

INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

VALDETE COUTO

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA
RESIDUAL INDUSTRIAL PRODUZIDA EM MÁQUINA DE HIDROCORTE.**

Rio de Janeiro

2017

VALDETE COUTO

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA
RESIDUAL INDUSTRIAL PRODUZIDA EM MÁQUINA DE HIDROCORTE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestra em Ciência e Tecnologia Nucleares – Profissional em Impacto Ambiental de Instalações Nucleares.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Victor Rodrigues de Carvalho

Co-orientador: Dra. Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira

Rio de Janeiro

2017

COU Couto, Valdete

Aplicação de membranas para recuperação de água residual industrial produzida em máquina de hidrocorte / Valdete Couto – Rio de Janeiro: CNEN/IEN, 2017.

xii, 73f. : il.; 31cm

Orientadores: Paulo Victor Rodrigues Carvalho e Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nucleares) – Instituto de Engenharia Nuclear, PPGIEN, 2017.

1. Membranas poliméricas, 2. Nanofiltração, 3. Hidrocorte. I. Título.

**APLICAÇÃO DE MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA
RESIDUAL INDUSTRIAL PRODUZIDA EM MÁQUINA DE HIDROCORTE.**

VALDETE COUTO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear, como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestra em Ciência e Tecnologia Nucleares.

Aprovada por:

Prof. Paulo Victor Rodrigues de Carvalho, D. Sc.

Elizabeth Eugenio de Mello Oliveira, Dra. Sc.

Prof.^a Maria Angélica Vergara Wasserman, Dra. Sc.

Prof. Delmo Santiago Vaitsman, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ -BRASIL

MAIO DE 2017

Dedico esta dissertação

Ao meu marido Athanagilde que sempre esteve ao meu lado, me apoiando, incentivando e por acreditar que esta fase da minha vida seria concluída com êxito.

Dedico ao meu querido filho Heitor, pois desejo que sirva como exemplo para que não desista dos seus sonhos.

A minha mãe Olympia e meu pai Heliton Couto (*in memoriam*), que sinto não poderem estar presente neste momento importante da minha vida.

Dedico, em especial, ao amigo Jorge Gomes dos Santos (*in memoriam*) por sua contribuição tão importante neste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela saúde, luz, energia e por me dar coragem e acreditar que poderia realizar este trabalho.

Agradeço especialmente a NUCLEP, que possibilitou a realização deste trabalho; aos colegas da Gerência de meio ambiente e aos funcionários da estação de tratamento de efluentes, Gerência Geral de Construção de Submarino, Gerência Geral de Fabricação e Gerência Geral de Sistemas de Gestão da Qualidade, Segurança, Meio Ambiente e Saúde.

Agradeço ao Instituto de Engenharia Nuclear -IEN, instituto referência nos estudos relativos a área de energia nuclear.

Aos meu orientadores Prof. Dr. Paulo Victor R. Carvalho e Elizabeth E. M. Oliveira, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Luiz Antônio d'Ávila da UFRJ-EQ pelo incentivo e recomendação para meu ingresso no Mestrado do IEN.

Aos colegas de trabalho na NUCLEP, que direta ou indiretamente colaboraram de alguma forma na execução deste trabalho.

Agradeço a empresa Itaguaí Construções Navais S.A – ICN, que contribuiu de forma relevante, com o fornecimento de dados e amostra da água residual da máquina de hidrocorte, que foi estudada neste trabalho.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Nuclear do Instituto de Engenharia Nuclear que tanto contribuíram para a efetivação deste trabalho.

Aos colegas do IEN/CNEN: Edna T. R. Bastos por sua amizade e competência na execução das análises por cromatografia de íons; a Cristina S. Pereira pelas medidas de pH; ao Luiz Mantovano pelas análises de fluorescência de raios x (FRX), que demonstraram total apoio e incentivo, contribuindo com informações técnicas com total empenho e profissionalismo para conclusão deste trabalho. À Lilian I. D. Silva (CETEM), pelas análises de ICP OES.

“Mude, mas comece devagar, porque a direção é mais importante que a velocidade.”

