

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA ASSOCIADO À COMPLEXAÇÃO COM EDTA NA REMOÇÃO DE NI<sup>2+</sup> E CU<sup>2+</sup> DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**  
*USE OF REVERSE OSMOSIS PROCESS ASSOCIATED WITH EDTA COMPLEXATION IN REMOVING NI<sup>2+</sup> AND CU<sup>2+</sup> FROM WASTEWATER*

Jéssica Rodrigues Pires da Silva<sup>a</sup>; Deborah Lampaça Vieira Radoman<sup>a</sup>; Julia Paula Alves da Silva<sup>a</sup>; Claudio Manoel Guimarães Costa<sup>a</sup>; Fábio Merçon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) - Rio de Janeiro, RJ, Brasil - Programa de Pós-Graduação em Química

**Resumo**

No presente trabalho, avaliou-se o emprego do processo de osmose inversa na remoção de íons Ni<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> de efluentes sintéticos que consistiram de soluções aquosas de sais destes íons. Diante da capacidade desses íons formarem complexos com EDTA, avaliou-se a eficiência de uma etapa prévia de complexação do íon metálico. O sistema experimental consistiu de um reator com membrana plana comercial de poliamida e fluxo transversal. Estudos empregando soluções com apenas um dos íons e também com mistura desses, em diferentes faixas de concentração, indicaram rejeições em torno de 99%. O emprego do agente complexante não afetou de forma significativa a remoção do íon metálico, mas contribuiu para a manutenção do fluxo permeado mediante a redução da formação de incrustações ao longo do tempo de operação. Estudos realizados sob diferentes pressões demonstraram que a elevação desta variável exerce um efeito sobre o aumento da rejeição e do fluxo permeado.

**Palavras-Chave:** osmose inversa; água residuária; metal tóxico; cobre; níquel.

**Abstract**

*In this study it was evaluated the use of reverse osmosis in removing Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions from synthetic effluent that consisted of aqueous solutions of salts of these ions. Due the ability of these ions form complexes with EDTA, it was evaluated the effectiveness of a previous stage of ion complexation. The experimental system consisted of a flat membrane reactor with commercial polyamide and cross flow. Studies using solutions with only one of the ions as well as mixture of them, in different concentration ranges, indicated rejections around 99%. The use of the complexing agent does not significantly affect the removal of the metal ion, but helped to maintain the permeate flux through the reduction of fouling along operation. Studies conducted under various pressures have shown that this increase of this variable has an effect on the increase of the permeate flux and rejection.*

**Keywords:** reverse osmosis; wastewater; toxic metal; copper; nickel.

**1. INTRODUÇÃO**

A poluição dos corpos d'água é um problema crônico para a sociedade e que vem sendo progressivamente agravado pelo crescimento urbano, agrícola e industrial. Se, por um lado, há uma demanda crescente por água, por outro o aumento da carga poluidora descartada em rios, lagos e mares reduz sua qualidade, muitas vezes tornando-os

indisponíveis aos usos mais nobres, reduzindo assim a oferta de água.

Como formas de minimizar os efeitos da poluição, as legislações ambientais das diversas nações têm se tornado cada vez mais restritivas no tocante ao lançamento de despejos. Dentre os principais contaminantes associados à poluição das águas naturais, os metais tóxicos assumiram uma posição particular em relação aos seus impactos no meio ambiente. Todos os metais, em maior ou menor grau, solubilizam-se em água, podendo afetar os ecossistemas



aquáticos de duas formas básicas: o metal pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. Assim, mesmo em baixas concentrações, um despejo com metais pesados pode ser tornar perigoso (Braga *et al.*, 2002). Existem evidências de que muitos destes metais são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos. Metais tóxicos encontram-se presentes em efluentes de diferentes tipos de indústrias, como mineradoras, galvanoplastia, eletroplastia, curtumes e manufaturas de produtos eletrônicos (Molinari *et al.*, 2008).

Devido ao fato dos metais não serem biodegradáveis, os processos tradicionais de tratamento biológico de águas residuárias (lodos ativados) não são eficientes na remoção destes contaminantes, o que demanda investimentos no desenvolvimento de processos físico-químicos, sendo os mais comuns: precipitação química, coagulação-floculação, flotação, troca iônica, processos eletroquímicos e processos com membranas.

Neste contexto, o emprego de processos de separação com membranas vem demonstrando resultados extremamente satisfatórios na remoção de contaminantes de efluentes industriais, de forma a atender aos limites de descarte de efluentes impostos pela legislação ambiental e proporcionar o reuso de água.

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes em solução, possibilitando a separação dos componentes em função de suas características físicas e químicas.

Em geral, os processos de separação por membrana apresentam como principais vantagens o uso de sistemas compactos e de fácil ampliação de escala, a alta qualidade do produto final (permeado), a ausência de aditivos químicos, a operação em baixas temperaturas, a demanda de baixa energia e pressão e a possibilidade de combinação com outros processos de separação.

Atualmente, membranas são utilizadas em diversas aplicações industriais, tais como dessalinização de águas salobras, recuperação de águas residuais, produção de alimentos e bebidas, controle de poluição do ar, tratamento de resíduos industriais perigosos, hemodiálise, separação de micro-organismos, entre outras.

