da incrustação não sofreu grandes variações, mantendo seu valor médio em  $(3,18 \pm 0,37) \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Dessa maneira, o decaimento de fluxo observado até essa taxa de recuperação é ocasionado principalmente pelo aumento da pressão osmótica do concentrado decorrente do processo de concentração. Entretanto, conforme pode ser visto pela Figura 14(a), a partir dessa taxa de recuperação ocorreu um acentuado declínio do fluxo, discrepante do perfil de decaimento de pressão efetiva. Observou-se também que, para a taxa de recuperação de 30%, a resistência da incrustação sofreu um acréscimo de aproximadamente 35% em relação ao ponto anterior, alcançado o valor de  $4,63 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Assim, considerou-se como a taxa de recuperação máxima como aquela correspondente ao ponto anterior ao aumento observado. Dessa forma, para as condições operacionais empregadas no presente estudo, a taxa de recuperação máxima que pode ser empregado na NF correspondeu a 28%.



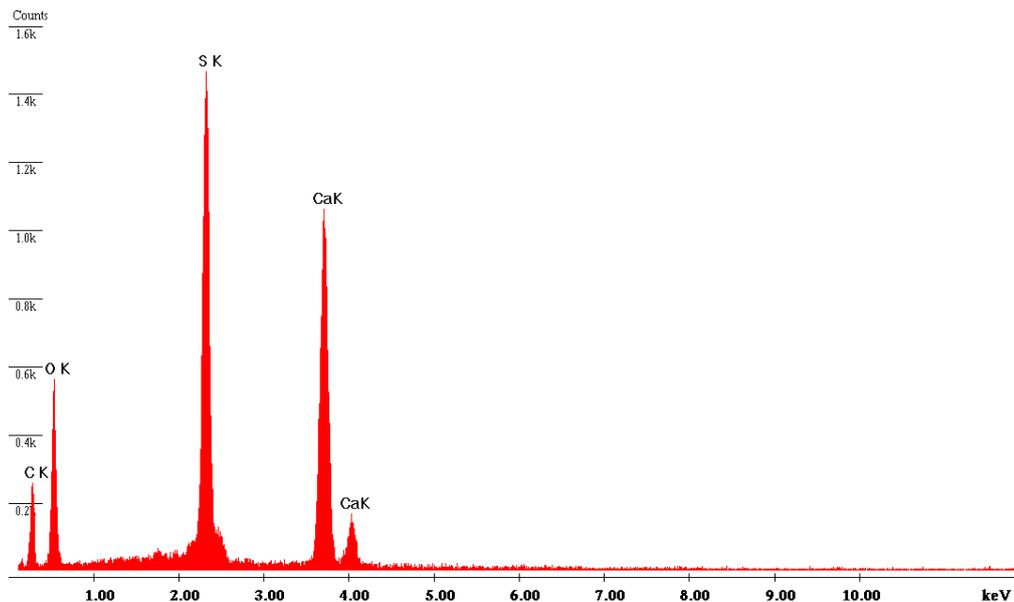
(a)



(b)

**Figura 14** - Resultados obtidos para NF em função da taxa de recuperação: (a) Fluxo permeado (J) normalizado pelo fluxo inicial ( $J_0$ ), correspondente a  $38,4 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ; Pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \sigma \Delta \pi$ ); (b) Resistência total ( $R_t$ ), da incrustação ( $R_f$ ) e da membrana ( $R_m$ )

O acentuado decaimento do fluxo e o aumento da resistência da incrustação estão relacionados à precipitação/deposição de sais na superfície da membrana, devido à superação do limite crítico de supersaturação decorrente do processo de concentração. Esse fato foi evidenciado pelo turvamento da solução no tanque de alimentação e pela deposição de um sólido branco na superfície da membrana. O precipitado formado era constituído predominantemente de sulfato de cálcio, conforme pode ser observado pelo seu espectro de EDS (Figura 15).



**Figura 15** - Espectro de EDS obtido para o precipitado formado na etapa de NF

O sulfato de cálcio é um dos principais causadores de incrustação inorgânica nos processos de nanofiltração e osmose inversa. A força motriz para sua precipitação, tanto no seio da solução quanto na superfície da membrana, é dada pela diferença da energia livre de Gibbs entre o estado supersaturado e o equilíbrio conforme expresso pela Equação (31) (SCHÄFER *et al.*, 2005).

$$\Delta G = -RT \ln \left[ \frac{(Ca^{2+})(SO_4^{2-})}{K_{ps}'} \right]^{\frac{1}{2}} = -RT \ln \left[ \frac{IP}{K_{ps}'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Em que R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta,  $K_{sp}'$  é o produto de solubilidade nas condições de operação, IP é o produto das concentrações molares dos íons cálcio e sulfato no seio da solução ou na superfície da membrana.

O produto de solubilidade do sulfato de cálcio nas condições de operação pode ser obtido pela Equação (32).

$$K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{SO_4^{2-}}} \quad (32)$$

Em que  $K_{sp}$  é o produto de solubilidade do sulfato de cálcio a 25°C e para uma força iônica correspondente a 0;  $\gamma_{Ca^{2+}}$  e  $\gamma_{SO_4^{2-}}$  são os coeficientes de atividade dos íons cálcio e sulfato estimados por meio da Equação de Davies (SAWYER *et al.*, 2003).

A partir da Equação (31), define-se o grau de supersaturação (S), conforme a Equação (33).

$$S = \left[ \frac{IP}{K'_{ps}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Dessa maneira, conhecendo-se as concentrações na superfície da membrana e no seio da solução é possível determinar, para as condições operacionais adotadas no presente trabalho, para qual grau de supersaturação ocorreu o acentuado declínio do fluxo observado.

Para a determinação do grau de supersaturação na superfície da membrana, é necessário determinar as concentrações das espécies cálcio e sulfato na mesma. Essas concentrações podem ser estimadas utilizando o modelo do filme, conforme Equação (34) (MULDER, 1996).

$$\frac{C_{m,i} - C_{p,i}}{C_{b,i} - C_{p,i}} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (34)$$

Em que  $C_{m,i}$ ,  $C_{p,i}$  e  $C_{b,i}$  são respectivamente as concentrações de um soluto i na superfície da membrana, no permeado e no seio da solução; J é o fluxo permeado e  $k_i$  é o coeficiente de transferência de massa do soluto i.

O coeficiente de transferência de massa para um soluto  $i$  em uma célula de filtração de fluxo radial tangencial em regime laminar ( $Re < 1800$ ) pode ser obtido por meio do número Sherwood, conforme a Equação (35) (DE e BHATTACHARYA, 1997).

$$Sh = \frac{k_i \cdot h}{D_i} = 1.05 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{h}{r} \right)^{0.38} \quad (35)$$

Em que  $Re$  é o número de Reynolds;  $Sc$  é o número de Schmidt;  $r$  é o raio da célula filtração.

O número de Schmidt é dado pela Equação (36).

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (36)$$

Em que  $\nu$  é a viscosidade cinemática da água a 25°C;  $D_i$  é o coeficiente de difusão de um soluto  $i$ .

O número de Reynolds é dado pela Equação (37).

$$Re = \frac{u_0 \cdot d_h}{\nu} \quad (37)$$

Em que  $u_0$  é a velocidade média tangencial e  $d_h$  diâmetro hidráulico da célula.

A velocidade média tangencial  $u_0$  foi determinada por meio da Equação (38) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$u_0 = \frac{Q}{4\pi h r_{lntd}} \quad (38)$$

Em que  $Q$  é a vazão de alimentação,  $h$  é metade altura interna da célula e  $r_{lntd}$  é o raio médio logaritmo calculado pela Equação (39) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$r_{lntd} = \frac{R - r_1}{\ln\left(\frac{R}{r_1}\right)} \quad (39)$$

Em que  $R$  é o raio da célula e  $r_1$  é o raio do canal da alimentação.

O diâmetro hidráulico  $d_h$  foi estimado por meio da Equação (40) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$d_h = 4h \quad (40)$$

Dessa maneira, para as condições operacionais adotadas, o número de Reynolds correspondeu a 839, caracterizando o regime de escoamento como laminar.

Dessa forma, utilizando as equações (35) a (40), foram obtidos os coeficientes de transferência de massa das espécies cálcio e sulfato. De posse desses valores, calcularam-se as concentrações dessas espécies na superfície da membrana. Em seguida, o grau de saturação foi calculado por meio da Equação (33).

Os graus de supersaturação no seio da solução ( $S_b$ ) e na superfície da membrana ( $S_m$ ) para as taxas de recuperação avaliadas encontram-se apresentados na Tabela 9. Os mesmos princípios e as Equações utilizados no cálculo do grau de supersaturação para NF foram utilizados para a etapa de OI.

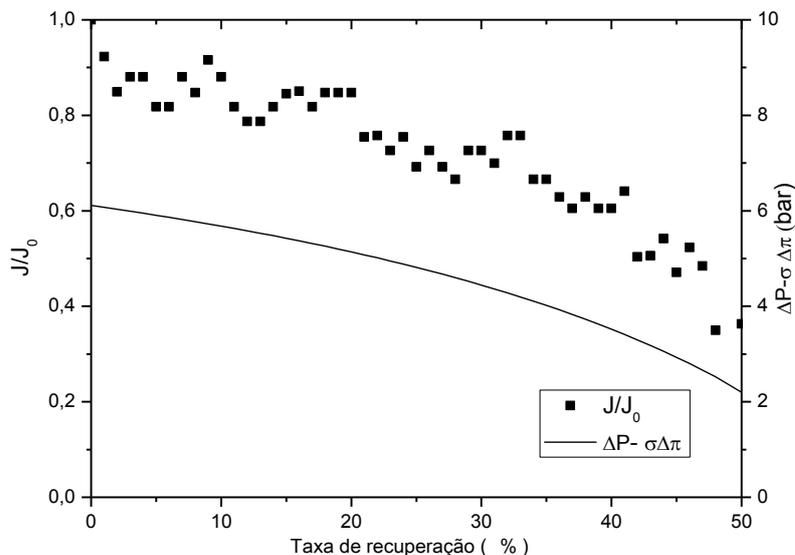
**Tabela 9** - Grau de supersaturação na superfície da membrana ( $S_m$ ) e no seio da solução ( $S_b$ ) para NF e OI em função da taxa de recuperação ( $\alpha$ )

	NF					OI			
$\alpha$ (%)	0	10	20	30	40	0	10	30	50
$S_b$	2,50	2,76	2,95	3,53	4,01	0,75	0,68	1,10	1,52
$S_m$	3,57	3,78	3,85	4,38	4,69	0,92	0,81	1,29	1,65

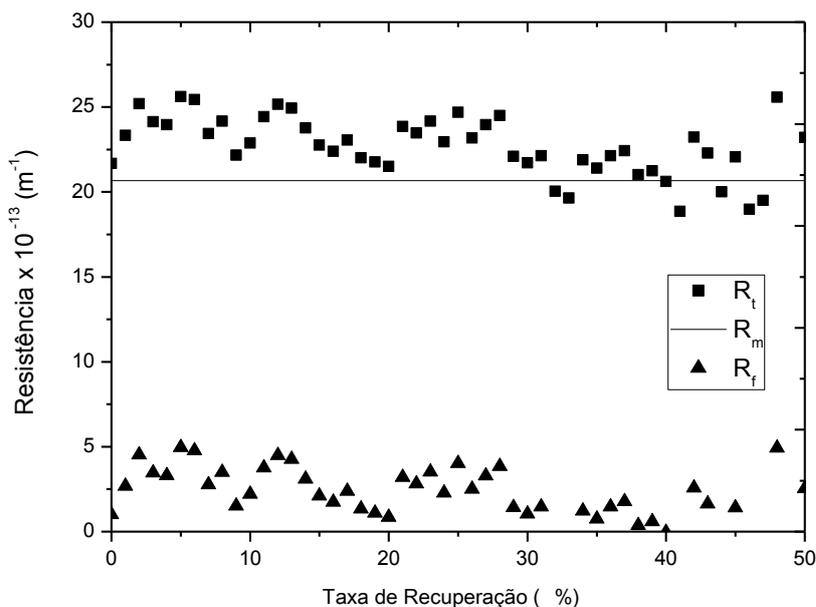
Conforme pode ser observado pelos dados da Tabela 9, o aumento da taxa de recuperação acarretou o aumento do grau de supersaturação, devido ao processo de concentração. Entretanto, apesar do limite de solubilidade do sulfato de cálcio ter sido excedido já para o efluente microfiltrado, não foi observada a formação de precipitado até que fosse alcançado o limite crítico de supersaturação. Isso porque para a maioria dos sais insolúveis causadores de incrustação, como o sulfato de cálcio, tem-se que suas soluções supersaturadas podem ser estáveis até um limiar de supersaturação (SCHAFER *et al.*, 2005).

Assim, realizando-se a interpolação linear dos dados apresentados na Tabela 9, observou-se que o acentuado decaimento do fluxo e o aumento da resistência da incrustação ocorreram para um grau de supersaturação de 3,45 no seio da solução, ou para um grau de supersaturação na membrana, correspondente a 4,28. Dessa maneira, para percentuais de

supersaturação superiores ao determinado e, conseqüentemente, para taxas de recuperação superiores a 28%, verifica-se a incrustação da membrana.



(a)



(b)

**Figura 16** - Resultados obtidos para OI em função da taxa de recuperação: (a) Fluxo permeado ( $J$ ) normalizado pelo fluxo inicial ( $J_0$ ) correspondente a  $11,40 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ; Pressão efetiva aplicada ( $\Delta P - \sigma \Delta \pi$ ); (b) Resistência total ( $R_t$ ), da incrustação ( $R_f$ ) e da membrana ( $R_m$ )

Conforme pode ser observado pela Figura 16 (a), para a etapa de osmose inversa até uma taxa de recuperação de 50%, o decaimento do fluxo acompanhou o perfil de decaimento da pressão

efetiva aplicada, podendo ser associado ao aumento da pressão osmótica do concentrado decorrente do processo de concentração. Além disso, conforme pode ser observado pelo gráfico da Figura 16 (b), a resistência total não sofreu grandes variações, mantendo seu valor médio em  $(2,27 \pm 0,17) \times 10^{14} \text{m}^{-1}$  até a taxa de recuperação de 50%. Uma vez que não foi observado um expressivo aumento da resistência da incrustação para as taxas de recuperação avaliadas, tem-se que, para as condições operacionais adotadas, não foi atingida a taxa de recuperação máxima para a osmose inversa. Assim, uma maior taxa de recuperação poderia ser adotada, o que resultaria em uma maior produção de água de reúso e em um maior grau de concentração do ácido sulfúrico recuperado.