Clarice Lispector

“Se quer viver uma vida feliz, amarre-se a uma meta, não às pessoas, nem às coisas”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho se propõe a contribuir com o estudo da aplicação de membranas poliméricas para tratamento da água residual produzida em máquina de hidrocuta instalada no parque fabril da empresa Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A – Nuclep. A máquina de hidrocuta opera por meio de jato de água a elevada pressão, em torno de 517 MPa, com vazão de entrada de 199 L/h, que garante a qualidade e precisão no corte de diversos materiais, como metais, minérios, plásticos, vidros, cerâmicos, entre outros. A água na condição de altamente pressurizada, além de atuar como uma ferramenta de corte auxilia no sistema de refrigeração da máquina. Utiliza-se água da concessionária CEDAE para abastecimento da água utilizada na máquina de hidrocuta submetida à purificação por um processo de osmose inversa, com finalidade de garantir água de alimentação com boa qualidade, de forma a não interferir no processo de corte e obstrução dos bocais de jato de água. Contendo água, um abrasivo denominado “garnet”, de fórmula química $(Fe, Mg)_3 Al_2(SiO_4)_3$, na execução do corte. Durante a usinagem das chapas há o acúmulo de água com resíduos metálicos e abrasivos, que se depositam no fundo da mesa de hidrocuta composta por elementos inorgânicos, tais como: ferro, cálcio, magnésio, sódio, silício, alumínio, manganês, cromo e outros. Desta forma, este trabalho avaliou os diferentes tipos de membranas para aplicação nos processos de separação por membrana, ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) visando o tratamento desta água residual, com a finalidade de avaliar sua reutilização na máquina de hidrocuta. Foram utilizadas membranas comerciais: uma de ultrafiltração - UF e três de nanofiltração - NF (DK, SEPA CF e NFA9). Inicialmente as membranas foram caracterizadas quanto às propriedades de transporte: permeabilidade hidráulica, fluxo permeado e seletividade. Os testes foram realizados em dois sistemas de permeação: de fluxo frontal na pressão de 5 bar, e tangencial, nas pressões de 10 e 15 bar. Antes dos testes com as membranas, a água residual da máquina de hidrocuta passou por um filtro qualitativo de 2,5 µm de tamanho de poro, com a finalidade de reter particulados. A utilização da membrana de ultrafiltração (UF) após o filtro não apresentou resultados

satisfatórios, devido a membrana apresentar porosidade maior que o tamanho de particulados presentes na água residual, fato esse que foi confirmado pelo teste de condutividade elétrica, que não apresentou alteração significativa em relação à água residual sem tratamento. Após os testes com as membranas de nanofiltração, as amostras foram analisadas através de análise química (ICP OES), condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, cromatografia de íons e pH. A condutividade elétrica média dos permeados das membranas DK, SEPA e NFA9 foi de 27,47 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 18,23 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 4,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente. Esses valores estão bem abaixo da condutividade da água residual sem e com pré-tratamento: 57,82 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 51,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a condutividade ideal da água para o hidrocorte é de 45 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os menores valores de sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade foram obtidos pela membrana NFA9, a 15 bar, permeado NCP 9, com 1,87 mg L^{-1} e 4,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente, valores abaixo do especificado pelo fabricante da máquina de hidrocorte. O resultado da análise por ICP OES do permeado NCP 9 também apresentou concentrações abaixo do recomendado para Ca, Fe, Mg, Mn, Si e Na. Os resultados das permeações se mostraram promissor no tratamento da água residual e reuso na máquina de hidrocorte, sendo, entretanto, necessário a implantação de um sistema de tratamento por membranas de nanofiltração, o qual atuaria como um refino de tratamento antes de passar pela membrana de osmose, preservando-a.

Palavras Chave: Membranas poliméricas. Nanofiltração. Hidrocorte.