O rápido desenvolvimento dos processos com membranas nas últimas décadas deve-se à necessidade de novos processos de separação cujos aspectos econômicos associados à eficiência de separação sejam considerados em substituição aos processos tradicionais. Em vista dos diferentes tipos de membranas comerciais disponíveis

atualmente na escolha da membrana ideal para um determinado processo, diversos fatores devem ser levados em conta, tais quais alto fluxo de permeado, alta seletividade, estabilidade mecânica, resistência a incrustações e baixo custo devem ser avaliados.

Uma diferenciação básica entre as membranas está em sua morfologia, a partir da qual se tem dois tipos de membranas: porosas (nas quais a separação é função do tamanho das partículas) e densas (nas quais a separação é função das propriedades do material formador da membrana). Outra diferenciação está na força-motriz aplicada. Assim, alguns processos com membranas têm como força-motriz um gradiente de pressão (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), enquanto outros apresentam um gradiente de concentração (diálise) ou de potencial elétrico (eletrodialise).

Os processos com gradiente de pressão são diferenciados em função das dimensões dos componentes que se desejam separar da fase aquosa. Em virtude das reduzidas dimensões dos íons metálicos em solução, no presente estudo empregou-se membranas poliméricas de osmose inversa. Essas membranas apresentam superfície densa (sem poros) e o transporte dos componentes ocorre através da matriz polimérica formadora da membrana. Esse processo tem como força-motriz um gradiente de pressão. Por empregar membranas densas, a osmose inversa é o que demanda as maiores pressões de operação. Entretanto, a evolução das membranas comerciais tem proporcionado a produção de membranas que operam em pressões cada vez mais baixas, dando origem à série de membranas de osmose inversa de baixa pressão.

Durante o processo de osmose inversa com soluções aquosa, a pressão aplicada deve ser maior do que a pressão osmótica da solução, de forma que água permeie entre as cadeias poliméricas que formam a matriz da membrana por um mecanismo de sorção-difusão. Embora o soluto possa também difundir-se através da membrana semipermeável, sua taxa de transferência de massa é muito baixa, comparada com a água. Conseqüentemente, a água que passa através da membrana, o chamado permeado, fica com pouca quantidade de soluto, enquanto a água de rejeito fica mais concentrada.

O transporte de um componente através de uma membrana densa é controlado pela difusão por não haver caminhos existentes para fluxo pelos poros. Este mecanismo ocorre em três etapas: absorção (sorção) do componente na superfície da membrana, difusão através da membrana e desorção do permeado da superfície da membrana. Uma vez que um componente é absorvido na superfície da membrana, seu gradiente de concentração através



da membrana faz com ele difunda para o lado oposto da membrana, onde sua concentração é menor. O componente então sofre dessorção na outra face da membrana, passando a compor o volume do permeado.

A operação do sistema de filtração por membranas pode ser realizada basicamente por dois métodos: com fluxo perpendicular à membrana (convencional ou *dead-end*) ou com fluxo tangencial à membrana (em paralelo). No modo com fluxo perpendicular, ocorre um maior acúmulo de componentes da fase de alimentação na superfície da membrana. No modo com fluxo tangencial, a alimentação flui paralelamente à superfície da membrana, com permeação de uma pequena fração desta fase. Com o fluxo tangencial à superfície da membrana, valores mais elevados de fluxo do permeado são atingidos devido a uma contínua remoção do material retido na membrana, não permitindo que haja deposição de material sobre a membrana. Com base nestes fatos, no presente trabalho empregou-se um sistema com fluxo tangencial.

Tendo em vista que o tamanho do contaminante é um dos principais fatores de exclusão nos processos

com membranas, buscou-se avaliar o uso de um agente complexante do metal em uma etapa anterior à osmose inversa. O agente complexante escolhido foi o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), que é um ligante hexadentado no qual seis átomos doadores estão envolvidos nas ligações com o cátion metálico bivalente, são quatro grupos carboxílicos e dois aminos, cada um dos grupos amino com um par de elétrons desemparelhados, conforme apresentado na Figura 1.

No presente trabalho, avaliou-se o emprego da osmose inversa associada à complexação para a remoção de íons  $Ni^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  de fase aquosa. Essa escolha justifica-se pela elevada toxicidade desses íons associado ao seu uso em diferentes processos industriais. Ambos os íons são hexacoordenados com 6 ligantes ligados ao metal em uma geometria octaédrica, que é a forma mais comum de arranjo, e em fase aquosa encontram-se como íons complexos  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  e  $Cu(H_2O)_6^{2+}$ . No Brasil, o Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental responsável pela regulamentação dos limites aceitáveis de contaminantes em efluentes, coloca como limites máximos permitidos de níquel 2,0mg/L e cobre 1,0mg/L (Conama, 2005).