### **3.3.3 Avaliação do desempenho da rota na recuperação de ácido sulfúrico, água e metais**

Conforme apresentado na Tabela 10, na etapa de Microfiltração não foram verificadas diferenças expressivas entre as correntes de alimentação e permeado em relação à concentração de ácido sulfúrico e ao teor de impurezas por grama de ácido. Esse fato pode ser entendido tendo em vista que, no processo de microfiltração, não há a rejeição de espécies dissolvidas, de forma que tanto a passagem do ácido quanto das impurezas solubilizadas se dão em uma mesma extensão. Dessa forma, a remoção de impurezas dissolvidas presentes no efluente do processo de oxidação sob pressão não é possível apenas pelo emprego na microfiltração.

Para NF, observou-se uma elevada permeação de ácido, correspondente a 82%. Além disso, observou-se uma expressiva redução do teor de contaminantes por grama de ácido em relação ao efluente bruto, correspondente a 77%. A elevada purificação do ácido observada está associada à elevada rejeição da membrana de nanofiltração aos cátions metálicos (Tabela 6) e a baixa rejeição observada ao ácido sulfúrico. Essa última pode ser justificada pela elevada permeação de prótons pela membrana de NF, conforme discutido no Item 3.3.1, e pela especiação do ácido sulfúrico nas condições de pH empregadas. Para o valor de pH da alimentação da etapa de NF, correspondente 1,46, aproximadamente 77% do ácido sulfúrico se encontra na forma do ânion bissulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ). Conforme discutido no Item 3.3.1, para esse valor de pH a membrana encontra-se positivamente carregada, apresentando uma baixa rejeição aos ânions e, portanto, ao bissulfato. Dessa maneira, foi observada uma elevada

recuperação do ácido no permeado da nanofiltração e, decorrente da elevada rejeição aos metais, foi observada uma significativa purificação da corrente ácida obtida.

Já no processo de osmose inversa, foi observado um aumento de 99% na concentração de ácido no concentrado em relação à alimentação dessa etapa. Esse fato está relacionado à elevada rejeição do ácido pela membrana de osmose inversa, correspondente a 98,67%. Uma vez que foram observadas elevadas rejeições de impurezas e de ácido sulfúrico, não foi verificada uma purificação do ácido obtido na corrente de concentrado da osmose inversa, mas sim sua concentração.

A concentração do ácido sulfúrico na etapa de osmose inversa apresenta como vantagem a produção de um permeado com baixa condutividade, reduzido teor de sólidos e contaminantes o qual poderá ser reutilizado na própria planta de beneficiamento. Uma alternativa para o reúso dessa corrente é, por exemplo, na adequação do teor de sólidos da polpa após o processo de oxidação sob pressão, o qual deve ser reduzido de 65% para 15% (GENIK-SAS-BEREZOWSKY e WEIR, 1986; THOMAS *et al.*, 1991). Entretanto, outros usos com requisitos mais restritos de qualidade podem ser dados ao permeado. Ao se comparar suas características aos requisitos para uso em caldeiras (Tabela 11), observa-se que apenas a adequação do pH do permeado já o torna apropriado para reúso em caldeiras de baixa pressão.

Em relação à corrente ácida recuperada na rota proposta, essa poderá ser recirculada para a etapa de pré-tratamento ácido. Nessa etapa, o ácido sulfúrico é utilizado para promover a decomposição de carbonatos e outros minerais de ganga consumidores de ácido que poderiam inibir o processo de oxidação sob pressão dos sulfetos metálicos. Outra alternativa seria a reutilização do ácido recuperado para o controle da acidez no processo de oxidação sob pressão, já que nesse deve ser mantida uma concentração de ácido sulfúrico entre 5 a 40 g.L<sup>-1</sup> (GENIK-SAS-BEREZOWSKY e WEIR, 1986; THOMAS *et al.*, 1991).

**Tabela 10** - Desempenho da rota proposta na concentração e purificação do ácido sulfúrico

Processo	Corrente	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	Teor de contaminantes (g Impureza/g Ácido)
MF	A	6,76	21,48	0,65
	C*	8,28	26,46	0,65
	P	6,37	20,23	0,65
	Permeação do Ácido (%)	94	-	-
	OR <sub>MF</sub> ** (%)	5,64	5,80	-
NF	A	6,37	20,23	0,65
	C*	4,48	26,79	1,47
	P <sub>médio</sub>	5,25	10,40	0,10
	Permeação do Ácido (%)	82	-	-
	OR <sub>NF</sub> ** (%)	17,58	48,61	-
	OR <sub>MF+NF</sub> ** (%)	22,23	51,59	-
OI	F	5,25	10,40	0,10
	C*	10,42	20,53	0,10
	P <sub>médio</sub>	0,08	0,27	0,22
	Permeação do Ácido (%)	1,58	-	-
	OR <sub>OI</sub> ** (%)	98,42	97,41	98,21
	OR <sub>MF+NF+OI</sub> ** (%)	98,77	98,75	99,77

\*As concentrações do concentrado foram determinadas por meio de balanço de massa considerando as taxas de recuperação de 80%, 40% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

\*\* OR: Rejeição global observada

**Tabela 11**- Padrões para água de resfriamento e de caldeira e valores obtidos para o permeado da OI

Parâmetro	Água de resfriamento	Geração de Vapor			Permeado OI
		Baixa pressão (< 10 bar)	Média Pressão (10 a 50 bar)	Alta pressão (> 50 bar)	
SDT (mg.L <sup>-1</sup> )	500	700	500	200	192,00
pH	6,9 a 9,0	7,0 a 10,0	8,2 a 10,0	8,2 a 9,0	2,56
Ca (mg.L <sup>-1</sup> )	50	*	0,4	0,01	1,61
Mg (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	*	0,25	0,01	11,96
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	*	0,5	0,05	0,05	0,22
Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	1	0,3	0,05	0,56
Al (mg.L <sup>-1</sup> )	0,1	5	0,1	0,01	0,63
Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	200	*	*	*	270

\* Aceito como recebido, caso sejam atendidos outros valores limites

Fonte: Andrade (2011)

Em relação ao desempenho da rota proposta na separação de níquel e cobalto, foram obtidos elevados percentuais de retenção nas etapas de microfiltração e nanofiltração, superiores a 96% para todos os metais (Tabela 12). Dessa maneira, verificou-se que a recuperação do ácido não acarretou uma significativa perda dos metais de valor agregado presentes no efluente bruto. Além disso, observou-se um aumento de pelo menos 27% na concentração desses metais na corrente combinada dos concentrados das etapas de MF e NF em relação ao efluente bruto. Esse fato resulta em um aumento da força motriz para a recuperação desses metais em etapas subsequentes.

**Tabela 12** - Percentuais de retenção dos metais níquel e cobalto nos concentrados da microfiltração ( $\beta_{MF}$ ) e nanofiltração ( $\beta_{NF}$ ) e fatores de concentração dos metais para a corrente combinada  $CF_{NF+MF}$

Metal	$\beta_{MF}$ (%)	$\beta_{NF}$ (%)	$\beta_{MF+NF}$ (%)	$CF_{NF+MF}$
Ni	33,05	64,74	97,80	1,29
Co	20,82	76,04	96,86	1,27

### 3.3.4 Determinação da demanda de cal para neutralização

Conforme apresentado na Tabela 13, houve um aumento correspondente a 11% da demanda de cal por  $m^3$  para a neutralização do concentrado da etapa de nanofiltração em relação ao efluente bruto. Esse aumento pode ser justificado pela elevada rejeição aos metais observada nessa etapa, o que acarretou o aumento da concentração desses no concentrado e, conseqüentemente, no aumento da demanda de cal para precipitação. Apesar do aumento observado, ao se considerar os percentuais de recuperação que poderiam ser empregados nas etapas de MF e NF, correspondentes a 80% e 28% respectivamente, e considerando a possibilidade do reúso do permeado da NF nas condições obtidas, a neutralização dos concentrados dessas etapas acarretaria uma redução da demanda de cal correspondente a 20% em relação à demanda atual.

Em relação à etapa de osmose inversa, decorrente das elevadas rejeições observadas ao ácido e aos metais, houve uma redução de 99% da demanda de cal por  $m^3$  para a neutralização do permeado em relação ao efluente bruto. Dessa maneira, a expressiva redução da demanda de cal para neutralização corrobora a potencialidade do reúso deste em caldeiras de baixa pressão, conforme discutido no item 3.3.3.

**Tabela 13** - Demanda de cal para a neutralização de 1 m<sup>3</sup> de uma determinada corrente obtida na rota avaliada, vazões calculadas e demanda total estimada para neutralização por corrente\*

Processo	Corrente	Demanda de Cal (kg Cal /m <sup>3</sup> )	Vazão** (m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> )	Demanda total de cal *** (kg Cal)
MF	A	29,11	690	20083
	C*	23,81	138	3286
	P	27,34	552	15093
NF	A	27,34	552	15093
	C*	32,26	397	12821
	P <sub>médio</sub>	14,70	155	2272
OI	A	14,70	155	2272
	C*	44,39	82	3637
	P <sub>médio</sub>	0,35	73	26

\* A demanda de cal para neutralização do concentrado foi calculada por meio de balanço de massa, considerando as taxas de recuperação de 80%, 28% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

\*\* A vazão de alimentação da etapa de microfiltração corresponde à vazão média de efluente gerada no processo de oxidação sob pressão. As demais vazões foram calculadas considerando as taxas de recuperação de 80%, 28% e 50% para MF, NF e OI respectivamente.

\*\*\* A demanda total de cal para neutralização foi calculada por meio do produto entre a vazão volumétrica e a demanda de cal para neutralização de uma determinada corrente.

### 3.4 Conclusão

Para as condições operacionais utilizadas, a taxa de recuperação máxima para a NF correspondeu a 28%. Já para a OI, não foi atingida a máxima taxa de recuperação para a faixa avaliada. Dessa maneira, essa foi considerada como de, no mínimo, 50%, valor correspondente à taxa máxima aferida.

Uma elevada permeação de ácido foi observada na etapa de NF, correspondente a 82%. Além disso, observou-se uma expressiva redução do teor de contaminantes por grama de ácido em relação ao efluente bruto, redução essa correspondente a 77%. Já na OI foi observado um aumento de 99% na concentração de ácido no concentrado em relação à alimentação dessa etapa, ao se considerar uma taxa de recuperação de 50%. A corrente ácida recuperada na rota proposta poderá ser reutilizada no próprio processo de beneficiamento. O permeado gerado na etapa de OI apresentou baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes, de forma que poderá ser utilizado como água de reúso industrial.

Em relação ao desempenho da rota proposta na separação de níquel e cobalto, foram obtidos elevados percentuais de retenção nas etapas de microfiltração e nanofiltração, superiores a

96% para todos os metais. Dessa maneira, verificou-se que a recuperação do ácido não acarretou uma significativa perda dos metais de valor agregado presentes no efluente bruto, de forma que estes poderão ser recuperados em uma etapa posterior.

Ao se considerar as taxas de recuperação que poderiam ser empregadas nas etapas de MF e NF, correspondentes a 80% e 28% respectivamente, e considerando a possibilidade do reúso do permeado da NF nas condições obtidas, a neutralização dos concentrados dessas etapas acarretaria uma redução da demanda de cal correspondente a 20% em relação à demanda atual.

Ante ao exposto, a associação dos processos de microfiltração, nanofiltração e osmose inversa mostrou-se promissora no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão. Isso porque possibilitou: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, a qual poderá ser reaproveitada na própria planta de beneficiamento; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa posterior de recuperação; a geração de água de reúso industrial; e a significativa redução da demanda de cal para neutralização quando comparada a demanda atual da indústria.

## Capítulo 4

---

### Avaliação da estabilidade das membranas de nanofiltração e osmose inversa empregadas no tratamento de efluente ácido de mineração de ouro

---

## 4.1 Introdução

A associação dos processos de NF e OI no tratamento de correntes ácidas contaminadas com cátions metálicos tem sido reportada nos últimos anos em diversos artigos e patentes. Dentre as aplicações podem ser citadas: purificação de ácido fosfórico (GONZALEZ *et al.*, 2002; GONZALEZ *et al.*, 2006); purificação de ácido nítrico utilizado na produção de tubos de imagem (JAKOBS e BAUMGARTEN, 2002); recuperação de metais e ácido a partir de efluentes de galvanoplastia (QINYING *et al.*, 2013); purificação de ácido sulfúrico (TANNINEN *et al.*, 2007).

Além das aplicações citadas, a associação dos processos de NF e OI no tratamento de efluente ácido de mineração de ouro, especificamente da etapa de oxidação sob pressão, mostrou-se promissora, conforme apresentado no Capítulo 3. Essa associação possibilitou: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, que poderá ser reutilizada na própria planta de beneficiamento; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa posterior de recuperação; a geração de água de reúso industrial com baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes; e a redução significativa da demanda de cal para neutralização, quando comparada à demanda atual da indústria mineradora. Apesar do excelente desempenho verificado da associação da NF e OI no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão, fez-se necessário também avaliar se a performance das membranas utilizadas poderá ser comprometida pela exposição contínua ao efluente.

Na literatura, alguns trabalhos reportam o efeito da exposição contínua às soluções ácidas no desempenho de membranas de nanofiltração. Manis *et al.* (2003) avaliaram a utilização das membranas de nanofiltração Desal – DK (GE - Osmonics) e MPF-34 (Koch membranes) na separação de íons cobre de soluções de ácido sulfúrico sintéticas. Embora ambas as membranas tenham apresentado baixas rejeições ao ácido sulfúrico e elevadas rejeições ao cobre, a membrana Desal – DK apresentou melhores resultados de rejeição ao metal e maiores fluxos de permeado. Apesar do melhor desempenho, quando as membranas foram avaliadas em relação ao efeito da exposição contínua ao ácido na seletividade ao cobre, observou-se que a membrana Desal – DK perdeu completamente sua seletividade após 4 semanas de exposição, enquanto a membrana MPF-34 não apresentou alterações em sua seletividade. Dessa maneira, os resultados obtidos no trabalho de Manis *et al.* (2003) enfatizam a necessidade de avaliar não apenas o desempenho da membrana em uma dada separação, mas

também se esse é afetado pela exposição contínua à solução ser tratada. Em uma primeira análise, a membrana Desal – DK poderia ter sido escolhida para a aplicação devido ao melhor desempenho, contudo em apenas duas semanas de operação perderia completamente sua seletividade.