ABSTRACT

This work aims to contribute to the study of the application of polymeric membranes for the treatment of wastewater produced in a waterjet cutting machine installed in the plant park of the Company Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A - Nuclep. The waterjet cutting machine operates by means of high pressure waterjet, around 517 MPa, with an inlet flow of 199 L / h, which ensure the quality and precision in cutting of various materials such as metals, ores, plastics, glasses, ceramics, among others. The water on highly pressurized condition, besides acting as a cutting tool, assists in the machine's cooling system. The CEDAE concessionaire is responsible for supplying the water used in the waterjet machine, which undergoes a reverse osmosis process, whose purpose is to guarantee feed water with good quality, so as not to interfere in the process of cutting and obstructing the nozzles of water gun. In addition to water, an abrasive called garnet, of chemical formula $(\text{Fe, Mg})_3 \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$, is combined, in addition to the same, in the execution of the cut. During the machining of the plates there was accumulation of water, mixed with the metallic and abrasive residues, that deposit in the bottom of the waterjet cutting table. This water is composed of inorganic elements, such as iron, calcium, magnesium, sodium, silicon, aluminum, manganese, chromium, among others. Thus, this work evaluated the application of membrane separation, ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) processes for the treatment of this wastewater, in order to evaluate its reuse in the hydro cutting machine. Commercial membranes were used: one ultrafiltration - UF and three nanofiltration - NF (DK, SEPA CF and NFA9). Initially the membranes were characterized as the transport properties: hydraulic permeability, permeate flow and selectivity. The tests were performed in two permeation systems: front flow at 5 bar pressure, and tangential at 10 and 15 bar pressures. Prior to the membrane tests, the wastewater from the hydro cutting machine passed through a qualitative 2.5 μm pore size filter, in order to retain particulates. The use of the ultrafiltration membrane (UF) after the filter did not present satisfactory results, because the membrane had a porosity greater than the particulate size present in the wastewater, a fact that was confirmed by the electrical conductivity test, which did not present significant alteration in untreated wastewater. After the tests with nanofiltration membranes, the samples were analyzed through

chemical analysis (ICP-OES), electrical conductivity, total dissolved solids, ion chromatography and pH. The mean electrical conductivity of membrane permeates DK, SEPA and NFA9 was $27.47 \mu\text{S cm}^{-1}$, $18.23 \mu\text{S cm}^{-1}$ and $4.2 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectively. These values are well below the conductivity of the untreated and pretreated wastewater: $57.82 \mu\text{S cm}^{-1}$ and $51.50 \mu\text{S cm}^{-1}$, the ideal conductivity of the water for the hydro cutting is $45 \mu\text{S cm}^{-1}$. The lowest values of total dissolved solids (STD) and conductivity were obtained by the NFA9, membrane at 15 bar, permeate with 1.87 mg L^{-1} and $4.2 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectively, values below that specified for the water quality of the feed waterjet machine. The result of ICP-OES analysis of the NCP 9 permeate also showed below the recommended concentrations for Ca, Fe, Mg, Mn, Si and Na. The results of the permeations were promising in the treatment of wastewater and reuse in the waterjet machine. However, being necessary the implantation of a nanofiltration membrane treatment system, which would act as a treatment refining before passing through the membrane of osmosis, preserving it.

Keywords: Polimerics Membranes. Nanofiltration. Waterjet cutting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Vista aérea da NUCLEP	19
Figura 2- Detalhes da máquina de hidrocte na NUCLEP: (a) vista frontal da mesa de corte; (b) vista lateral da mesa de corte e (c) painel da programação de corte.....	24
Figura 3- Desenho esquemático do cabeçote de corte	25
Figura 4- Vista frontal da bomba multiplicadora de pressão na NUCLEP.....	26
Figura 5- Esquema básico de utilização da água na mesa de hidrocte	27
Figura 6- Micrografia da morfologia das partículas do abrasivo garnet	29
Figura 7 – Rejeitos da mesa de hidrocte (água residual e abrasivo garnet)	30
Figura 8 – Representação do processo de Osmose Inversa	31
Figura 9- Pré-tratamento da água bruta (CEDAE): (a) adição dos produtos químicos; (b) painel de controle da OI e (c) sistema de OI e reservatório de água tratada	32
Figura 10- Representação esquemática de um sistema de membranas.....	35
Figura 11- Preparação de membrana polimérica pela técnica de inversão de fase em banho de não solvente.....	37
Figura 12- Micrografias ilustrativas das principais morfologias nas seções transversais de membranas sintéticas produzidas no IEN.....	38
Figura 13- Micrografia da estrutura da seção transversal de uma membrana comercial de NF.....	39
Figura 14- Representação esquemática do mecanismo de exclusão por carga de membranas de NF.....	41
Figura 15- Esquema comparativo entre os dois modos de permeação: (a) frontal e (b) tangencial.....	42
Figura 16- Montagem da aparelhagem para o pré-tratamento da água residual (a); característica do material retido nas duas etapas de pré-tratamento: (b) filtro com tamanho de poro de 8 µm e (c) filtro com 2,5 µm.....	45
Figura 17 - Arranjo experimental do sistema de permeação frontal.....	47
Figura 18 – Diagrama esquemático do sistema de permeação de fluxo tangencial.....	48