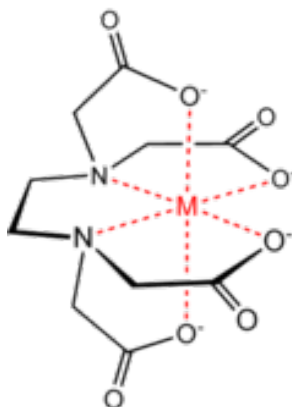


Figura 1. Complexo formado entre um metal (M) e o EDTA

Fonte: <http://openwetware.org/wiki/EDTA> acesso em 7 de junho de 2014

Os complexos formados pelo EDTA com estes íons apresentam grande estabilidade, sendo suas constantes de formação iguais a  $5 \times 10^{18}$  para o  $Cu^{2+}$  e  $4,2 \times 10^{18}$  para o  $Ni^{2+}$  (Skoog *et al.*, 2005) Os complexos quelantes formados apresentam dimensões superiores aos respectivos íons, aumentando assim a eficiência da retenção na membrana.

No presente trabalho, optou-se pelo estudo de soluções com baixas concentrações de metais, na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  mol/L. Apesar de existirem outros métodos para a remoção de íons metálicos de águas residuárias, a maioria demonstra maior eficiência em concentrações mais elevadas, como precipitação química e adsorção. Entretanto, processos adequados em altas concentrações são frequentemente ineficazes ou de custo proibitivo quando aplicado em

efluentes com baixas concentrações. Nesse sentido, o presente estudo se faz importante, pois se buscou investigar um processo que permita a remoção de íons metálicos em baixa concentração, com o intuito de se obter uma corrente aquosa tratada que se adéque aos limites estabelecidos pela legislação.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os efluentes sintéticos testados consistiram de soluções aquosas de  $Ni(NO_3)_2$  e  $Cu(NO_3)_2$ . Estes sais apresentaram grau de pureza superior a 99% (P.A.) e foram produzidos por Vetec. O agente complexante foi o EDTA, comercializado como sal dissódico por Vetec. A



membrana comercial utilizada é do tipo composta, formada por poliamida aromática X20, modelo 4040-X201-TSA e produzida por Trisep Corporation.

Os equipamentos empregados foram: balança analítica eletrônica (Marca Mettler Toledo modelo AL204) e espectrofotômetro de absorção atômica (marca: Varian; modelo: Spectr AA 220).

O sistema de membranas utilizado foi fabricado por PAM Membranas Seletivas Ltda. e apresenta um módulo de filtração tangencial para membrana plana com área efetiva de permeação de 77,2 cm<sup>2</sup>. O sistema contém ainda um tanque de alimentação (capacidade de 5 L), rotâmetro, manômetro, termômetro, indicador de vazão de permeado e bomba centrífuga acoplada a um retificador de corrente, conforme esquematizado na Figura 2.

Durante a operação, a velocidade de rotação da bomba é ajustada pelo retificador de corrente. Com o auxílio de

uma válvula contrapressão, faz-se a regulagem de pressão no sistema. A partir do controle do retificador de corrente e da válvula de contrapressão, é possível regular a vazão de alimentação e a pressão de operação. A temperatura do sistema era controlada através de circulação de água e durante a operação. Assim há um resfriamento com fluxo de água em uma serpentina de inox no tanque de alimentação, evitando assim que oscilações de temperatura interfiram no processo de separação.

A solução é bombeada tangencialmente à membrana, com formação de duas correntes: concentrado e permeado. Em função da pressão aplicada, a corrente que permeia através da membrana é denominada permeado, enquanto que a parcela que não permeia continua em fluxo tangencial sendo denominada concentrado. O sistema foi operado em batelada, com a recirculação da corrente de concentrado para o tanque de alimentação.

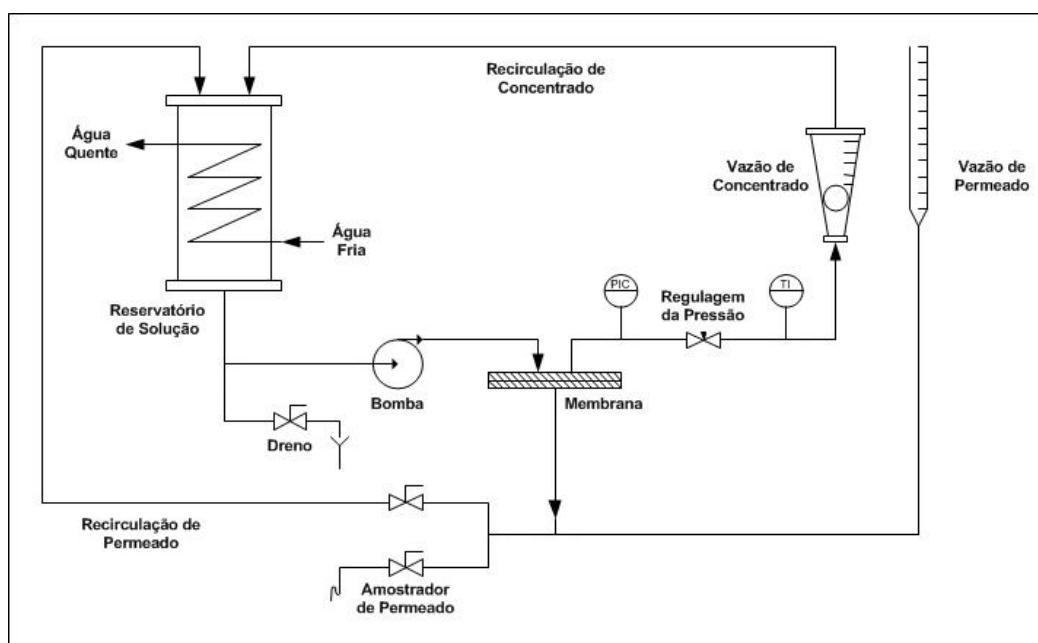


Figura 2. Fluxograma do sistema de nanofiltração.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Os experimentos foram realizados mantendo-se a vazão de alimentação constante de 1 L/min e pressão de operação igual a 5 bar. Cada experimento teve duração de 2 horas, com retirada de amostra do permeado e medida de vazão de permeado a cada 30 min. Em consequência, os resultados apresentados correspondem à média das quatro amostras de permeado coletadas.