Guastalli *et al.* (2009) avaliaram a purificação de soluções sintéticas de ácido fosfórico contaminadas com íons alumínio, utilizando as membranas de nanofiltração Desal-DK (GE-Osmonics) e MPF-34 (Koch membranes). Ambas as membranas apresentaram elevadas rejeições ao alumínio, superiores a 98% em todos os ensaios. Entretanto, a membrana Desal-DK apresentou uma maior recuperação de ácido no permeado, correspondente a 77%, enquanto a membrana MPF - 34 apresentou uma recuperação de apenas 55%. Nesse trabalho, apenas para a membrana Desal – DK o efeito da exposição contínua ao ácido fosfórico na seletividade foi avaliado. Verificou-se que, após 7 semanas de exposição a uma solução de  $400 \text{ mol.m}^{-3}$  de ácido, a seletividade da membrana Desal – DK ao alumínio foi reduzida em apenas 5%. Assim, diferentemente dos resultados encontrados por Manis *et al.* (2003), a membrana Desal - DK apresentou-se estável durante o período avaliado. Esse fato ressalta a importância de se avaliar o efeito da exposição contínua à solução específica a ser tratada, uma vez que uma mesma membrana pode ser estável ou não em função das características da solução.

Platt *et al.* (2004) avaliaram a estabilidade das membranas de nanofiltração NF-45 (FilmTec), Desal-5 DK (GE-Osmonics) e BPT NF-1 (BPT - Bio Pure Technology) em condições extremas de acidez e de temperatura. Nos ensaios, fragmentos das membranas foram imersos em soluções de ácido nítrico (5% m/m) ou sulfúrico (12 e 20% m/m) a 20 e 80°C, por um período de 4 meses. O efeito da exposição na permeabilidade hidráulica e nas rejeições à sucrose e à glicose foi avaliado. Além disso, o efeito da exposição nas características da superfície das membranas foi avaliado por MEV, AFM e por meio da determinação de ângulo de contato. A membrana NF-1 mostrou-se mais estável do que as outras membranas avaliadas, quando imersa em solução de ácido nítrico 5% a 20°C. Entretanto, todas as membranas testadas foram instáveis em solução 5% de ácido nítrico a 80°C, perdendo a seletividade à glicose e à sucrose após 1 mês de imersão. Quando imersas em solução de ácido sulfúrico 20% e a 20°C, as membranas NF-45 e Desal-5 foram estáveis até um mês de imersão, enquanto a membrana NF-1 foi estável durante todo o experimento. No entanto, quando imersas em soluções de 20% de ácido sulfúrico a 80°C, todas as membranas foram instáveis. Dessa forma, assim

como nos trabalhos de Manis *et. al.* (2003) e Guastalli *et. al.* (2009), no estudo de Platt *et. al.* (2004) a estabilidade das membranas avaliadas foi dependente das características da solução em que foram imersas.

Tanninen *et al.* (2004) avaliaram cinco membranas de nanofiltração em testes contínuos de filtração quanto ao desempenho e à resistência a exposição contínua ao ácido sulfúrico por um período de 2 meses. As membranas testadas foram NF 270 (Dow), Desal-5 DK (GE-Osmonics), Desal KH (GE-Osmonics), BPT NF – 1 (BPT - Bio Pure Technology) e BPT NF – 2 (BPT - Bio Pure Technology). As membranas foram testadas quanto à estabilidade e a eficiência de separação, quando expostas a uma solução de  $25\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{CuSO}_4$  e 8% em massa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $40^\circ\text{C}$ . No início do experimento, todas as membranas avaliadas apresentaram bom desempenho, possuindo elevadas rejeições ao sulfato de cobre e permitindo a livre passagem do ácido sulfúrico. Entretanto, após 2 meses de experimento, apenas duas membranas, Desal-KH e BPT – NF – 2, mantiveram sua seletividade. Dessa maneira, assim como no trabalho de Manis *et al.* (2003), os resultados obtidos enfatizam a necessidade da realização de testes de longa duração a fim de atestar a estabilidade das membranas avaliadas.

González *et. al.* (2006) avaliaram o efeito da exposição ao ácido fosfórico e fluorídrico no desempenho da membrana Desal - DL (GE - Osmonics) na purificação de ácido fosfórico. Nos ensaios, fragmentos de membrana foram imersos por um período de 35 dias nas seguintes soluções: ácido fosfórico ( $8\text{ mol.L}^{-1}$ ); ácido fluorídrico (1% m/m); e em uma solução contendo ácido fosfórico ( $8\text{ mol.L}^{-1}$ ) e ácido fluorídrico (1% m/m). O efeito da exposição nos seguintes parâmetros foi avaliado: permeabilidade hidráulica; tamanho de poro; eficiência de purificação de ácido fosfórico; rugosidade; hidrofiliicidade. Os autores observaram que a exposição apenas ao ácido fluorídrico ocasionou um aumento da permeabilidade hidráulica e um aumento da rejeição às impurezas presentes no ácido, de forma que, para o período avaliado, a exposição acarretou uma melhoria do desempenho da membrana. Já para a membrana exposta apenas ao ácido fosfórico, houve um aumento da permeabilidade e uma redução da rejeição às impurezas. Em relação à membrana exposta à mistura dos ácidos, foi observado que a presença do ácido fluorídrico atenuou o efeito negativo da presença do ácido fosfórico, de forma que o desempenho foi intermediário ao apresentado pela membrana exposta a apenas um tipo de ácido. Dessa maneira, nesse trabalho o ácido fluorídrico contribuiu para uma melhoria da performance da membrana na purificação do ácido fosfórico.

Na literatura, os trabalhos que reportam o efeito da exposição contínua às soluções ácidas no desempenho de membranas de osmose inversa concentram-se na modificação da superfície das membranas decorrente do processo de exposição. Membranas de poliamida aromática expostas às soluções de ácidos próticos, por exemplo, podem apresentar um aumento em sua permeabilidade hidráulica, sem redução da seletividade aos sais. Em geral, esse comportamento é atribuído à criação de mais grupos carregados na superfície da membrana, devido à reação do ácido com os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica. Entretanto, se a concentração do ácido é aumentada drasticamente, o processo de hidrólise do polímero é induzido o que resulta na perda da seletividade da membrana (VANKELECOM *et al.*, 2005).

Tendo em vista os trabalhos que avaliaram o efeito da exposição contínua a soluções ácidas no desempenho de membranas de nanofiltração e osmose inversa, observou-se que nem sempre os efeitos são claros. Estudos reportam que um mesmo tipo de membrana pode ser instável ou estável, em função das características da solução a que está exposta. Até mesmo uma melhoria do desempenho da membrana pode ser observado em função da exposição. Assim, faz-se necessária a avaliação da estabilidade da membrana para a solução específica a ser tratada.

Dentro desse contexto, no presente capítulo, buscou-se investigar o efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas de nanofiltração (MPF-34) e osmose inversa (TFC-HR) empregadas no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão. Para tanto, as membranas foram imersas no efluente e em soluções ácidas durante um período de oito semanas, de forma a simular a exposição contínua ao efluente. Para nanofiltração, foi avaliado o efeito da exposição da exposição na rejeição de glicose e de sulfato de magnésio. Além disso, foi avaliado o efeito no desempenho da NF na separação de ácido sulfúrico de sulfatos metálicos. Já para osmose inversa, foi avaliado o efeito da exposição na rejeição ao cloreto de sódio e ao ácido sulfúrico. Para ambas as membranas, o efeito da exposição na permeabilidade hidráulica, na hidrofobicidade e nas características químicas e morfológicas também foi avaliado.

## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 Efluente do processo de oxidação sob pressão

As amostras de efluente utilizadas foram provenientes da etapa de oxidação sob pressão de minério aurífero refratário de uma planta de beneficiamento de ouro do estado de Minas Gerais – Brasil. De acordo com informações da mineradora, além de ser caracterizado por elevada acidez (pH mediano correspondente a 1,30), o efluente possui diversos metais solubilizados, dentre os quais podem ser citados os metais de elevado valor agregado cobalto e níquel.

### 4.2.2 Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa

As membranas planas de NF e OI utilizadas foram fornecidas pela Koch Membrane Systems. Algumas características informadas pelo fornecedor estão dispostas na Tabela 14.

**Tabela 14** - Características das membranas de nanofiltração e osmose inversa avaliadas

	Nanofiltração	Osmose Inversa
Nome comercial	MPF – 34	TFC –HR
Material	– <sup>2</sup>	Poliamida
Retenção nominal de massa molar (Da)	200	– <sup>2</sup>
pH de operação	0 – 14	4 – 11
Pressão máxima de operação (bar)	35	41
Temperatura máxima (°C)	70	45
Rejeição a Glicose (%)	95 <sup>1</sup>	– <sup>2</sup>
Rejeição ao NaCl (%)	35 <sup>1</sup>	99,55 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 3% de glicose e 5% de NaCl

<sup>2</sup> não especificado

<sup>3</sup> As condições de teste informadas pelo fornecedor foram: solução de alimentação de 2.000 mg/L de NaCl em pH 7,5; pressão de permeação 15,5 bar; temperatura da alimentação 25°C; taxa de recuperação de 15%.

### 4.2.3 Reagentes

As características dos reagentes utilizados nas posteriores etapas deste trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 15. Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura Milli-Q.

**Tabela 15** - Regentes utilizados na simulação do efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas de NF e OI

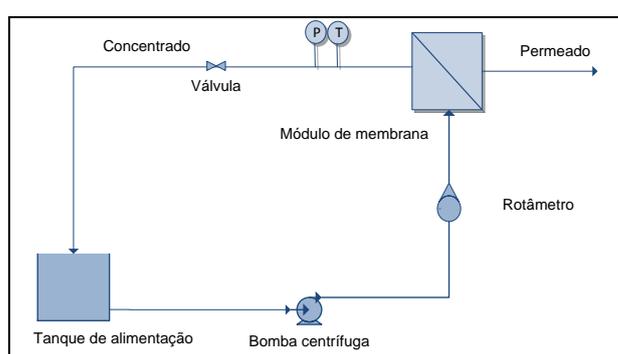
Regente	Pureza	Fornecedor
Ácido Sulfúrico	95-99%	Vetec
Sulfato de magnésio heptahidratado	98 - 102%	Vetec
Cloreto de sódio	99%	Fmaia
Hidróxido de sódio	99%	Êxodo científica
Glicose	99%	Vetec
Sulfato de cobalto heptahidratado	99%	Dinâmica
Sulfato de níquel hexahidratado	98%	Vetec

#### 4.2.4 Descrição da etapa de pré-tratamento por microfiltração

As amostras de efluente utilizadas foram previamente microfiltradas. No processo de microfiltração, foi utilizado um módulo submerso, fabricado em laboratório, equipado com membranas de microfiltração fornecidas pela empresa Pam Membranas Seletivas LTDA. As membranas utilizadas apresentam configuração do tipo fibra oca, diâmetro médio de poros de 0,4  $\mu\text{m}$  e polímero base polieterimida. A área total de filtração empregada foi de 0,04  $\text{m}^2$ , a pressão de permeação de 0,7 bar e a taxa de recuperação de 80%.

#### 4.2.5 Descrição da unidade de nanofiltração e osmose inversa e procedimento de filtração

Os ensaios de nanofiltração e osmose inversa foram realizados em escala laboratorial na unidade de filtração apresentada na Figura 17.



(a)

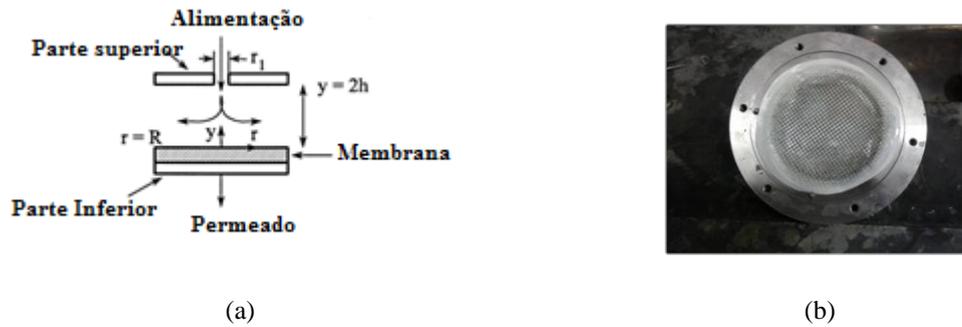


(b)

**Figura 17** - Unidade de filtração empregada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa: (a) Diagrama esquemático da unidade e (b) Vista frontal

Conforme mostrado na Figura 17, a unidade de filtração era composta por um tanque de alimentação, por uma bomba centrífuga conectada a um controlador de velocidade, por um rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, por uma válvula para ajuste da pressão, por um manômetro, por um medidor de temperatura e por uma célula em aço inox (módulo).

A célula de aço utilizada nos ensaios encontra-se apresentada na Figura 18.



**Figura 18** - Célula de aço inox utilizada nos ensaios de nanofiltração e osmose inversa:  
(a) Diagrama esquemático e (b) Vista da parte interna

A célula de aço possuía raio (R) de 4,5 cm, proporcionando uma área de filtração de 64cm<sup>2</sup>. O raio do canal de alimentação (r<sub>1</sub>) era de 0,34 cm e a altura interna da célula (2h) era de 1mm. As membranas a serem testadas foram cortadas adequadamente e inseridas na célula, que visou simular uma operação com membrana plana. Uma tela (espaçador de alimentação) foi colocada sobre a membrana para promover a distribuição da alimentação.

A vazão de permeado foi medida por meio da coleta do volume de permeado em uma proveta durante um tempo fixo. O fluxo permeado para uma dada temperatura foi calculado por meio da Equação (41).

$$J(T) = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad (41)$$

Em que  $J(T)$  é o fluxo permeado para uma temperatura T,  $\Delta V$  é o volume de permeado recolhido,  $\Delta t$  é o tempo de coleta, A é a área de filtração.

Durante os ensaios, o fluxo permeado foi monitorado periodicamente. Os valores obtidos foram corrigidos para 20°C por meio de um fator correção dado pela razão entre as viscosidades dinâmicas da água na temperatura de permeação, T, e a 20°C, conforme mostrado pela Equação (42).

$$J(20^{\circ}\text{C}) = \frac{\mu(T)}{\mu(20^{\circ}\text{C})} * J(T) \quad (42)$$

Em que J(T) é o fluxo permeado na temperatura de permeação,  $\mu(T)$  é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação,  $\mu(20^{\circ}\text{C})$  é a viscosidade dinâmica da água a 20°C e J(20°C) é o fluxo permeado corrigido para 20°C.