Figura 19- Arranjo experimental utilizado nos testes de permeação da água residual da NUCLEP	48
Figura 20- Foto do modo de colocação da membrana no módulo: (a) módulo aberto com a membrana fixada e (b) módulo fechado.....	49
Figura 21- Representação de um sistema em cascata	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos da qualidade da água de alimentação para a máquina de hidrocorte.....	28
Tabela 2 – Exemplos de aplicação de PSM.....	33
Tabela 3 – Principais processos de separação por membranas.....	35
Tabela 4 – Características morfológicas dos principais PSM.....	36
Tabela 5 – Resultado da análise química do abrasivo garnet por FRX.....	55
Tabela 6 – Resultado da análise química por FRX da água residual NUCLEP sem tratamento.....	56
Tabela 7 – Resultado da análise química por FRX da água residual NUCLEP pré-tratada (filtro quantitativo 2,5 µm)	57
Tabela 8 – Resultados da caracterização das membranas testadas (NFA9, Sepa CF e DK) nas pressões de 5,10 e 15 bar.....	58
Tabela 9 – Resultados das medidas de condutividade elétrica (CE) e pH da água residual NCP (sem pré-tratamento e pré-tratada) e da água permeada nas membranas: DK, Sepa CF e NFA9, nas pressões de 5, 10 e 15 bar.....	59
Tabela 10 – Resultados da cromatografia de íons das amostras de água residual NUCLEP, permeadas nas membranas: NFA9, Sepa CF e DK, nas pressões de 5, 10 e 15 bar.....	62
Tabela 11 – Resultados da cromatografia de íons em amostras de água residual sem tratamento; água CEDAE; água de osmose e água de osmose (OI) permeada em membrana de NFA9.....	63
Tabela 12 – Resultados das medidas de sólidos totais dissolvidos (STD) dos permeados da água residual NCP nas membranas Dk, Sepa e NFA9, nas pressões de 5, 10 e 15 bar.....	64
Tabela 13 – Valores de condutividade elétrica (CE) e sólidos totais dissolvidos (STD) das várias águas residuais NCP avaliadas e águas de osmose inversa.....	65
Tabela 14 – Resultado de análise de ICP-OES das amostras das águas: residual pré-tratada; CEDAE, águas de osmose e do permeado NCP 9.....	67

Tabela 15 – Comparação dos parâmetros físico-químicos da qualidade da água de alimentação do hidrocorte, com o permeado da membrana NFA9 a 15 bar (Permeado NCP 9).....	68
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

k – Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

CEDAE – Companhia Estadual de Águas e Esgotos

CTMSP – Centro de Tecnologia da Marinha de São Paulo

ICP-EOS - Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado

FRX – Fluorescência de raios x

NF- Nanofiltração

nm - Nanômetro

NUCLEP - Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A.