Nos ensaios de complexação, a solução contendo os sais metálicos dissolvidos foi misturada com uma solução de EDTA em razão equimolar. Após a mistura, a solução

resultante era encaminhada para o sistema de nanofiltração. O mesmo procedimento foi empregado para a mistura de sais em ausência de EDTA.

A determinação das concentrações de metais nas correntes de alimentação e permeado foi feita pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

A forma de avaliação do efeito do desempenho da membrana foi realizada através do cálculo da rejeição do metal, segundo a equação (1).



$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Em que,

R: rejeição percentual do soluto [%]

$C_a$ : concentração de soluto na alimentação [mg/L]

$C_p$ : concentração de soluto no permeado [mg/L]

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em uma primeira etapa, avaliou-se o emprego do EDTA como agente complexante em uma etapa anterior à osmose inversa. Nos gráficos das Figuras 3 e 4, são apresentados os resultados de concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  no permeado em função das concentrações de cada um desses íons na alimentação em experimentos com misturas contendo os dois íons (proporção molar 1:1) e experimentos contendo os íons complexados com EDTA (proporção molar 1:1).

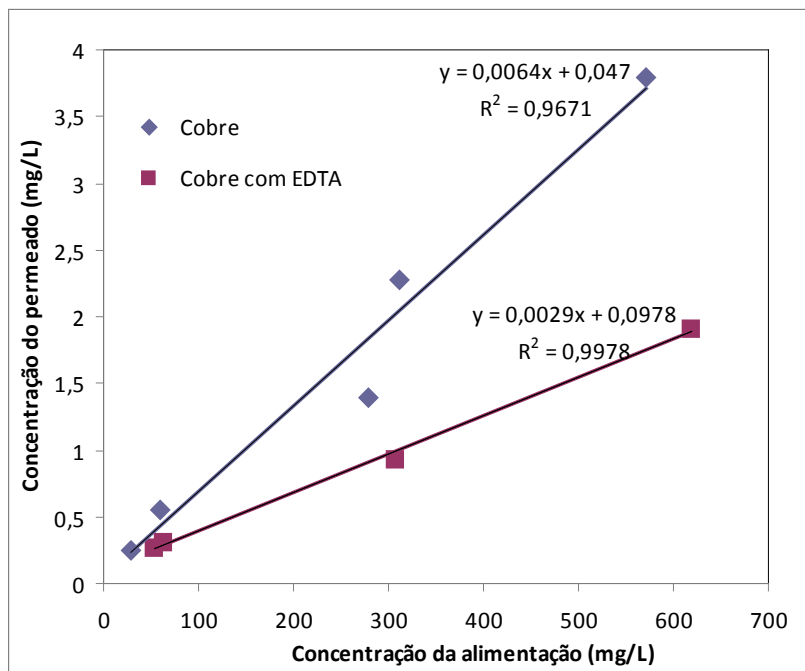
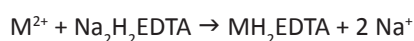


Figura 3. Concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  no permeado em função da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na alimentação em ausência e presença de EDTA.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Ao se analisar os resultados obtidos para ambos os íons metálicos, constatou-se que o emprego da etapa de complexação acarretou menores concentrações de metal no permeado em relação aos experimentos apenas com os metais. Esses resultados justificam-se pelo maior tamanho do complexo formado em relação ao íon em solução. Sendo o EDTA ligante com constante de formação alta, cria-se um efeito estérico que dificulta a permeação durante o processo, melhorando a eficiência do processo.

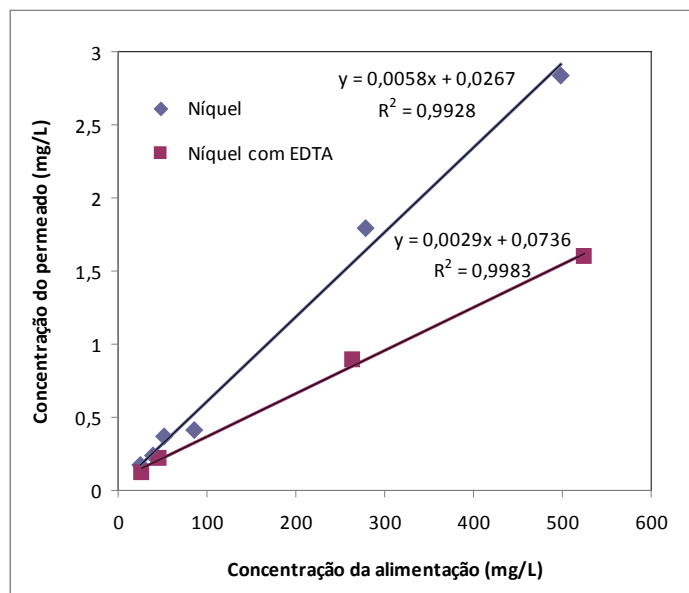
Quando se emprega o EDTA na forma de sal dissódico, o complexo com o metal de transição é formado a partir da seguinte reação química:



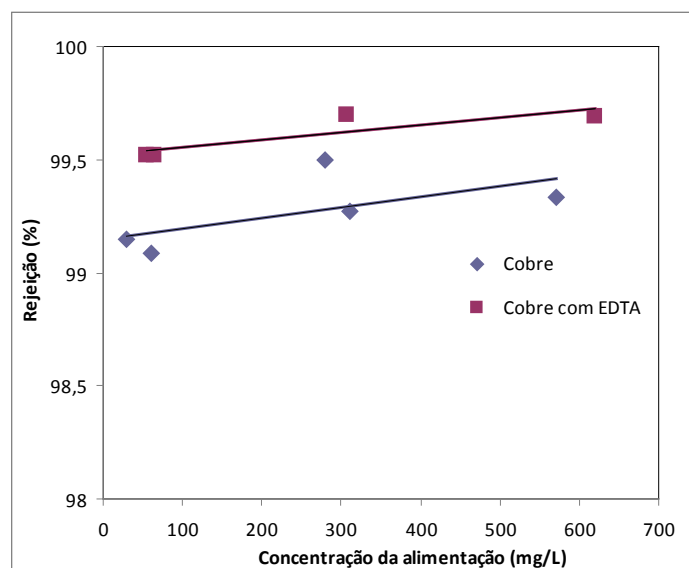
Assim, constatou-se que o fato do quelante aumentar

o tamanho do complexo (favorecendo a rejeição estérica) compensou o fato do complexo não apresentar cargas, o que desfavorece a rejeição por repulsão eletrostática na superfície da membrana.

Em todos os experimentos, verificou-se que as concentrações no permeado aumentam proporcionalmente com o aumento das concentrações na alimentação. O aumento da concentração de glifosato no permeado deve-se principalmente ao fenômeno de polarização de concentração. O aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana favorece sua adsorção, aumentando assim sua concentração na membrana e favorecendo seu transporte difusivo através desta, visto que fluxo de um componente é diretamente proporcional à sua concentração.



**Figura 4.** Concentração de  $Ni^{2+}$  no permeado em função da concentração de  $Ni^{2+}$  na alimentação em ausência e presença de EDTA.  
 Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)



**Figura 5.** Rejeição de  $Cu^{2+}$  em função da concentração de  $Cu^{2+}$  na alimentação em ausência e presença de EDTA.  
 Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

A partir dos valores de concentrações na alimentação e permeado, calculou-se a rejeição para cada experimento utilizando-se a equação (1). Nas Figuras 5 e 6, são apresentados os valores de rejeição nos experimentos realizados para os íons  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , respectivamente. Em virtude dos experimentos com EDTA proporcionarem menores concentrações de íons no permeado, pode-se constatar que em ambos os casos a rejeição é maior em presença de EDTA. Cabe destacar que, em todos os experimentos realizados, obteve-se rejeição dos íons

metálicos superiores a 99%, o que demonstra a eficiência do processo. A eficácia de uma etapa prévia de complexação foi verificada em estudos semelhantes. (Bougen *et al.*, 2001; Molinari *et al.*, 2008; Ujang *et Anderson*, 1996).

Da análise dos resultados constata-se que houve um ligeiro aumento da rejeição com o aumento da concentração. Esse aumento decorre do acúmulo de cátions metálicos próximo à superfície da membrana, o que eleva a repulsão eletrostática de outros cátions, servindo como mais uma barreira à permeação de soluto.

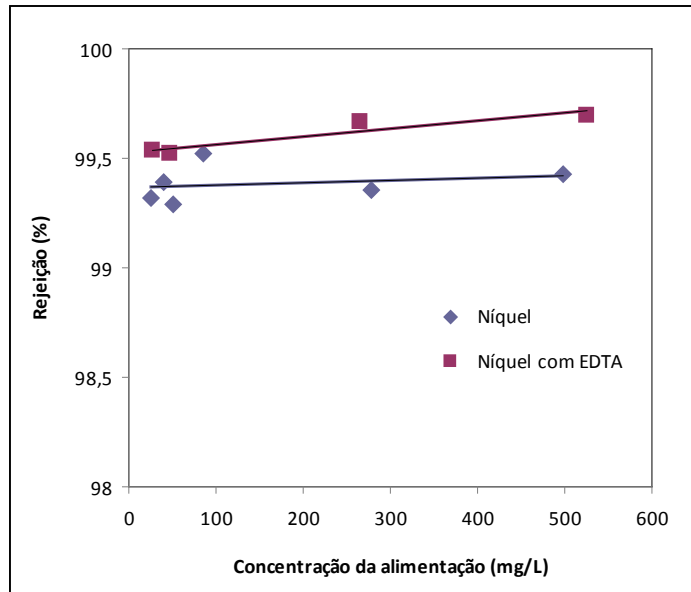


Figura 6. Rejeição de  $Ni^{2+}$  em função da concentração de  $Ni^{2+}$  na alimentação em ausência e presença de EDTA.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Um dos inconvenientes do emprego de processos com membranas consiste na redução do fluxo permeado em função do tempo de operação. Esta queda pode ser provocada por mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, pelo fenômeno de polarização de concentração e pela formação de incrustações (*fouling*). Destes fatores, o *fouling* é o mais preocupante, pois acarreta uma constante e progressiva queda no fluxo permeado ao longo da operação do sistema. O *fouling* é caracterizado pela formação de uma camada adicional sobre a superfície da membrana, desde o início da filtração, decorrente da rejeição de moléculas maiores pela membrana.