Os ensaios foram realizados coletando continuamente o permeado e recirculando o concentrado para o tanque de alimentação. Em todos os ensaios, foi empregada uma taxa de recuperação de 15%, salvo quando outro valor for informado. Além disso, uma vazão fixa de alimentação de 2,4 L.min<sup>-1</sup> foi utilizada.

A concentração de um componente i no concentrado ( $C_{ci}$ ), para uma dada taxa de recuperação  $\alpha$ , foi calculada por meio da Equação (43).

$$C_{ci} = \frac{100 * C_{ai} - \alpha * C_{pi}}{100 - \alpha} \quad (43)$$

Em que  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são as concentrações da espécie i na alimentação e no permeado respectivamente.

Já a rejeição observada de um componente i ( $R_{obs}$ ) foi calculada por meio da Equação (44).

$$R_{obs}(\%) = \frac{C_{ai} - C_{pi}}{C_{ai}} \quad (44)$$

Em que  $R_{obs}$ ,  $C_{ai}$  e  $C_{pi}$  são respectivamente a rejeição percentual observada da espécie i, a concentração da espécie i na alimentação e a concentração da espécie i no permeado.

Devido ao fenômeno de polarização por concentração, a concentração de um determinado soluto  $i$  na superfície da membrana é superior àquela encontrada no seio da solução. Assim, a rejeição observada, calculada pela Equação (44), é inferior a verdadeira rejeição da membrana, a qual é dada pela Equação (45).

$$R_{ri} = 1 - \frac{C_{pi}}{C_{mi}} \quad (45)$$

Em que  $R_{ri}$  e  $C_{mi}$  são respectivamente a rejeição real e a concentração de um soluto  $i$  na superfície da membrana.

Dessa maneira, para determinação da rejeição real é necessário determinar a concentração do soluto  $i$  na superfície da membrana. Essa pode ser relacionada à concentração no seio da solução, utilizando o modelo do filme, conforme Equação (46) (MULDER, 1996).

$$\frac{C_{m,i} - C_{p,i}}{C_{b,i} - C_{p,i}} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (46)$$

Em que  $C_{m,i}$ ,  $C_{p,i}$  e  $C_{b,i}$  são respectivamente as concentrações de um soluto  $i$  na superfície da membrana, no permeado e no seio da solução;  $J$  é o fluxo permeado e  $k_i$  é o coeficiente de transferência de massa do soluto  $i$ .

O coeficiente de transferência de massa para um soluto  $i$  em uma célula de filtração de fluxo radial tangencial em regime laminar ( $Re < 1800$ ) pode ser obtido por meio do número Sherwood ( $Sh$ ), conforme a Equação (47) (DE e BHATTACHARYA, 1997).

$$Sh = \frac{k_i \cdot h}{D_i} = 1.05 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{h}{r} \right)^{0.38} \quad (47)$$

Em que  $Re$  é o número de Reynolds;  $Sc$  é o número de Schmidt;  $r$  é o raio da célula filtração;  $h$  é a metade da altura interna da célula.

O número de Schmidt é dado pela Equação (48).

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (48)$$

Em que  $\nu$  é a viscosidade cinemática da água a 20°C;  $D_i$  é o coeficiente de difusão de um soluto  $i$ .

O número de Reynolds é dado pela Equação (49).

$$Re = \frac{u_0 \cdot d_h}{\nu} \quad (49)$$

Em que  $u_0$  é a velocidade média tangencial e  $d_h$  o diâmetro hidráulico da célula.

A velocidade média tangencial  $u_0$  foi determinada por meio da Equação (50) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$u_0 = \frac{Q}{4\pi h r_{lntd}} \quad (50)$$

Em que  $Q$  é a vazão de alimentação,  $h$  é metade altura interna da célula e  $r_{lntd}$  é o raio médio logaritmo calculado pela Equação (51) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$r_{lntd} = \frac{R - r_1}{\ln\left(\frac{R}{r_1}\right)} \quad (51)$$

Em que  $R$  é o raio da célula e  $r_1$  é o raio do canal da alimentação.

O diâmetro hidráulico  $d_h$  foi estimado por meio da Equação (52) (MINNIKANTI *et al.*, 1999).

$$d_h = 4h \quad (52)$$

Dessa maneira, para as condições operacionais adotadas, o número de Reynolds correspondeu a 839, caracterizando o regime de escoamento como laminar.

#### 4.2.6 Métodos analíticos

As concentrações dos metais foram determinadas por meio de espectrofotometria de absorção atômica (Espectrofotômetro Absorção Atômica – GBC – AVANTA). A concentração de ácido sulfúrico foi determinada por titulometria de neutralização com solução padronizada de NaOH. O pH das amostras foi medido utilizando o pHmetro Qualxtron QX 1500. As concentrações de sulfato foram determinadas por meio de cromatografia iônica (Cromatógrafo iônico ICS-1000 Dionex equipado com as colunas AS-22 e ICS 12-A). A concentração de glicose foi determinada por análise de carbono orgânico total (Analisador de TOC Shimadzu TOC-V CNP). Para a determinação das concentrações de NaCl e MgSO<sub>4</sub> foram construídas curvas de calibração relacionando a condutividade a concentração dessas espécies. Assim, as concentrações das soluções desses sais foram obtidas

medindo-se a condutividade e determinando a concentração a partir das curvas previamente construídas. Nas análises de condutividade foi utilizado o condutivímetro Hanna HI 9835.

#### **4.2.7 Procedimento de limpeza das membranas de NF e OI**

Para a realização dos testes que serão descritos, as membranas de NF e OI foram submetidas previamente a um procedimento de limpeza. Esse consistiu em duas lavagens de 20 minutos cada em banho ultrassom, a primeira delas com solução de ácido cítrico em pH 2,5 e a segunda com solução de NaOH 0,4%.

#### **4.2.8 Procedimento de imersão das membranas**

O efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas utilizadas na rota apresentada no Capítulo 3 foi simulado por meio da imersão dessas por um período de oito semanas nas soluções descritas na Tabela 16. O procedimento consistiu em imergir dois fragmentos de membrana virgens em cada uma das soluções apresentadas na Tabela 16. A cada duas semanas, os fragmentos eram removidos das soluções e enxaguados com água deionizada. Após isso, para um dos fragmentos eram realizados os ensaios de filtração descritos no Item 4.2.9. Já para outro, uma fração era recortada para posterior análise das características morfológicas e químicas, conforme descrito no Item 4.2.10. Após os ensaios de filtração e coleta da fração da membrana para posterior análise, as soluções de imersão eram substituídas e os fragmentos eram novamente imersos. Esse procedimento foi repetido até que se completassem as oito semanas de teste.

**Tabela 16** - Descrição das soluções utilizadas na simulação do efeito da exposição contínua ao efluente nas características das membranas de NF e OI.

Solução	Membrana Imersa	Descrição	Observações
NFA	MPF-34	Efluente do processo de oxidação sob pressão microfiltrado	A caracterização físico-química do efluente microfiltrado utilizado encontra-se apresentada Tabela 17.
NFB	MPF-34	Solução sintética de ácido sulfúrico de 0,15 mol.L <sup>-1</sup>	A concentração da solução foi determinada de modo a simular uma exposição de seis meses ao efluente microfiltrado durante as oito semanas de testes.
OIA	TFC-HR	Solução sintética de ácido sulfúrico de 0,08 mol.L <sup>-1</sup>	A concentração da solução foi determinada de modo a simular a exposição ao concentrado da osmose inversa obtido na rota apresentada no Capítulo 3.
OIB	TFC-HR	Solução sintética de ácido sulfúrico de 0,35 mol.L <sup>-1</sup>	A concentração da solução foi determinada de modo a simular uma exposição de seis meses, durante as 8 semanas de teste, ao concentrado da osmose inversa obtido na rota apresentada no Capítulo 3.

**Tabela 17** - Caracterização físico-química do efluente do processo de oxidação sob pressão microfiltrado utilizados nos ensaios de imersão das membranas de NF

Parâmetro	Unidade	Valor	Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	1,46	Mg	mg.L <sup>-1</sup>	2.429
Condutividade	mS.cm <sup>-2</sup>	26,56	Fe	mg.L <sup>-1</sup>	430,00
SST	mg.L <sup>-1</sup>	17	Mn	mg.L <sup>-1</sup>	89,58
SDT	mg.L <sup>-1</sup>	23.782	Al	mg.L <sup>-1</sup>	340
Cu	mg.L <sup>-1</sup>	134,80	As	mg.L <sup>-1</sup>	34,05
Co	mg.L <sup>-1</sup>	39,60	Acidez total	gCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	10,28
Ni	mg.L <sup>-1</sup>	214,90	Acidez livre	gCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	6,89
Ca	mg.L <sup>-1</sup>	423,00	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	20.230

#### 4.2.9 Ensaios de filtração

Anteriormente a cada um dos ensaios de filtração, as membranas foram compactadas com água deionizada a 10 bar até que fosse verificada a estabilização do fluxo permeado. A temperatura durante os ensaios foi mantida em 20±2°C por meio da inserção de bolsas térmicas no tanque de alimentação. Um volume de 2000 mL foi utilizado como alimentação em todos os ensaios.

Os ensaios descritos a seguir foram realizados para as membranas de NF e OI anteriormente ao procedimento de imersão e a cada duas semanas de exposição, salvo quando outra frequência de análise for informada.

Para as membranas de NF, foram realizados os seguintes ensaios:

- Determinação da permeabilidade hidráulica;
- Avaliação da retenção do sulfato de magnésio;
- Avaliação da retenção dos metais e da permeação de ácido sulfúrico utilizando solução sintética;
- Avaliação da retenção da glicose (realizado antes e ao final das 8 semanas de imersão).

Para as membranas de OI foram realizados os seguintes ensaios:

- Determinação da permeabilidade hidráulica;
- Avaliação da retenção do ácido sulfúrico;
- Avaliação da retenção do cloreto de sódio.

Os procedimentos de cada um dos ensaios encontram-se apresentados a seguir.

#### 4.2.9.1 Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas de NF e OI

Após o procedimento de compactação, a permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada por meio do monitoramento do fluxo de permeado estabilizado nas pressões de 10, 8, 6 e 4 bar utilizando água deionizada como alimentação. A temperatura do ensaio foi mantida entre  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e os valores de fluxo obtidos foram corrigidos para  $20^{\circ}\text{C}$  por meio da Equação (42). A permeabilidade hidráulica (K) corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo permeado em função da pressão aplicada.

#### 4.2.9.2 Ensaio de retenção NF

O efeito da exposição ao efluente (Solução NFA) e à solução ácida (Solução NFB) no desempenho da NF na rejeição real dos metais, níquel e cobalto, e na permeação do ácido sulfúrico foi verificado por meio da filtração de uma solução sintética contendo os metais e o ácido. A solução sintética era constituída por  $97\text{ mg.L}^{-1}$  de níquel e  $17\text{ mg.L}^{-1}$  de cobalto e seu pH era correspondente a 1,3, o qual foi corrigido por meio da adição de ácido sulfúrico. Os valores de concentração e pH foram escolhidos como aqueles mais próximos aos medianos do efluente do processo de oxidação sob pressão.

O efeito da exposição na rejeição real de sulfato de magnésio e de glicose também foi analisado. Nos testes de retenção de sulfato de magnésio foi utilizada uma solução de 2000 ppm como alimentação. Já nos ensaios de retenção da glicose foi utilizada uma solução de 500 ppm. A rejeição da glicose foi determinada como uma função do fluxo permeado para pressões de 4, 6, 8, 10 e 12 bar.

#### 4.2.9.3 Ensaio de retenção OI

Para a OI, o efeito da exposição às soluções ácidas OIA e OIB na rejeição ao ácido sulfúrico foi verificado por meio da filtração de uma solução sintética contendo o ácido em pH correspondente a 1,3. A escolha desse valor de pH visou simular a condição da alimentação da etapa de OI durante o tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão. Também foi avaliado o efeito da exposição na rejeição de cloreto de sódio utilizando uma solução de 2000 ppm como alimentação.

### **4.2.10 Caracterização das propriedades superficiais e químicas**

#### 4.2.10.1 MEV

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo verificar possíveis alterações morfológicas da superfície das membranas decorrente da exposição ao efluente. Nas análises foi utilizado Microscópio Eletrônico de Varredura - Quanta 200 FEI. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro de 4nm de espessura anteriormente às análises.

As análises foram realizadas no Centro de microscopia da UFMG.

#### 4.2.10.2 ATR - FTIR

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier acoplada a sistema de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) teve como objetivo verificar possíveis alterações na composição química das membranas, por meio do desaparecimento e/ou surgimento de novos grupos funcionais ao longo do período de exposição. Nas análises foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu FTIR IRPrestige-21. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As medidas foram realizadas em modo de transmitância (T) e posteriormente convertidas para modo absorvância (A), por meio da Equação (53) .

$$A = -\log(T) \quad (53)$$

As análises foram realizadas no Departamento de Química - Cefet-MG.

#### 4.2.10.3 Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato teve por objetivo verificar alterações na hidrofiliidade da superfície das membranas decorrentes da exposição ao efluente. Neste estudo, foi empregado o método da gota séssil, em que uma gota de um líquido (no caso, água) é depositada na superfície do sólido. O ângulo de contato é determinado a partir de uma imagem de vídeo capturada da gota formada. A molhabilidade é então associada ao ângulo de contato determinado. O sólido é considerado mais molhável pelo líquido (hidrofílico, se o líquido for água) se o ângulo estiver entre 0° e 90° e menos molhável (ou mais hidrofóbico) se o ângulo formado for maior do que 90°.

O ângulo de contato foi medido para as membranas virgens e após 4 e 8 semanas de exposição. O goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments) foi utilizado nas análises. Nos ensaios, a amostra foi inserida adequadamente no aparelho e, em seguida, sobre sua superfície uma gota de 10 µL de água deionizada foi cuidadosamente depositada. Imediatamente após a deposição, o ângulo de contato foi determinado por meio de um sistema de análise de imagens. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Para cada amostra de membrana, três medições em pontos diferentes foram realizadas e os valores apresentados consistem nas médias obtidas.

As análises de ângulo de contato foram realizadas no departamento de Engenharia Metalúrgica - UFMG.

### **4.3 Resultados e discussão**

#### **4.3.1 Efeito da exposição ao efluente no desempenho e nas características da membrana MPF-34**

Na Tabela 18, encontram-se apresentados os resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição ao sulfato de magnésio determinados para a membrana de nanofiltração MPF-34 em função do tempo de exposição ao efluente (solução NFA) e à solução ácida (solução NFB).