OI - Osmose Inversa

ONU – Organização Nações Unidas

P – Pressão(bar)

PES – Poli(éter sulfonas)

PROSUB- Programa de desenvolvimento de submarino

PSM -Processo por separação por membrana

PSU – Polissulfona

PUE – Pressão ultraelevada

S-BR -Submarino convencional

SNBR – Submarino Nuclear Brasileiro

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

UF – Ultrafiltração

μ - Potencial químico

ΔH – Pressão osmótica (Bar)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações iniciais.....	19
1.2 Objetivo geral	21
1.3 Objetivos específicos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Origem do hidrocorte.....	22
2.2 Máquina de hidrocorte da NUCLEP.....	23
2.3 Componentes da máquina de hidrocorte por jato abrasivo com PUE.....	25
2.3.1 Cabeçote de corte (tecnologia “Dynamic waterjet”)	25
2.3.2 Bomba multiplicadora de pressão	26
2.4 Estudo preliminar da qualidade da água bruta da NUCLEP antes da instalação da máquina de hidrocorte.....	27
2.5 Insumos necessários para a mesa de hidrocorte.....	27
2.5.1 Água	27
2.5.2 Abrasivo	29
2.6 Pré-tratamento da água bruta (CEDAE)	31
2.6.1 Sistema Osmose inversa	31
2.7 Processos de separação por membranas (PSM)	34
2.8 Tipos de membranas....	37
2.8.1 Nanofiltração	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 Água residual.....	44
3.2 Membranas.....	44
3.3 Produtos e aparelhagem utilizados.....	45
3.4 Equipamentos.....	45
3.5 Sistemas de permeação utilizados.....	46
3.5.1 Pré-tratamento da água residual	46
3.5.2 Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo frontal	47
3.5.3 Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo tangencial	48
3.6 Métodos Analíticos.....	50

3.6.1	Caracterização das membranas.....	50
3.6.1.1	Seletividade (rejeição salina)	50
3.6.2	Cromatografia de íons.....	51
3.6.3	Fluorescência de raios-x (FRX)	52
3.6.4	Condutividade elétrica (CE)	52
3.6.5	Sólidos totais dissolvidos (STD)	53
3.6.6	Espectroscopia de emissão óptica por plasma Indutivamente acoplado - ICP OES.....	53
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
4.1	Permeação no sistema frontal Amicon.....	54
4.2	Permeação no sistema tangencial Osmonics.....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1	Composição da água residual NUCLEP.....	56
5.2	Caracterização das membranas de nanofiltração.....	58
5.3	Avaliação dos testes de permeação da água residual NUCLEP com as membranas de nanofiltração DK, Sepa e NFA9.....	60
5.3.1	Condutividade elétrica (CE)	60
5.3.2	Cromatografia de íons.....	62
5.3.3	Sólidos totais dissolvidos (STD).....	64
5.3.4	Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado – ICP OES.....	67
6	CONCLUSÕES.....	69
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
8	ANEXO.....	73

1 INTRODUÇÃO

A Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A. – Nuclep, localizada em Itaguaí/RJ, é uma Indústria de Base, produtora de bens de capital sob encomenda, não seriada, que atua em regime de concorrência, preferencialmente na área de caldeiraria pesada, e vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Seu objeto social, conforme o Estatuto é projetar, desenvolver, fabricar e comercializar componentes pesados relativos a usinas nucleares, a construção naval e offshore e a outros projetos (NUCLEP, 2017).

Ao longo do tempo, mercê da grande complexidade operacional e tecnológica requerida para o desenvolvimento de seus negócios – e não obstante a descontinuidade sofrida pela implantação do Programa Nuclear Brasileiro (PNB) – a empresa se tornou um centro de excelência diferenciado e reconhecido em todo o mundo, ampliando e diversificando suas atividades, integrando-se definitivamente à indústria de base e consolidando sua posição de mercado a partir dos produtos e serviços que passou a oferecer para diversas empresas no país e no exterior(NUCLEP, 2017).

A ampla gama de produtos de alto conteúdo de engenharia e de tecnologia gerados pela empresa no período inclui o fornecimento de componentes nucleares, de blocos estruturais para plataformas semissubmersíveis de produção de petróleo offshore, construção de suportes de sustentação de emissários submarinos, construção de cascos resistentes para submarinos nacionais, além da produção de componentes diversos para as indústrias nos setores de mineração, química e petroquímica, siderúrgica e automobilística, bem como a fabricação de componentes de turbinas para usinas hidrelétricas e termelétricas e componentes pesados para as indústrias offshore e de petróleo e gás(NUCLEP, 2017).