No caso específico de precipitação de compostos inorgânicos na superfície da membrana (também conhecido por *scaling*), ocorre uma supersaturação de compostos inorgânicos no lado de alimentação da membrana. Estas soluções supersaturadas causam a precipitação, criando uma camada fina que dificulta a transferência de massa através da membrana (Fritzmann *et al.*, 2007). O *fouling* é um dos maiores entraves nos processos com membranas.

No intuito de reduzir a formação de *fouling*, diversas técnicas são utilizadas, tais como pré-tratamento da corrente de alimentação, execução periódica de etapas de limpeza da membrana e emprego de agentes anti-incrustantes (Reddy, *et al.*, 2005; Hong *et al.*, 1997).

Nesse sentido, foram realizados ensaios para avaliar o efeito da presença do EDTA sobre o *fouling* causado pelos sais presentes na corrente de alimentação. Para isso, foi realizado um ensaio de longa duração (8 horas) com uma mistura de níquel e cobre (ambos em concentração de 0,01 mol/L) com e sem EDTA na mesma proporção, de modo que

a formação do *fouling* fosse perceptiva, medindo-se a vazão do permeado a cada coleta, tendo como padrão a água destilada. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 7. Como pode ser observado, para o mesmo tempo de operação, a alimentação contendo EDTA apresenta valores de fluxo permeado superiores. Esse comportamento é um indício da menor formação de incrustações sobre a superfície da membrana quando o íon metálico encontra-se complexado.

Em um outro grupo de experimentos, comparou-se o comportamento de um íon isolado em solução frente à presença do outro íon e/ou do EDTA. Na Tabela 1, são apresentados os resultados de concentração e rejeição de  $Cu^{2+}$  em experimentos conduzidos com ausência e presença de EDTA. Em continuidade, na Tabela 2 são apresentados os resultados para o experimento contendo mistura de  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em presença e ausência de EDTA.

Nesse mesmo sentido, na Tabela 3 são apresentados os resultados de concentração e rejeição de  $Ni^{2+}$  em experimentos conduzidos com ausência e presença de EDTA. Por fim, na Tabela 4 são apresentados os resultados para o experimento contendo mistura de  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em presença e ausência de EDTA.

Da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 1 a 4, verifica-se que, tanto o  $Cu^{2+}$  quanto o  $Ni^{2+}$ , isolados ou em mistura, apresentam comportamentos semelhantes em relação à concentração no permeado e rejeição. Tendo em vista que os principais mecanismos de separação são efeitos estéricos e eletrônicos decorrentes de cada íon, a presença de outro íon em solução, na faixa diluída de concentrações estudadas, não afetam sua rejeição pela membrana.

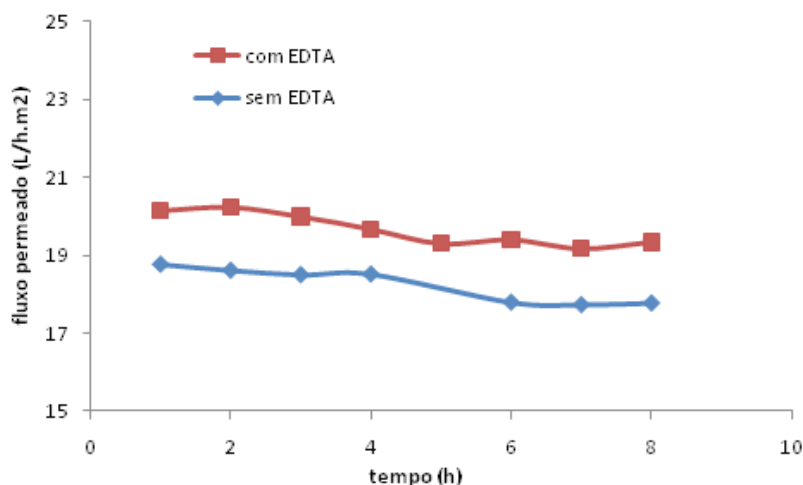


Figura 7. Resultados de fluxo permeado em função do tempo de operação em presença e ausência de EDTA como agente complexante.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Tabela 1. Resultados dos experimentos para  $\text{Cu}^{2+}$  em presença e ausência de EDTA

Ensaio	Ausência de EDTA			Presença de EDTA		
	$C_a$	$C_p$	R (%)	$C_a$	$C_p$	R (%)
1	541,9	3,51	99,35	1416,0	4,00	99,72
2	260,9	1,15	99,56	300,1	1,01	99,66
3	39,1	0,23	99,41	45,0	0,27	99,41