**Tabela 18** – Resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição ao sulfato de magnésio obtidos para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição às soluções NFA e NFB\*

Solução de Imersão	Permeabilidade Hidráulica (L.h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )					Rejeição MgSO <sub>4</sub> ** (%)				
	0	2	4	6	8	0	2	4	6	8
NFA	2,86	4,30	5,64	7,05	8,48	98,57	92,84	89,67	66,09	66,21
NFB	3,08	5,17	9,22	11,13	13,28	97,06	93,96	69,79	35,01	18,66

\*Na tabela os índices 0, 2, 4, 6 e 8 indicam o número de semanas de exposição. Cada semana de exposição à solução NFB equivale a 3 semanas de exposição ao efluente.

\*\*A rejeição real do MgSO<sub>4</sub> foi determinada considerando um coeficiente de difusão do sal correspondente a  $0,85 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LIDE, 2004)

Conforme pode ser observado pelos dados da Tabela 18, os valores de permeabilidade aumentaram em função do tempo de exposição, sendo esse efeito mais pronunciado para a membrana exposta à solução ácida (solução NFB). Além disso, observou-se uma redução do coeficiente de rejeição ao sulfato de magnésio, sendo que, para a membrana exposta à solução ácida, a seletividade ao sal foi consideravelmente reduzida.

Ao se comparar os resultados obtidos para a membrana exposta ao efluente real (solução NFA) e à solução ácida sintética (solução NFB), verificou-se que, ao final de 8 semanas (56 dias) de exposição ao efluente, o coeficiente de rejeição ao sulfato de magnésio foi reduzido em 33%. Já para a membrana exposta à solução ácida sintética, cuja degradação esperada ao final de 4 semanas seria correspondente a 92 dias de exposição ao efluente, houve uma redução de apenas 28% do coeficiente de rejeição. Dessa maneira, a solução simulada não conseguiu reproduzir o efeito do efluente real na degradação da membrana, o que ressalta a importância do efeito da matriz do efluente na degradação.

Os resultados obtidos em relação ao efeito da exposição na capacidade de separação de sulfatos metálicos de ácido sulfúrico encontram-se apresentados na Tabela 19. Conforme pode ser observado, a membrana apresentou baixos coeficientes de rejeição para o ácido sulfúrico, indicando que esse permeou livremente a membrana de nanofiltração durante todo o período de exposição. Em relação à seletividade aos metais, para a membrana exposta ao efluente (solução NFA), observou-se uma redução máxima de 33% nos valores dos coeficientes de rejeição. Já para a membrana exposta à solução ácida (solução NFB), foi observada uma redução máxima de 80%. Dessa maneira, o desempenho da membrana em separar os cátions da solução ácida foi reduzido ao final de oito semanas de exposição, sendo

o efeito mais pronunciado para a membrana exposta à solução ácida. A maior degradação, observada para a membrana exposta à solução NFB pode ser justificada tendo em vista que sua concentração foi calculada de modo que cada semana de exposição correspondesse a 3 semanas de exposição ao efluente real.

**Tabela 19** - Rejeição ao níquel, cobalto e ácido sulfúrico, determinados para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição às soluções NFA e NFB\*

Solução de Imersão	Rejeição Níquel (%)				
	0	2	4	6	8
NFA	97,95	90,57	80,85	75,20	65,16
NFB	98,07	80,21	70,73	22,78	32,98

Solução de Imersão	Rejeição Cobalto (%)				
	0	2	4	6	8
NFA	98,57	92,84	89,67	66,09	66,21
NFB	97,06	93,96	84,30	35,01	18,66

Solução de Imersão	Rejeição H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)				
	0	2	4	6	8
NFA	7,65	10,34	14,47	2,60	13,81
NFB	11,76	-0,86	0,20	3,90	37,51

\*Na Tabela os índices 0, 2, 4, 6 e 8 indicam o número de semanas de exposição. Cada semana de exposição à solução NFB equivale a 3 semanas de exposição ao efluente.

\*\*As rejeições reais dos metais níquel e cobalto foram determinadas considerando os respectivos coeficientes de difusão dos metais:  $0,61 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $0,72 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LIDE, 2004)

\*\*\*A rejeição real do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi determinada considerando um coeficiente de difusão do ácido correspondente a  $2,60 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LIDE, 2004)

O aumento da permeabilidade hidráulica e a redução da seletividade observados podem ser relacionados à degradação da camada seletiva da membrana de nanofiltração. Caso seja considerada a presença de poros na mesma, o aumento da permeabilidade e a redução da seletividade podem ser relacionados ao aumento do tamanho dos poros.

Com o objetivo de compreender os fenômenos de aumento da permeabilidade hidráulica e a redução da seletividade, a rejeição de um soluto neutro, no caso, glicose, foi avaliada. Os resultados obtidos de rejeição de glicose foram analisados utilizando os modelos de solução-difusão-imperfeição (do inglês *solution-diffusion-imperfection model*) e de Spigler-Kendem, associado ao modelo de impedimento estérico do poro

(do inglês *Steric Hindrance Pore SHP*). Os dados utilizados na avaliação encontram-se apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20** - Rejeição da glicose (R) e fluxo permeado ( $J_v$ ) em função pressão aplicada ( $\Delta P$ )\*

$\Delta P$ (bar)	Solução de imersão							
	NFA				NFB			
	R <sub>r</sub> (%)		J <sub>v</sub> (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )		R <sub>r</sub> (%)		J <sub>v</sub> (L.h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	
	0	8	0	8	0	8	0	8
4	84,76	33,74	16,98	35,72	74,79	9,85	15,72	46,00
6	87,79	36,83	25,46	54,70	81,17	9,32	23,37	71,42
8	88,87	42,01	35,96	76,39	83,15	15,25	31,68	94,05
10	90,70	46,12	44,42	97,08	86,37	16,78	39,55	116,64
12	91,41	48,67	53,56	114,61	88,08	27,18	46,03	137,93

\*Na Tabela os índices 0 e 8 indicam o número de semanas de exposição. Cada semana de exposição à solução NFB equivale a 3 semanas de exposição ao efluente.

\*\*A rejeição real da glicose foi determinada considerando um coeficiente de difusão correspondente a  $0,67 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (WANG *et al.*, 1995)

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 20, houve uma redução da rejeição da glicose e um aumento no fluxo permeado ao final de 8 semanas, tanto para a membrana que foi imersa no efluente, quanto para aquela imersa na solução ácida. Assim como observado para os dados de permeabilidade hidráulica e rejeição ao sulfato de magnésio, o efeito foi mais pronunciado foi verificado para a membrana que foi imersa na solução ácida.

O efeito da exposição nos parâmetros do modelo de solução-difusão-imperfeição foi avaliado de acordo com a abordagem proposta no estudo de González *et al.* (2006). Nesse modelo, é reconhecido que podem existir pequenos defeitos (poros) na superfície da membrana, pelos quais pode ocorrer transporte. Assim, o modelo de solução-difusão-imperfeição consiste em uma modificação do modelo de solução-difusão que visa incluir a contribuição do fluxo pelos poros da membrana ao fluxo total.

A rejeição de um soluto  $i$  por esse modelo é dada pela Equação (54) (GONZALEZ *et al.*, 2006).

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{K_1}{L_p} \left( \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} \right) + \frac{K_2}{L_p} \left( \frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta \pi} \right) \quad (54)$$

Em que  $R$  é a rejeição real do soluto  $i$ ;  $\Delta \pi$  é o diferencial de pressão osmótica;  $L_p$  a permeabilidade hidráulica;  $K_1$  o coeficiente de permeabilidade do soluto;  $K_2$  é o coeficiente acoplado que descreve o fluxo pelos poros da membrana.

Para as soluções de glicose avaliadas, o diferencial de pressão osmótica foi considerado como próximo à pressão osmótica da alimentação, cujo valor determinado por meio da equação de Van't Hoff correspondeu a  $6,75 \times 10^{-5}$  bar. Uma vez que nos ensaios a pressão aplicada ( $\Delta P$ ) foi de no mínimo 4 bar, tem-se que  $\Delta P \gg \Delta \pi$ , de forma que a aproximação  $\Delta P - \Delta \pi \approx \Delta P$  é válida. Dessa maneira, a Equação (54) pode ser simplificada, resultando na Equação (55).

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{K_1}{L_p} \left( \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} \right) + \frac{K_2}{L_p} \quad (55)$$

Assim, considerando  $(1/R) - 1$  como variável dependente e  $1/(\Delta P - \Delta \pi)$  como variável independente, uma equação linear do tipo  $y = ax + b$  é obtida a partir da Equação (55). Dessa maneira, por meio da realização de uma regressão linear dos dados de  $(1/R) - 1$  em função de  $1/(\Delta P - \Delta \pi)$ , os coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  podem ser determinados.

**Tabela 21** - Parâmetros da equação do modelo de solução-difusão-imperfeição obtidos para MPF-34 anteriormente a imersão (semana 0) e após 8 semanas de imersão

Solução de imersão	Semana	$K_1 (10^{-6} \text{ m.s}^{-1})$	$K_2 (10^{-8} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$
NFA	0	0,40	4,35
NFA	8	13,03	153,94
NFB	0	1,01	3,57
NFB	8	104,06	771,35

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 21, houve um incremento na contribuição do fluxo pelos poros da membrana em função do tempo de exposição, evidenciado pelo aumento observado do valor do parâmetro  $K_2$ . Esse resultado sugeriu que a exposição das membranas ao efluente pode resultar em um aumento dos poros, o que implica em um aumento dos fluxos tanto do solvente quanto do soluto, o que resulta em uma redução da rejeição e no aumento da permeabilidade hidráulica.

Com o intuito de avaliar se a exposição das membranas acarretou um aumento do poro efetivo das mesmas, utilizou-se a abordagem proposta no estudo de Wang *et.al.* (1995). Nessa abordagem, a estimativa do raio dos poros foi realizada utilizando dados experimentais de rejeição de um soluto neutro (glicose) em função do fluxo permeado. Os resultados foram analisados utilizando os modelos de Spiegler-Kedem e SHP (*Steric Hindrance Pore*).

A equação do modelo de Spiegler-Kedem é dada pela equação (56) (SCHAEP *et al.*, 1998):

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \text{ com } F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P}J\right) \quad (56)$$

Em que R é a rejeição real do soluto i; J é fluxo permeado; P é a permeabilidade do soluto i;  $\sigma$  o coeficiente de reflexão.

Conforme evidenciado pela Equação (56), a rejeição de um dado soluto aumenta em função do aumento do fluxo permeado, atingido um valor limite que corresponde ao coeficiente de reflexão. Como a contribuição do fluxo difusivo do soluto pode ser negligenciada quando o fluxo de permeado se torna infinito, o coeficiente de reflexão é uma característica do transporte convectivo do soluto. Um coeficiente de reflexão equivalente a 1, indica que o transporte convectivo do soluto é totalmente impedido ou que não há transporte por convecção de nenhuma forma. O último cenário representa o caso ideal de membranas de osmose inversa em que não há poros disponíveis para fluxo convectivo. Já um coeficiente de reflexão inferior a 1 será obtido se o soluto for suficientemente pequeno para penetrar nos poros da membrana (SCHAEP *et al.*, 1998).

Para solutos neutros, cujo fluxo convectivo não é influenciado por efeitos eletrostáticos, a separação ocorre segundo o mecanismo de exclusão por tamanho. Dessa maneira, apenas a razão entre o raio do soluto ( $r_s$ ) e o raio do poro ( $r_p$ ) da membrana determina o coeficiente de reflexão, conforme evidenciado pela Equação (57), deduzida a partir do modelo SHP (SCHAEP *et al.*, 1998):

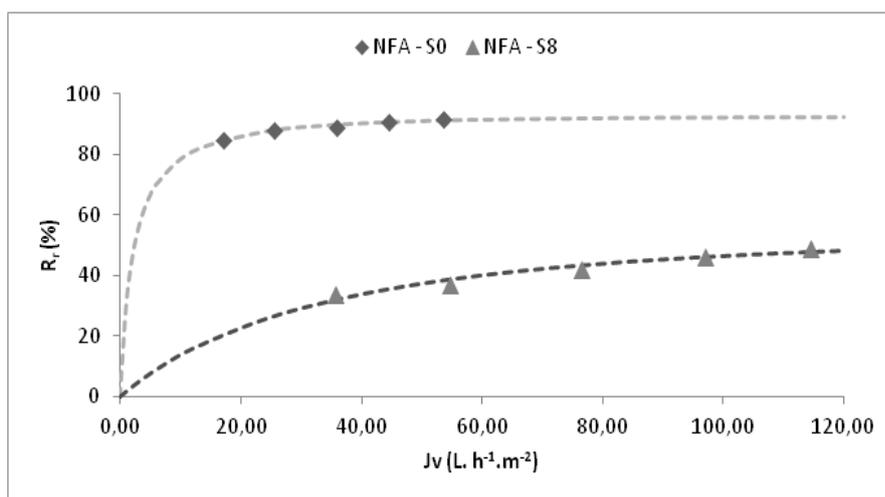
$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16r_s^2}{9r_p^2}\right) \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \left[2 - \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2\right] \quad (57)$$

Conforme pode ser observado pela Equação (57), o modelo SHP pode ser utilizado para estimar o raio do poro de uma dada membrana. Para tanto, deve-se determinar o coeficiente

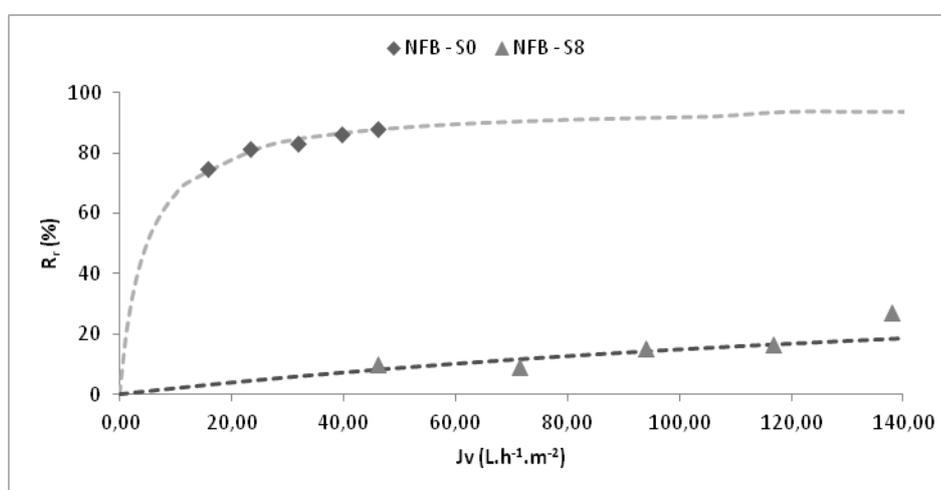
de reflexão de um dado soluto pela Equação (56) e, em seguida, calcular o raio do poro por meio da Equação (57).