O setor de defesa continua a ter relevância para a empresa, tendo em vista o programa de reaparelhamento das Forças Armadas, considerando a condição da NUCLEP ser qualificada como Empresa Estratégica de Defesa.

No cenário atual, seu maior cliente é a Marinha do Brasil com a participação da NUCLEP no fornecimento de estruturas para o casco resistente de 04 submarinos convencionais e um submarino nuclear; e fornecimento de componentes

pesados para o Centro de Tecnologia da Marinha em São Paulo – CTMSP (NUCLEP,2017).

O PROSUB, desenvolvido pela Marinha do Brasil, tem como objetivo final o projeto e a construção de um submarino com propulsão nuclear. O projeto também inclui a construção de mais quatro submarinos convencionais (S-BR), movidos a diesel. Além disso, está previsto a construção do reator multipropósito, considerado outra importante contribuição para o País. O reator resultará em vários benefícios para a população. Um deles é a capacidade de gerar energia para uma cidade de 20 mil pessoas (MARNHA DO BRASIL, 2017). No âmbito do PROSUB, a Nuclep estará envolvida com a construção de 04 submarinos convencionais e o casco do submarino nuclear

1.1 Considerações iniciais

O parque fabril da NUCLEP ocupa uma área de 65 mil metros quadrados no bairro Brisamar, no município de Itaguaí, na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, e possui um conjunto de máquinas operatrizes para usinagem, soldagem, calandragem e tratamento térmico únicos no país. Em seu galpão principal com capacidade nominal de movimentação de carga de até 600 toneladas, podendo, em casos especiais, chegar a 900 toneladas, encontra-se a Sala Limpa, classe 100.000. A NUCLEP dispõe de um heliponto próprio com um local de pouso e decolagem e área ao redor para taxiamento de 10 a 15 aeronaves. O escoamento dos equipamentos produzidos pela NUCLEP é feito pelo terminal marítimo privativo, do tipo roll-on-roll-off, com capacidade de até 1.000 toneladas, apresentando vantagem competitiva para movimentação intermodal (rodoviária, marítima e fluvial) de cargas indivisíveis e excedentes. O parque industrial está equidistante aos principais mercados de equipamentos de grande porte, como Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais. Em termos de logística, a NUCLEP encontra-se em situação confortável, pois tem seu terminal privativo; encontra-se às margens da BR-101 Sul (Rodovia Rio-Santos) e do Arco Metropolitano do Rio de Janeiro; além de estar a poucos quilômetros do Porto de Itaguaí, tanto para o recebimento de matérias primas, quanto para escoar produtos com capacidade superior ao seu terminal.



Figura 1 – Vista aérea da NUCLEP

Para atendimento à demanda de construção dos cascos resistentes dos submarinos, foi instalada a máquina de hidrocorte, no parque fabril da NUCLEP, que utiliza água para fins industriais, fornecida pela concessionária CEDAE, e após o uso esta água é descartada para uma rede de tratamento interno, antes do efetivo retorno ao leito do Rio Cação, no Município de Itaguaí. A vazão de água medida, na entrada da máquina de hidrocorte, é aproximadamente 199L/h e estima-se o consumo de 3184 litros de água, para 02 turnos de 8h diária de trabalho, dependendo da demanda de serviço.

O crescente aumento do consumo, desperdício de água e resíduos provenientes da indústria, pode levar a uma crise no sistema de abastecimento de água. Diante desse fato, alternativas devem ser criadas para um melhor aproveitamento da água, e a água residual industrial, é um bom exemplo de evitar o desperdício, reutilizando ou reaproveitando essa água, promovendo a busca de novas técnicas de tratamento e mudando comportamentos sobre o uso consciente da água. A utilização da água residual gerados pelas indústrias propicia diversos benefícios, principalmente econômicos, bem como, ambientais e sociais. A reutilização da água promove o uso sustentável de recursos hídricos, diminui a quantidade lançada nos rios e lagos, além de aumentar a disponibilidade para fins em que há necessidade de potabilidade. Desta forma, a NUCLEP vem incentivando e apoiando propostas para o tratamento do possível reuso desta água residual gerada na máquina de hidrocorte (COPPETEC, 2013).