$C_a$ : concentração na alimentação (mg/L),  $C_p$ : concentração no permeado (mg/L) e R(%): rejeição.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Tabela 2. Resultados dos experimentos para  $\text{Cu}^{2+}$  em mistura com  $\text{Ni}^{2+}$  e presença em ausência de EDTA

Ensaio	Ausência de EDTA			Presença de EDTA		
	$C_a$	$C_p$	R (%)	$C_a$	$C_p$	R (%)
1	571,8	3,79	99,34	619,8	1,91	99,69
2	279,7	1,40	99,50	307,2	0,93	99,70
3	29,5	0,25	99,15	54,7	0,26	99,52

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Tabela 3. Resultados dos experimentos para  $\text{Ni}^{2+}$  em presença em ausência de EDTA

Ensaio	Ausência de EDTA			Presença de EDTA		
	$C_a$	$C_p$	R (%)	$C_a$	$C_p$	R (%)
1	426,1	2,63	99,38	567,0	2,41	99,57
2	269,6	1,24	99,54	252,6	1,02	99,60
3	45,0	0,25	99,44	55,4	0,24	99,56

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Tabela 4. Resultados dos experimentos para  $\text{Ni}^{2+}$  em mistura com  $\text{Cu}^{2+}$  e presença em ausência de EDTA

Ensaio	Ausência de EDTA			Presença de EDTA		
	$C_a$	$C_p$	R (%)	$C_a$	$C_p$	R (%)
1	498,6	2,84	99,43	524,7	1,60	99,70
2	278,4	1,79	99,36	264,7	0,89	99,66
3	39,6	0,24	99,39	46,7	0,22	99,52

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)





Da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 1 a 4, verifica-se que, tanto o  $\text{Cu}^{2+}$  quanto o  $\text{Ni}^{2+}$ , isolados ou em mistura, apresentam comportamentos semelhantes em relação à concentração no permeado e rejeição. Tendo em vista que os principais mecanismos de separação são efeitos estéricos e eletrônicos decorrentes de cada íon, a presença de outro íon em solução, na faixa diluída de concentrações estudadas, não afeta sua rejeição pela membrana.

Esse resultado indica que, para estes íons divalentes, a osmose inversa é como um tratamento não-específico, pois não discrimina metais, sendo por isso viável, já que efluentes

industriais reais são constituídos por uma variedade de substâncias químicas. De acordo com Wang *et al.* (2006), o fator fundamental é que este processo segue o princípio de eletroneutralidade, no qual a concentração total da mistura é igual para cátions e ânions.

Em uma última etapa, procurou-se ampliar o estudo realizando experimentos com misturas dos de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  sob diferentes pressões de operação (5, 7, 10 e 12,5 bar). Na Figura 8, são apresentados os valores de rejeição para cada um dos metais em função da pressão aplicada.

Tabela 5. Concentrações de alimentação e de permeado em função da pressão para mistura de metais

Metal	5 bar		7 bar		10 bar		12,5 bar	
	$C_a$	$C_p$	$C_a$	$C_p$	$C_a$	$C_p$	$C_a$	$C_p$
$\text{Ni}^{2+}$	62,0	1,5	48,0	0,7	46,0	0,1	48,0	0,1
$\text{Cu}^{2+}$	56,0	1,0	60,0	0,5	60,0	0,3	59,0	0,1

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

Além das concentrações e respectivas rejeições, procurou-se avaliar a influência da pressão sobre o fluxo permeado. Na Figura 9, são apresentados os resultados de fluxo permeado em função da pressão.

Observa-se que o aumento da pressão acarreta um ligeiro

aumento da rejeição, decorrente de um aumento do fluxo de solvente em relação aos solutos em função do aumento da pressão de operação. Além disso, a elevação do fluxo de solvente acaba contribuindo para o aumento do fluxo permeado.

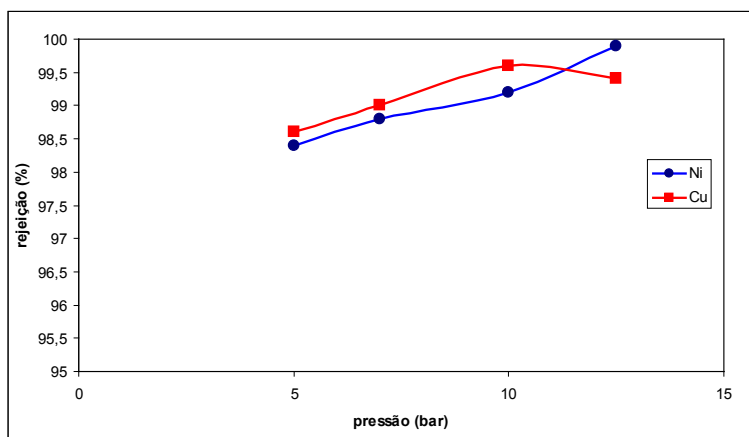


Figura 8. Rejeição dos metais em função da pressão.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)