Dessa forma, no presente estudo, os valores de  $\sigma$  e P foram determinados a partir do ajuste não linear da Equação (56) aos dados de rejeição real da glicose em função do fluxo permeado. No ajuste foi empregado o método dos mínimos quadrados e foi considerado o raio de Stokes do glicose, o qual corresponde a 0,365 nm. Na Figura 19, encontram-se apresentados os dados experimentais de rejeição real da glicose em função do fluxo permeado, bem como a curva obtida a partir do ajuste não linear (linhas tracejadas). Conforme pode ser observado uma boa correlação foi obtida.

Uma vez obtidos os parâmetros  $\sigma$  e P, determinou-se o raio do poro ( $r_p$ ) a partir da Equação (57). O tamanho do poro foi determinado para as membranas anteriormente ao processo de imersão e ao final de 8 semanas. Os valores obtidos de  $\sigma$ , P e  $r_p$  encontram-se dispostos na Tabela 22.



(a)



(b)

**Figura 19** - Dados experimentais de rejeição da glicose em função do fluxo permeado e a curva obtida a partir do ajuste não linear (linha tracejada) para a semana 0 (S0) e semana 8 (S8). Em (a) os resultados para a membrana imersa no efluente (solução NFA) e em (b) os resultados para a membrana imersa na solução ácida (solução NFB)

**Tabela 22** - Valores obtidos de coeficiente de reflexão ( $\sigma$ ), permeabilidade da glicose (P) e raio do poro ( $r_p$ ) em função do tempo de exposição às soluções NFA e NFB

Solução de Imersão	Semana	$\sigma$	P (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (nm)
NFA	0	0,92	2,13	0,42
NFA	8	0,52	30,40	0,61
NFB	0	0,93	4,43	0,41
NFB	8	0,36	167,80	0,74

Conforme pode ser verificado pelos dados apresentados na Tabela 22, houve uma redução dos valores dos coeficientes de reflexão após 8 semanas de exposição. Essa redução pode ser

relacionada ao aumento da contribuição do fluxo convectivo do soluto ocasionado pelo aumento dos poros da membrana, decorrente da degradação das mesmas.

A redução da seletividade ao sulfato de magnésio e aos metais níquel e cobalto também pode ser relacionada ao aumento dos poros da membrana (Tabela 18 e Tabela 19). Sabe-se que, para solutos carregados, a rejeição é dada tanto pelo mecanismo de exclusão por carga quanto pelo mecanismo de exclusão por tamanho (SCHAEP *et al.*, 1998). Assim como para solutos neutros, um aumento dos poros da membrana pode ocasionar uma redução da rejeição para uma espécie carregada. Conforme pode ser observado pela Equação (57), o coeficiente de reflexão de uma dada espécie depende da razão entre o seu raio ( $r_s$ ) e o raio do poro da membrana ( $r_p$ ). Dessa forma, quando a razão entre  $r_s$  e  $r_p$  se aproxima de 1, um coeficiente de reflexão de 100% é esperado, indicando uma elevada rejeição ao soluto.

Dentro desse contexto, conforme apresentado na Tabela 23, observou-se que, para a semana 0, a razão entre os raios hidratados das espécies magnésio, níquel e cobalto e o raio do poro das membranas foi próxima a 1, o que resultou em uma elevada rejeição desses solutos. No entanto, decorrente do aumento dos poros da membrana, a razão foi reduzida tanto para a membrana imersa no efluente quanto na solução ácida após 8 semanas. Esse fato acarretou uma redução dos coeficientes de reflexão para cada uma das espécies e, portanto, em uma redução dos coeficientes de rejeição. Cabe ressaltar que a redução da rejeição pode também estar relacionada a alterações na carga superficial das membranas, contudo o efeito do aumento do tamanho dos poros mostrou-se relevante para a redução.

**Tabela 23** - Efeito da exposição às soluções NFA e NBA na razão entre os raios hidratados dos metais magnésio, cobalto e níquel o raio do poro da membrana

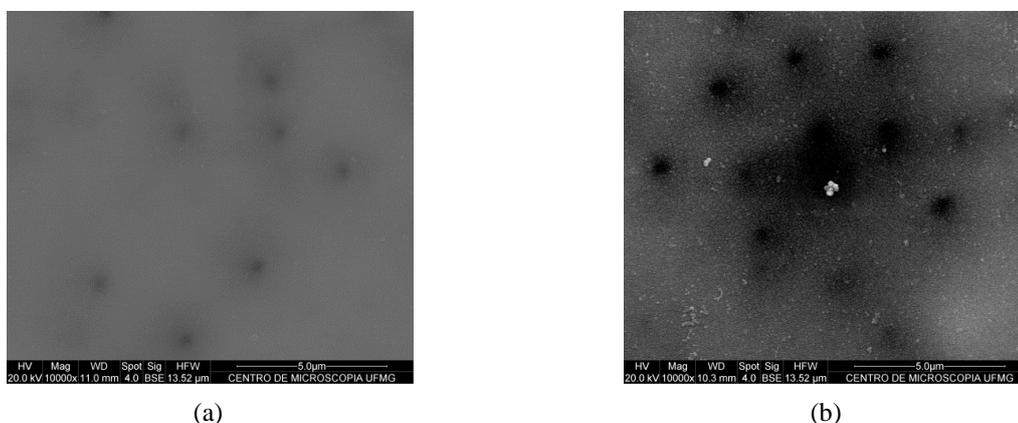
Solução de Imersão	Semana	$R_s/R_p$		
		Mg	Ni	Co
NFA	0	1,021	1,009	0,959
NFA	8	0,706	0,698	0,663
NFB	0	1,035	1,023	0,972
NFB	8	0,577	0,570	0,542

*\*Os raios hidratados dos solutos Mg, Co e Ni correspondem a 0,428, 0,423 e 0,402 nm respectivamente (NIGHTINGALE JR, 1959)*

Portanto, tanto os resultados obtidos pelos modelo de solução-difusão-imperfeição quanto os obtidos pelo modelo Spiegler- Kendem/SHP indicaram que houve um aumento do fluxo

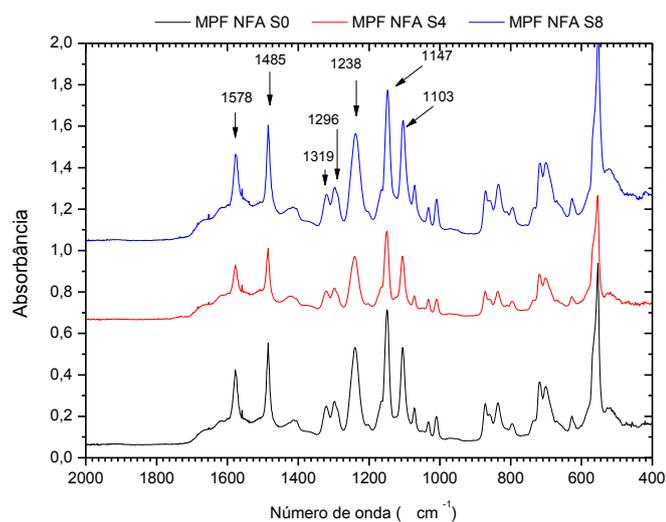
convectivo decorrente do aumento dos poros da membrana. Esse aumento foi ocasionado pela degradação decorrente da exposição ao efluente (solução NFA) e a solução ácida (solução NFB).

A degradação da camada seletiva da MPF-34 foi evidenciada pela análise da superfície da membrana por MEV. Na Figura 20 estão apresentadas as micrografias da superfície da membrana MPF-34 anteriormente à exposição ao efluente (solução NFA) e após 8 semanas de exposição. Conforme pode ser observado, anteriormente à imersão, a membrana apresentava uma superfície homogênea, enquanto que, após 8 semanas, o surgimento de áreas escuras evidenciou alterações em sua camada seletiva e o consequente aumento do tamanho dos poros.

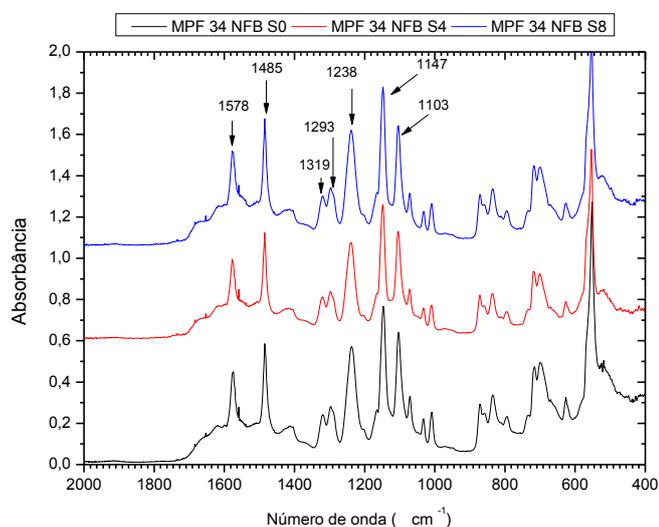


**Figura 20-** Micrografias de MEV da superfície da membrana MPF-34: (a) antes da exposição e (b) após 8 semanas de exposição ao efluente (solução NFA)

No intuito de verificar o efeito da exposição às soluções ácidas NFA e NFB na composição química da membrana MPF-34, as membranas foram analisadas por meio de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros obtidos encontram-se apresentados na Figura 21.



(a)



(b)

**Figura 21** - Espectros de infravermelho na região de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para a membrana MPF-34 em função do tempo de exposição. Em (a) resultados para a membrana exposta à solução NFA e em (b) resultados para a membrana exposta à solução NFB

Na espectrofotometria de infravermelho por reflexão total atenuada, as camadas seletiva e intermediária da membrana são analisadas, de forma que os espectros obtidos consistem em uma superposição dos espectros de cada uma das camadas. Dessa forma, a partir da análise dos espectros apresentados na Figura 21, foram identificadas bandas da camada polimérica intermediária da membrana, a qual consiste possivelmente em polisulfona (PSU) ou polietersulfona (PES) (Tabela 24).

Uma vez que a composição da camada seletiva da membrana MPF-34 é patenteada, a identificação das bandas do polímero dessa camada foge ao escopo do presente estudo.

Apesar da degradação observada da camada seletiva da membrana (Figura 20), ao se comparar os espectros obtidos, não foi possível detectar o surgimento ou desaparecimento de bandas em função do tempo de exposição das membranas, sugerindo a não ocorrência de alterações químicas na superfície da membrana.

**Tabela 24** - Principais bandas de polissulfona (PSU) e polietersulfona (PES) encontradas na membrana MPF-34 na região entre 2000 e 400  $\text{cm}^{-1}$

Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração	Intensidade	Ref.
PSU/PES	1583, 1485, 1103	Estiramento da ligação C=C em grupo aromático	Forte	
	1323, 1294	Estiramento assimétrico do grupo O=S=O	Médio	(TANG <i>et al.</i> , 2009;
	1238	Estiramento do grupo C-O-C	Forte	DIALLO <i>et al.</i> , 2013)
	1148	Estiramento simétrico do grupo O=S=O	Forte	

O efeito da exposição, na hidrofiliicidade da membrana MPF-34, foi avaliado pela determinação do ângulo de contato antes e após quatro e oito semanas de exposição. Conforme os dados apresentados na Tabela 25, a membrana MPF-34, anteriormente à exposição, apresentou caráter hidrofílico, evidenciado pelo seu ângulo de contato. O caráter hidrofílico da membrana MPF-34 também foi verificado por Gautam e Menkhaus (2014) (GAUTAM e MENKHAUS, 2014), os quais encontraram um ângulo de  $39^\circ$  para um fragmento virgem de membrana. A discrepância encontrada entre os ângulos determinados, pode ser atribuída a diferenças nas condições operacionais empregadas em cada um dos ensaios, tais como volume de gota, temperatura, umidade e tempo de medição (BAEK *et al.*, 2012).

Após 4 semanas de imersão no efluente (solução NFA), foi verificada uma pequena redução do ângulo de contato da membrana, o que indicou que para esse período a membrana foi pouco degradada (Tabela 25). Os resultados de rejeição ao sulfatos de níquel, cobalto e magnésio corroboram essa hipótese. Entretanto, após oito semanas de exposição, observou-se um aumento do ângulo de contato, o qual pode ser atribuído a degradação da camada seletiva e à exposição da camada suporte de maior caráter hidrofóbico.

Em relação à membrana exposta à solução ácida (solução NFB), foi observado um aumento do ângulo de contato após quatro semanas de imersão, o que indicou a exposição da camada

suporte de caráter hidrofóbico. Entretanto, ao se comparar os resultados obtidos da semana 4 com os da semana 8, foi observada uma redução do caráter hidrofóbico da membrana. Tendo em vista que, para um material hidrofóbico, a redução da rugosidade acarreta uma redução do ângulo de contato (SHAW e COSTELLO, 1993), uma hipótese para essa observação seria que, após a exposição da camada suporte, esta sofreu um polimento, o que acarretou a redução da rugosidade e, conseqüentemente, do ângulo de contato.

**Tabela 25** - Ângulos de contato determinados para a membrana MPF-34 anteriormente a imersão (semana 0) e após 4 e 8 semanas de imersão

Solução de Imersão	Ângulo de contato (°)		
	0	4	8
NFA	46	42	56
NFB	46	55	44

Os resultados obtidos para membrana MPF-34 indicaram a redução de sua seletividade ao final de 8 semanas de exposição, tanto para a membrana exposta ao efluente quanto para a exposta à solução ácida. Para a membrana exposta ao efluente, uma redução máxima de 33% nos coeficientes de rejeição dos metais cobalto e níquel foi observada. Dessa maneira, tendo em vista a rota de tratamento avaliada no Capítulo 3, seria obtido um ácido com um menor grau de pureza e uma parcela dos metais nobres seria perdida no permeado.

#### **4.3.2 Efeito da exposição ao efluente no desempenho e nas características da membrana TFC - HR**

Na Tabela 26, encontram-se apresentados os resultados de permeabilidade hidráulica, rejeição ao cloreto de sódio e rejeição ao ácido sulfúrico, determinados para a membrana TFC-HR em função do tempo de exposição às soluções acidificadas OIA e OIB.