1.2 Objetivo geral

O objetivo é avaliar o uso de membranas para o tratamento da água gerada pela máquina de hidrocorte para seu reuso e, por consequência reduzir o custo e consumo de água nesse processo.

1.3 Objetivos específicos

1. Avaliar o uso de membranas poliméricas para tratamento de água residual produzida na máquina de hidrocorte da NUCLEP. Serão utilizadas membranas de ultrafiltração e nanofiltração.
2. Realizar testes de permeação da água residual em membranas de nanofiltração. Os testes serão realizados em dois sistemas de permeação: fluxo frontal (*dead-end*), na pressão de 5 bar e fluxo tangencial (*cross flow*), nas pressões de 10 e 15 ar.
3. Avaliar o desempenho das membranas de nanofiltração (DK, SEPA e NFA9) com a variação da pressão.
4. Analisar por ICP OES o permeado da membrana que obtiver os melhores resultados e comparar com os parâmetros da água estabelecidos pelo fabricante da máquina de hidrocorte.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Origem do hidrocorte

A tecnologia de corte com jato de água é um processo de corte a frio que utiliza água supersônica, ou água e abrasivo, para cortar o material. O jato de água funciona através da geração de pressão, proporcionada por uma bomba de pressão ultraelevada e, que transfere ao fluxo de água uma pressão que é convertida em velocidade através de um minúsculo orifício de pedras preciosas, criando um fluxo tão pequeno como um fio de cabelo, que permite o corte de materiais leves. Para aumentar o poder de corte em 1.000 vezes, um abrasivo é inserido no fluxo do jato de água supersônico (FLOW WATERJET,2017).

Atribui-se a origem desta técnica de corte à grande evolução que teve a metodologia utilizada em minas de carvão, localizadas na União Soviética e na Nova Zelândia e no qual, a água coletada de quedas e/ou correntes de rios, era direcionada para a lavagem da superfície de rochas exploradas e que transportavam carvão, pedras e detritos. Deste modo, o mesmo sistema foi empregado em minas de ouro na África do Sul para remoção e separação, nas áreas de trabalho, de todo material indesejado e direcioná-los para um coletor e, já na Califórnia, considerada a "cidade do ouro" entre 1853 e 1886, a água era pressurizada previamente e usada para escavar superfícies rochosas onde continha ouro (FRANCO,2003).

Em 1900, a Rússia teve destaque no emprego da água pressurizada para a lavagem do carvão explorado, e em 1930 tornou-se a precursora na tentativa de corte de rocha com a utilização da pressão de 70 MPa. O maior avanço referente à geração de pressão, voltada para aplicação na mineração, data na década de 70, nos Estados Unidos e, no qual a pressão em torno de 275 MPa, deu-se através da combinação do jato de água pressurizada com brocas, em tarefas de mineração (FRANCO,2003).

Estima-se que em 1968, o Dr. Norman Franz, Professor Universitário da British Columbia (Canadá), patenteou a primeira "máquina de corte de jato de água" e que a pressão da água, no primeiro equipamento chegou a 70 MPa, atingindo a marca de 400 MPa. Em 1971, este equipamento foi instalado na empresa Alton Box Board Co., na divisão de papéis, mas não permitia o corte de metais através do uso da água (FRANCO, 2003).