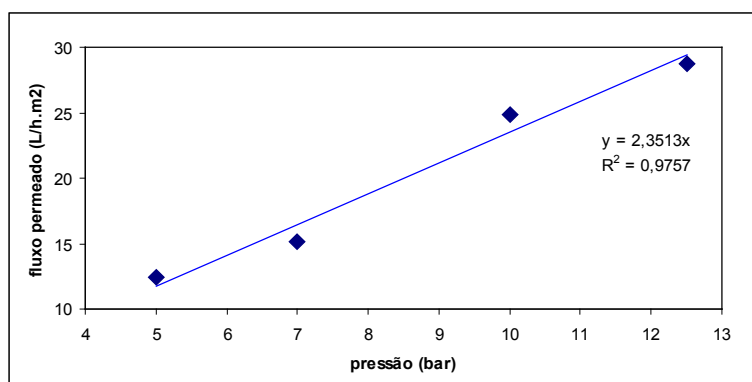


Figura 9. Fluxo permeado em função da pressão para mistura de metais.

Fonte: Os próprios autores (30/05/2013)



Nos processos que empregam gradiente de pressão como força-motriz, o fluxo de permeado é diretamente proporcional à diferença de pressão transmembrana, conforme descrito pela equação (2).

$$J_p = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

Em que,

$J_p$ : fluxo permeado [ $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ ]

$L_p$ : permeabilidade hidráulica da membrana [ $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ ]

$\Delta P$ : diferença de pressão entre os dois lados da membrana [bar]

$\Delta \pi$ : diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana [bar]

A permeabilidade hidráulica é uma constante inerente à resistência intrínseca da membrana ao escoamento. Para soluções diluídas, a pressão osmótica é desprezível.

Tendo em vista que a membrana não apresenta poros, o fluxo de soluto se dá apenas por difusão, sendo definido pela Lei de Fick, representado pela equação (3).

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dz} \quad (3)$$

Em que,

$J_i$ : fluxo do componente  $i$  [ $\text{kg}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ ]

$D_i$ : coeficiente de difusão do componente  $i$  na membrana [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$C_i$ : concentração do componente  $i$  na membrana [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$z$ : espessura da membrana [m]

Enquanto o fluxo de permeado é função da pressão aplicada, o fluxo difusivo de soluto é governado pelo gradiente de concentração ao longo da membrana. Desta forma, com o aumento da pressão, há um aumento no fluxo de solvente, enquanto o fluxo de íons mantém virtualmente inalterado, o que resulta em menor concentração de soluto no permeado por um efeito de diluição. Por outro lado, mais íons são transportados da solução de alimentação para superfície da membrana, então há impedimento de migração desses íons por polarização de concentração e subsequente redução da rejeição do sal.

#### 4. CONCLUSÃO

O processo de osmose inversa demonstrou ser uma tecnologia eficiente na remoção de íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de

solução aquosa, proporcionando remoções superiores a 99%.

O emprego de uma etapa prévia de complexação com EDTA acarretou a ligeira redução da concentração de metais em solução, em função da maior dimensão do complexo em relação ao íon em fase aquosa, e ainda um aumento no fluxo permeado, por uma ação anti-incrustante do EDTA.

O efeito da mistura não apresentou uma significativa interferência no processo, o que indica viabilidade do processo em efluentes reais industriais. Entretanto, com o aumento da pressão de operação tem-se uma pequena elevação na rejeição e um significativo aumento no fluxo permeado.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bougen, A., Chaufer, B., Rabiller-Baudry, M. e Michel, F. (2001) "Enhanced retention of neutral solute and charged solute of NF inorganic membrane by grafting and physicochemical treatment", *Separation and Purification Technology*, Vol. 25, pp. 5050-513.

Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L., Barros, M. T. L., Spencer, M., Porto, M.; Nucci, N., Juliano, N. e Eiger, S. (2002) *Introdução à Engenharia Ambiental*, 1 ed., Prentice Hall, São Paulo, SP.

Conama (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, pp. 58-63, Brasília, DF.

Fritzmann, C., Löwenber, J., Wintgens, T. e Melin, T. (2007) "State-of-the-art of reverse osmosis desalination" *Desalination*, Vol. 216, p. 1-76. 2007.

Hong, S. e Elimelech, M. (1997) "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 132, pp. 159-181.

Molinari, R., Poerio, T. e Argurio, P. (2008) "Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process", *Chemosphere*, Vol. 70, pp. 341-348.

Reddy, A. V. R., Trivedi, J. J., Devmurari, C. V., Mohan, D. J., Singh, P., Rao, A. P., Joshi, S. V. e Ghosh, P. K. (2005) "Fouling resistant membranes in desalination and water recovery", *Desalination*, Vol. 138, pp. 301-306. Elsevier, Desalination nº 183, p. 301-306, 2005.

Sablani, S. S., Goosen, M. F. A., Al-Belushi, R. e Wilf, M. (2001) "Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review", *Desalination*, Vol. 141, p. 269-289.



Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. e Crouch, S. R. (2005) Fundamentos de Química Analítica, 8 ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, SP.

Ujang, Z. e Anderson, G. K. (1996) "Application of low-pressure reverse osmosis membrane for  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  removal from wastewater", *Water Science and Technology*, Vol. 34 pp. 247-253.

Wang, D. X., Wang, X. L., Tomi, Y., Ando, M. e Shintani, T. (2006) "Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution", *Journal of Membrane Science*, Vol. 280, pp. 734–743.