**Tabela 26** - Permeabilidade hidráulica, rejeição ao cloreto de sódio e rejeição ao ácido sulfúrico, determinados para a membrana de osmose inversa TFC-HR em função do tempo de exposição às soluções acidificadas OIA e OIB\*

Solução de Imersão	Permeabilidade Hidráulica (L.h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )				
	0	2	4	6	8
OIA	0,92	0,95	1,07	1,03	1,22
OIB	0,98	0,87	1,15	1,36	1,21

Solução de Imersão	Rejeição real NaCl**				
	(%)				
	0	2	4	6	8
OIA	96,49	96,47	93,89	93,98	94,34
OIB	94,56	95,11	92,54	91,18	91,05

Solução de Imersão	Rejeição real H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ***				
	(%)				
	0	2	4	6	8
OIA	92,87	93,47	93,65	92,69	92,46
OIB	95,15	95,81	96,91	94,51	95,75

\*Na Tabela os índices 0, 2, 4, 6 e 8 indicam o número de semanas de exposição. Cada semana de exposição a solução OIB representam 3 semanas de exposição à solução OIA

\*\*A rejeição real do NaCl foi determinada considerando um coeficiente de difusão do sal correspondente a  $1,61 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LIDE, 2004)

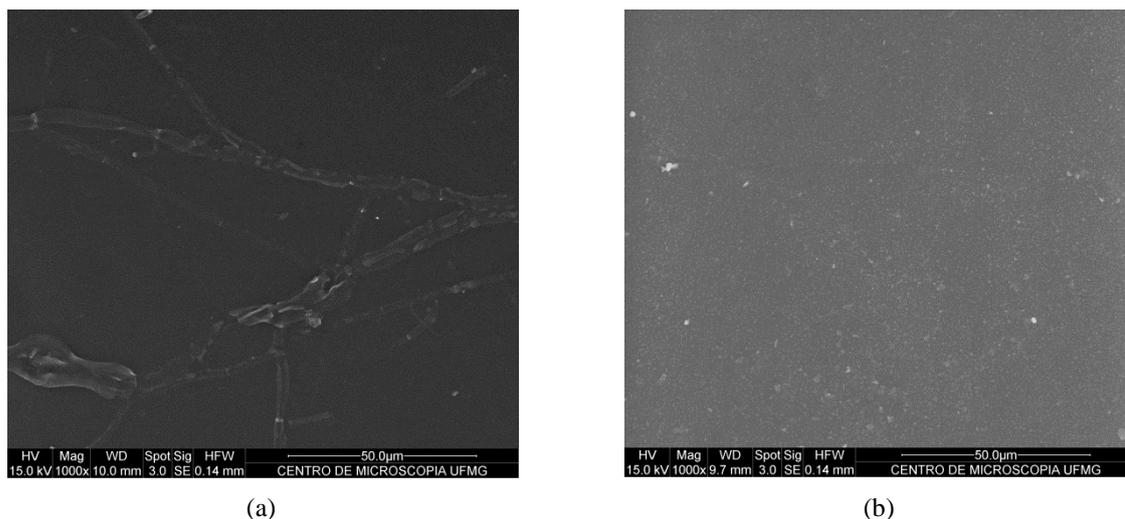
\*\*\*A rejeição real do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi determinada considerando um coeficiente de difusão do ácido correspondente a  $2,60 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (LIDE, 2004)

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 26, os valores de permeabilidade aumentaram em função do tempo de exposição, contudo esse aumento foi expressivamente menor do que aquele verificado para a membrana MPF-34. A título de comparação, ao final de oito semanas, um aumento de 196% da permeabilidade foi verificado para a membrana MPF-34 exposta ao efluente (solução NFA), enquanto um aumento de apenas 33% foi obtido para a membrana TFC-HR, exposta a solução que visa simular o concentrado da osmose inversa (solução OIA).

Em relação à rejeição ao cloreto de sódio, uma pequena redução foi verificada. Para a membrana exposta à solução OIA, uma redução de 2,31% foi observada, enquanto que, para a membrana exposta a solução OIB, uma redução de 3,71% foi verificada. Em relação à rejeição ao ácido sulfúrico, essa se manteve acima de 92% durante todo o período de exposição (Tabela 26). Os resultados encontrados sugeriram que, durante o período avaliado, a membrana TFC-HR exibiu uma boa resistência às condições ácidas a que foi submetida, de

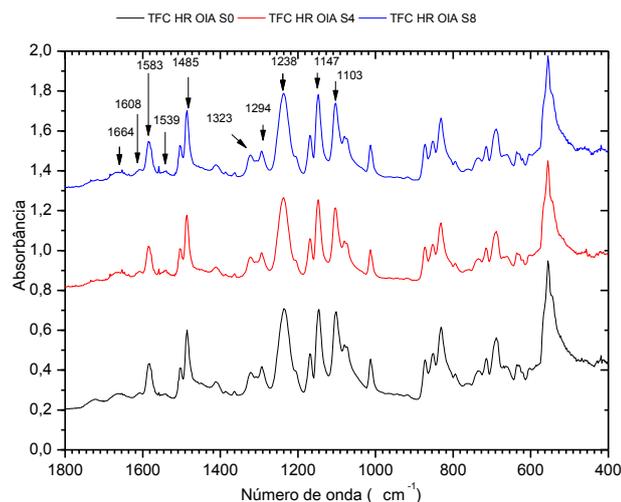
forma que uma pequena redução em sua seletividade foi verificada, a qual não inviabiliza o uso proposto para a membrana.

Na Figura 22, estão apresentadas as micrografias da superfície da membrana TFC-HR anteriormente a exposição à solução OIB e após 8 semanas de exposição. Conforme pode ser observado, não houve uma modificação expressiva da superfície após a exposição, o que corrobora os resultados obtidos nos testes de filtração.

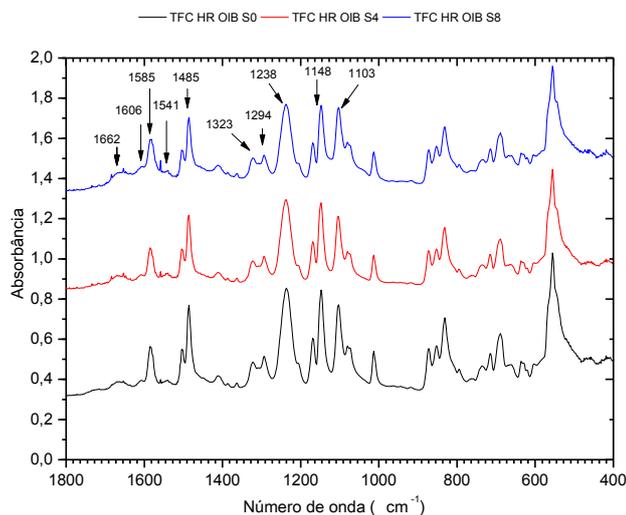


**Figura 22-** Micrografias de MEV da superfície da membrana TFC-HR; (a) antes da exposição e (b) após 8 semanas de exposição à solução OIB

O efeito da exposição às soluções ácidas OIA e OIB na composição química da membrana TFC-HR foi avaliado por meio de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Os espectros obtidos encontram-se apresentados na Figura 23.



(a)



(b)

**Figura 23** - Espectros de infravermelho na região de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para a membrana TFC-HR em função do tempo de exposição. Em (a) resultados para a membrana exposta à solução OIA e em (b) resultados para a membrana exposta à solução OIB

Conforme discutido no item anterior, no método por reflexão total atenuada, as camadas seletiva e intermediária da membrana são analisadas, de forma que os espectros obtidos consistem em uma superposição dos espectros de cada uma das camadas. Dessa forma, nos espectros obtidos para a membrana TFC-HR foram verificadas bandas da camada seletiva, cujo polímero base é poliamida, assim como do suporte, cujo polímero base é polissulfona. As principais bandas detectadas, características dos polímeros citados, encontram-se apresentadas Tabela 27.

**Tabela 27** - Principais bandas de poliamida (PA) e polissulfona (PSU) encontradas na membrana TFC-HR na região entre 1800 e 400  $\text{cm}^{-1}$

Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibração	Intensidade	Ref.
	1664	Banda Amida I: - estiramento da ligação C=O (principal contribuição); - estiramento da ligação C – N; - deformação da ligação C-C-N em amida secundária.	Fraca	
PA	1608	Amida Aromática: - deformação da ligação N-H; - estiramento da ligação C=C em anel aromático.	Fraca	(TANG <i>et al.</i> , 2009)
	1539	Banda Amida II: - Flexão da ligação N-H; - Estiramento da ligação N – C em um grupo amida.	Fraca	
	1583, 1485, 1103	Estiramento da ligação C=C em grupo aromático	Forte	
PSU	1323, 1294	Estiramento assimétrico do grupo O=S=O	Médio	(TANG <i>et al.</i> , 2009; DIALLO <i>et al.</i> , 2013)
	1238	Estiramento do grupo C-O-C	Forte	
	1148	Estiramento simétrico do grupo O=S=O	Forte	

O surgimento ou desaparecimento das bandas apresentadas na Tabela 27 não foi verificado ao longo do tempo de exposição para a membrana TFC-HR, conforme pode ser verificado pela comparação dos espectros apresentados na Figura 23. Dessa maneira, os resultados obtidos sugeriram que a hidrólise do polímero poliamida não ocorreu, ou se deu em pequena extensão, o que corrobora a estabilidade da membrana às condições empregadas neste estudo.

O efeito da exposição às soluções OIA e OIB na hidroflicidade da membrana TFC-HR foi verificado por meio da determinação do ângulo de contato da membrana virgem e após oito semanas de exposição. Conforme evidenciado pelos valores apresentados na Tabela 28, a membrana TFC-HR, anteriormente ao processo de imersão, apresentou elevada hidroflicidade. O caráter hidrofílico da membrana TFC – HR também foi verificado por Xu *et al.*(2006), os quais determinaram um ângulo de contato de 35° para um fragmento virgem de membrana.

Conforme pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 28, para ambas as membranas, após 4 semanas de imersão, foi observado um aumento da hidrofiliicidade, o qual pode ter sido ocasionado pela criação de mais grupos carregados na superfície da mesma, devido à reação do ácido com os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica da poliamida. Entretanto, após 8 semanas de exposição, foi observado uma redução da hidrofiliicidade. Uma vez que para um material de caráter hidrofílico, a redução da rugosidade acarreta um aumento do ângulo de contato (SHAW e COSTELLO, 1993), uma hipótese para redução da hidrofiliicidade seria que, o contato contínuo da membrana com as soluções ácidas acarretou o polimento da camada seletiva e, conseqüentemente, em um aumento do ângulo de contato.

**Tabela 28** – Ângulos de contato determinados para a membrana TFC – HR anteriormente a imersão (semana 0) e após 4 e 8 semanas de imersão

Solução de Imersão	Ângulo de contato (°)		
	0	4	8
<b>OIA</b>	36	22	51
<b>OIB</b>	36	19	52

Os resultados encontrados para a membrana TFC-HR indicaram que essa apresentou uma boa estabilidade às condições ácidas empregadas no estudo. Apesar dos bons resultados, faz-se necessária a avaliação do efeito da exposição das membranas ao concentrado real da etapa de osmose inversa e não apenas a uma solução simulada, com o intuito de verificar se, além do ácido, outros constituintes do concentrado poderiam acarretar uma significativa redução de sua seletividade.

#### **4.4 Conclusão**

Os resultados obtidos indicaram uma redução da seletividade da membrana de nanofiltração MPF-34 ao final de 8 semanas de exposição, tanto para a membrana exposta ao efluente quanto à solução ácida. Para a membrana exposta ao efluente, uma redução máxima de 33% nos coeficientes de rejeição dos metais cobalto e níquel foi observada. Dessa maneira, tendo em vista a rota de tratamento avaliada no Capítulo 3, seria obtido um ácido com um menor grau de pureza e uma parcela dos metais nobres seria perdida nesse permeado. Assim, para que o desempenho observado no Capítulo 3 fosse mantido por um maior tempo, outras membranas mais estáveis devem ser empregadas.

Já os resultados encontrados para a membrana TFC –HR indicaram que essa apresentou uma boa estabilidade às condições ácidas empregadas no estudo. Apesar dos bons resultados, faz-se necessária a avaliação do efeito da exposição das membranas ao concentrado real da etapa de osmose inversa, e não apenas a uma solução simulada, com o intuito de verificar se, além do ácido, outros constituintes do concentrado poderiam acarretar uma significativa redução de sua seletividade.

# Capítulo 5

---

## Considerações Finais

---

No presente estudo, o desempenho da membrana de nanofiltração MPF-34 e da membrana de osmose TFC-HR, ambas fornecidas pela Koch Membrane Systems, no tratamento de correntes ácidas contaminadas com metais, foi analisado.

Ao se avaliar o desempenho da nanofiltração na separação do ácido sulfúrico dos sulfatos de níquel e cobalto, utilizando soluções sintéticas, observou-se uma elevada permeação do ácido (~100%) e um elevado percentual de rejeição aos metais (<90%). Dessa maneira, para as condições avaliadas, a nanofiltração permitiu a purificação do ácido, além de possibilitar a geração de uma corrente enriquecida nos metais solubilizados. Em relação ao desempenho da osmose inversa, verificou-se que essa apresentou coeficientes de rejeição ao ácido sulfúrico superiores a 88%, para soluções sintéticas acima de pH 1. Para valores de pH inferiores a esse, pressões maiores do que a utilizada neste estudo deverão ser empregadas, de forma a reduzir o efeito do decaimento da pressão efetiva na seletividade ao ácido. Assim, os resultados obtidos para soluções sintéticas indicaram que os processos de nanofiltração e osmose inversa podem ser conjugados no tratamento de soluções ácidas contaminadas com metais, uma vez que permitem a purificação/concentração do ácido, além da geração de uma corrente enriquecida em metais.

Em relação ao desempenho da NF e OI no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão, observou-se que, para as condições operacionais utilizadas, a taxa de recuperação máxima para a nanofiltração correspondeu a 28%. Já para a osmose inversa, não foi atingida a máxima taxa de recuperação, de forma que o decaimento do fluxo observado esteve relacionado ao decaimento da pressão efetiva aplicada. Dessa maneira, essa foi considerada como de no mínimo 50%, valor correspondente à taxa máxima aferida.

Ainda em relação ao desempenho da conjugação dos processos de NF e OI, uma elevada permeação do ácido foi observada na etapa de NF, correspondente a 82%. Além disso, observou-se uma expressiva redução do teor de contaminantes por grama de ácido em relação ao efluente bruto, redução essa correspondente a 77%. Em relação a etapa de OI, observou-se um aumento de 99% na concentração de ácido no concentrado em relação à alimentação dessa etapa, considerando uma taxa de recuperação de 50%. A corrente ácida recuperada na rota proposta pode ser reutilizada no próprio processo de beneficiamento do minério. Já o permeado da etapa de OI pode ser utilizado como água de reúso industrial, uma vez que apresentou baixa condutividade, reduzido teor de sólidos totais e contaminantes.

Ao se considerar as taxas de recuperação que poderiam ser empregadas nas etapas de MF e NF durante o tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão, e considerando a possibilidade do reúso do permeado da NF nas condições obtidas, a neutralização dos concentrados das etapas de MF e NF acarretaria uma redução de 20% da demanda de cal atual da indústria mineradora.

Tendo em vista os resultados obtidos, a associação dos processos de nanofiltração e osmose inversa mostrou-se promissora no tratamento de efluentes ácidos contaminados com metais, especificamente, do proveniente do processo de oxidação sob pressão. Isto porque possibilitou: a recuperação de uma corrente purificada de ácido, a qual poderá ser reaproveitada na própria planta de beneficiamento; a produção de uma corrente enriquecida em metais, que poderá ser encaminhada para uma etapa posterior de recuperação; a geração de água de reúso industrial; e a significativa redução da demanda de cal para neutralização quando comparada a demanda atual da indústria mineradora.

Em relação à estabilidade da membrana, diante da exposição ao efluente, para a membrana de nanofiltração avaliada, ao final de oito semanas de exposição ao efluente real da etapa do processo de oxidação sob pressão, observou-se uma redução de 33% nos coeficientes de rejeição dos metais cobalto e níquel. Dessa maneira, tendo em vista a rota de tratamento proposta, a redução da seletividade da membrana de nanofiltração acarretaria a obtenção de um ácido com um menor grau de pureza, além da perda de uma parcela dos metais nobres no permeado.

Já os resultados encontrados para a membrana de osmose inversa indicaram que essa apresentou uma boa estabilidade para as condições ácidas empregadas no estudo. Apesar dos bons resultados, faz-se necessária a avaliação do efeito da exposição das membranas ao concentrado real da etapa de osmose inversa, e não apenas a soluções simuladas, com o intuito de verificar se, além do ácido, outros constituintes do concentrado poderiam acarretar em uma significativa redução de sua seletividade.

Dessa maneira, apesar do excelente desempenho da rota proposta, a membrana de nanofiltração avaliada apresentou um significativa redução de sua seletividade ao final de oito semanas de exposição ao efluente, não sendo adequada para essa aplicação. Assim, para o emprego da rota de tratamento proposta para o efluente de oxidação sob pressão, uma membrana de maior estabilidade deverá ser utilizada. Os resultados obtidos no presente

estudo ressaltaram a importância da avaliação tanto do desempenho quanto da estabilidade das membranas em uma dada aplicação.

## Capítulo 6

---

### Sugestões para trabalhos futuros

---

Como sugestões para trabalhos futuros, citam-se:

- A avaliação do desempenho de outras membranas de nanofiltração e osmose inversa na separação de cátions metálicos de ácido sulfúrico e na concentração do ácido purificado;
- A avaliação da influência dos parâmetros pressão, temperatura e concentração dos metais no desempenho da nanofiltração e da osmose inversa;
- A determinação da curva de potencial zeta e do ponto isoelétrico das membranas utilizadas no estudo;
- A avaliação do desempenho da osmose inversa no tratamento do efluente do processo de oxidação sob pressão utilizando uma pressão superior a 10 bar, a fim de verificar até qual grau o ácido sulfúrico recuperado poderá ser concentrado;
- O estudo da recuperação dos metais níquel e cobalto a partir dos concentrados obtidos nas etapas de microfiltração e nanofiltração durante o tratamento do efluente de oxidação sob pressão;
- A busca por membranas de nanofiltração mais resistentes ao efluente de oxidação sob pressão;
- A avaliação da estabilidade da membrana TFC-HR quando exposta ao concentrado real obtido na etapa de osmose inversa e não apenas a soluções simuladas;

## Capítulo 7

---

### Referências bibliográficas

---

AHMAD, A. L.; OOI, B. S. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 257-263, 2010.

AHSAN, L.; JAHAN, M. S.; NI, Y. Recovering/concentrating of hemicellulosic sugars and acetic acid by nanofiltration and reverse osmosis from prehydrolysis liquor of kraft based hardwood dissolving pulp process. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 111-115, 2014.

ANDRADE, L. H. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reúso**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

ANDRADE, L. H.; MENDES, F. D. D. S.; ESPINDOLA, J. C. A.; AMARAL, M. C. S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 126, p. 21-29, 2014.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

BAEK, Y.; KANG, J.; THEATO, P.; YOON, J. Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. **Desalination**, v. 303, p. 23-28, 2012. ISSN 0011-9164.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**, 2. Ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.

BELLONA, C.; DREWES, J. E.; XU, P.; AMY, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - literature review. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2795-2809, 2004.

CHEN, Q.; YANG, Y.; ZHOU, M.; LIU, M.; YU, S.; GAO, C. Comparative study on the treatment of raw and biologically treated textile effluents through submerged nanofiltration. **Journal of hazardous materials**, v. 284, p. 121-129, 2015.

CHILDRESS, A. E.; ELIMELECH, M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. **Environmental science & technology**, v. 34, n. 17, p. 3710-3716, 2000.

CORTI, C. W.; HOLLIDAY, R. J. Commercial aspects of gold applications: From materials science to chemical science. **Gold Bulletin**, v. 37, n. 1-2, p. 20-26, 2004.

DALWANI, M.; BENES, N. E.; BARGEMAN, G.; STAMATIALIS, D.; WESSLING, M. Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 372, p. 228-238, 2011.

DE MUNARI, A.; SEMIAO, A. J. C.; ANTIZAR-LADISLAO, B. Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter–pesticide complexation and solute–membrane interactions. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3484-3496, 2013.

DE, S.; BHATTACHARYA, P. Prediction of mass-transfer coefficient with suction in the applications of reverse osmosis and ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 128, n. 2, p. 119-131, 1997.

DIALLO, H.; RABILLER-BAUDRY, M.; KHALESS, K.; CHAUFER, B. On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid. **Journal of Membrane Science**, v. 427, n. 1, p. 37-47, 2013.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Ouro: sumário mineral 2014**. Disponível em [http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/ouro-sumario-mineral-2014/@@download/file/OURO\\_2013.pdf](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/ouro-sumario-mineral-2014/@@download/file/OURO_2013.pdf) . Acesso em 22 de Abril 2015

ERIKSSON, P. K.; LIEN, L.A.; GREEN, D. H. **Membrane Technology for Treatment of Wastes Containing Dissolved Metals**. In: Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, 1996, p. 649-658 *apud* SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, 2005.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GAUTAM, A.; MENKHAUS, T. J. Performance evaluation and fouling analysis for reverse osmosis and nanofiltration membranes during processing of lignocellulosic biomass hydrolysate. **Journal of Membrane Science**, v. 451, n. 1, p. 252-265, 2014.

GENIK-SAS-BEREZOWSKY, R. M.; WEIR, D. R. **Recovery of gold from refractory auriferous iron-containing sulphidic ore**. U.S. Patent n. 4.571.264, 1986.

GONDER, Z. B.; ARAYICI, S.; BARLAS, H. Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 3, p. 292-302, 2011.

GONZALEZ, M.; SAUCEDO, I.; NAVARRO, R.; PRADANOS, P.; PALACIO, L.; MARTINEZ, F.; MARTIN, A.; HERNANDEZ, A. Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the structure and permeation of a nanofiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1, p. 177-185, 2006.

GONZALEZ, M. P.; NAVARRO, R.; SAUCEDO, I.; AVILA, M.; REVILLA, J.; BOUCHARD, C. Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**, v. 147, n. 1-3, p. 315-320, 10 2002.

GRANATO, M. Metalurgia extrativa do ouro. Ministério de Minas e Energia. Centro de Tecnologia Mineral-CETEM. Brasília. **Série Tecnologia Mineral**, n. 37, 1986.

GUASTALLI, A. R.; LABANDA, J.; LLORENS, J. Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration. **Desalination**, v. 243, n. 1-3, p. 218-228, 2009.

GUDYANGA, F. P.; MAHLANGU, T.; ROMAN, R. J.; MUNGOSHI, J.; MBEVE, K. An acidic pressure oxidation pre-treatment of refractory gold concentrates from the Kwekwe Roasting Plant, Zimbabwe. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 8, p. 863-875, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements. **Separation and Purification Technology**, v. 15, n. 1, p. 19-30, 1999.

JAKOBS, D.; BAUMGARTEN, G. Nanofiltration of nitric acidic solutions from Picture Tube production. **Desalination**, v. 145, n. 1-3, p. 65-68, 2002.

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

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2004.

LOTTERMOSER, B. **Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts**. Springer Science & Business Media, 2010.

LU, P.; ZHU, C. Arsenic Eh - pH diagrams at 25°C and 1 bar. **Environmental Earth Sciences**, v. 62, n. 8, p. 1673-1683, 2011.

MANIS, A.; SOLDENHOFF, K.; JUSUF, E.; LUCIEN, F. **Separation of copper from sulfuric acid by nanofiltration**. In: Fifth International Membrane Science & Technology Conference, 2003.

MARTINEZ, M. B.; VAN DER BRUGGEN, B.; NEGRIN, Z. R.; ALCONERO, P. L. Separation of a high-value pharmaceutical compound from waste ethanol by nanofiltration. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1635-1641, 2012.

MATTARAJ, S.; JARUSUTTHIRAK, C.; JIRARATANANON, R. A combined osmotic pressure and cake filtration model for crossflow nanofiltration of natural organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 2, p. 475-483, 2008.

MINNIKANTI, V.; DASGUPTA, S.; DE, S. Prediction of mass transfer coefficient with suction for turbulent flow in cross flow ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 157, n. 2, p. 227-239, 1999.

MOHAMMAD, A.; TEOW, Y.; ANG, W.; CHUNG, Y.; OATLEY-RADCLIFFE, D.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226-254, 2015.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Springer Science & Business Media, 1996.

NIEWERSCH, C.; MEIER, K.; WINTGENS, T.; MELIN, T. Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1021-1024, 2010.

NIGHTINGALE JR, E. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381-1387, 1959.

NYSTROM, M.; TANNINEN, J.; MANTTARI, M. Separation of metal sulfates and nitrates from their acids using nanofiltration. **Membrane Technology**, v. 2000, n. 117, p. 5-9, 2000.

PLATT, S.; NYSTROM, M.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G. Stability of NF membranes under extreme acidic conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 239, n. 1, p. 91-103, 2004.

PORTO, C. G.; PALERMO, N.; PIRES, F. R. M. Panorama da exploração e produção de ouro no Brasil. **Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Rio de Janeiro: CETEM**, p. 1-23, 2002.

GENIK-SAS-BEREZOWSKY, R. M.; WEIR, D. R. **Recovery of gold from refractory auriferous iron-containing sulphidic ore**. U.S. Patent n. 4.571.264, 1986.

QINYING, Z.; CHUN-E, Y.; SHIQI, F. **Recovery device for metals in electroplating wastewater**. C.N. Patent 203.112.630U, 2013.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, v. 42, n. 14, p. 3601-3610, 2008.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. McGraw-Hill New York, 2003.

SCHAEP, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; WILMS, D. Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 14, n. 1, p. 155-162, 1998.

SCHAEP, J.; VANDECASTEELE, C. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 188, n. 1, p. 129-136, Jun 30 2001.

SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, 2005.

SHAW, D. J.; COSTELLO, B. **Introduction to colloid and surface chemistry**. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.

SOARES, P. S. M.; BORMA, L. D. S. Drenagem ácida e gestão de resíduos sólidos de mineração. . **Extração de Ouro-Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro, RJ., p. 253-276, 2002.

SOMMER, J; TRIEBERT, J; SALOMON, D.; SEYRICH, A; Rebstock, O. **Method for treating metal-containing mineral acids**, DE Patent 19.829.592, 1999 *apud* SCHÄFER, A.

- I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, New York, 2005.
- SOLDENHOFF, K.; MCCULLOCH, J.; MANIS, A.; MACINTOSH, P. Nanofiltration in metal and acid recovery. In: **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, New York, 2005. p.459-477.
- SPIEGLER, K.; KEDEM, O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. **Desalination**, v. 1, n. 4, p. 311-326, 1966.
- TANG, C. Y.; KWON, Y.-N.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**, v.242, n. 1, p. 149-167, 2009.
- TANNINEN, J.; MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M. Effect of electrolyte strength on acid separation with NF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 294, n. 1, p. 207-212, 2007.
- TANNINEN, J.; NYSTRÖM, M. Separation of ions in acidic conditions using NF. **Desalination**, v. 147, n. 1-3, p. 295-299, Sep 10 2002.
- TANNINEN, J.; PLATT, S.; WEIS, A.; NYSTRÖM, M. Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1, p. 11-18, 2004.
- THOMAS, K. G.; PIETERSE, H. J.; BREWER, R. E.; FRASER, K. S. **Process for recovery of gold from refractory ores**. U.S. Patent n. 5.071.477, 10 dez. 1991.
- VAN DER MERWE, I. Application of nanofiltration in metal recovery. **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy(South Africa)**, v. 98, n. 7, p. 339-341, 1998.
- VANKELECOM, I. F. J.; DE SMET, K.; GEVERS, L. E. M.; JACOBS, P. A. Nanofiltration membrane materials and preparation. In: (Ed.). **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, New York, 2005. p.33-65.
- VERGILI, I. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, v. 127, p. 177-187, 2013.
- WANG, J.; DLAMINI, D. S.; MISHRA, A. K.; PENDERGAST, M. T. M.; WONG, M. C. Y.; MAMBA, B. B.; FREGER, V.; VERLIEFDE, A. R. D.; HOEK, E. M. V. A critical review of transport through osmotic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 516-537, 2014.
- WANG, X.-L.; TSURU, T.; TOGOH, M.; NAKAO, S.-I.; KIMURA, S. Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 28, n. 2, p. 186-192, 1995.

XU, P.; DREWES, J. E.; KIM, T.-U.; BELLONA, C.; AMY, G. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1, p. 165-175, 2006.