Despertados pelo interesse na tecnologia existente de “corte por jato de água” e também em atuar no desenvolvimento de um protótipo multiplicador de pressão, que permitisse o corte em metais, surge nos Estados Unidos, a empresa FLOW (Flow International Corporation). Ainda é discutido o nome do verdadeiro criador, mas alguns atribuem este feito ao engenheiro Sr. John Olsen que começou a experimentar a introdução de um abrasivo no sistema de corte, fazendo uso, inicialmente, para limpeza de superfícies de metal e que resultou na criação do primeiro equipamento de corte com água e abrasivo. Este experimento permitiu a constatação que além do metal, a cerâmica também poderia ser cortada. A tecnologia de corte de jato de água com a introdução dos abrasivos aumentou a gama de materiais capazes de serem cortados. Com isso velocidades mais altas, materiais mais espessos e de melhor qualidade no corte foram gradualmente atingidos. Atualmente, existem várias empresas de fabricação em todo o mundo que comercializam esta tecnologia, bem como centros de pesquisa e de experimentação em universidades de prestígio. Os chamados métodos de corte térmico, tais como oxicorte e plasma, são comumente utilizados em corte de chapas de aço. No entanto, estes métodos têm um certo número de inconvenientes como: a existência de uma zona afetada pelo calor (ZTA), de escórias, formação de fumos perigosos, radiação UV, entre outros. Materiais mais sensíveis como o aço inoxidável e espessuras inferiores a 3 mm, a incidência destas ocorrências têm maior intensidade. O sistema de corte por jato de água com abrasivo não apresenta muitos destes problemas e pode cortar praticamente qualquer material resistente. Em 1980, os jatos de água com abrasivos foram usados pela primeira vez para o corte de aços, vidros e concretos, e em 1983, os primeiros usuários dessa tecnologia – principalmente as indústrias aeroespaciais e de aviação – descobrem que esse jato é uma ferramenta perfeita para o corte de materiais de alta resistência, tais como: inconel; aço inoxidável, granito e titânio, assim como materiais compósitos leves, como a fibra de carbono, dentre outros (FRANCO, 2003).

2.2 Máquina de Hidrocorte na NUCLEP

A máquina de hidrocorte na NUCLEP, modelo MACH 4 /4090C, foi adquirida da Flow International Corporation, e possui tecnologia de corte com jato de água e abrasivo. Este processo de hidrocorte baseia-se no corte utilizando água, altamente

pressurizada (classificação de pressão 6000 bar), através de um pequeno orifício de jóia¹, entre 0,17 e 0,4 mm, que aumenta a velocidade de corte a aproximadamente 3200 Km/h. Um abrasivo, denominado Garnet², conhecido por almandite ($(Fe, Mg)_3 Al_2(SiO_4)_3$), é introduzido juntamente com o jato de água e conduzido para um bico injetor que cortará o material. As Figuras 2, 3 e 4 destacam os componentes da máquina de hidrocorte da NUCLEP: painel de comando, mesa de corte, bicos injetores, bomba multiplicadora de pressão. (FLOW WATERJET, 2017; FRANCO, 2003).



Figura 2- Detalhes da máquina de hidrocorte na NUCLEP (AUTOR, 2016):

(a) vista frontal da mesa de corte; (b) vista lateral da mesa de corte e
(c) painel da programação de corte

¹ N.A.: Orifício de jóia: para criar uma corrente de jato de água pura, a pressão da água precisa ser convertida para velocidade. Esta conversão ocorre quando a água passa pelo orifício de uma pequena joia. Um orifício de diamante, rubi ou safira e varia de 0,076 a 0,5 mm, mais comumente 0,35 mm. Quanto maior o orifício, mais água e mais cavalos de força são necessários para manter a pressão.

² N.A.: Abrasivo Garnet: é usado em 99% de todas as máquinas de jato de água devido a sua capacidade de corte, consistência, custo, escala de desgaste do cabeçote de corte e características não perigosas. Aumenta o poder de corte em 1.000 vezes quando é inserido no fluxo do jato de água supersônico. O tamanho do abrasivo granada tipicamente usado atualmente para corte com jato de água varia de granulometria 50 μ m até 220 μ m sendo que 80 μ m é mais comum.

2.3 Componentes da Máquina de hidrocorte por jato abrasivo com pressão ultra elevada (PUE)

2.3.1 Cabeçote de corte (tecnologia “Dynamic waterjet”)

É o local aonde a pressão da água é convertida em velocidade quando a água passa pelo orifício de joia¹. A corrente do jato de água supersônico entra na câmara de mistura, onde o abrasivo é inserido no cabeçote por meio de **efeito venturi**³. Em seguida, a água e o abrasivo passam pelo tubo de mistura e saem como uma mistura de água, abrasivo e um pouco de ar. No corte com jato de água e abrasivo, o cabeçote de corte também inclui a câmara de mistura e o tubo de mistura. (FLOW WATERJET, 2017). A Figura 3 apresenta detalhes do cabeçote de corte.

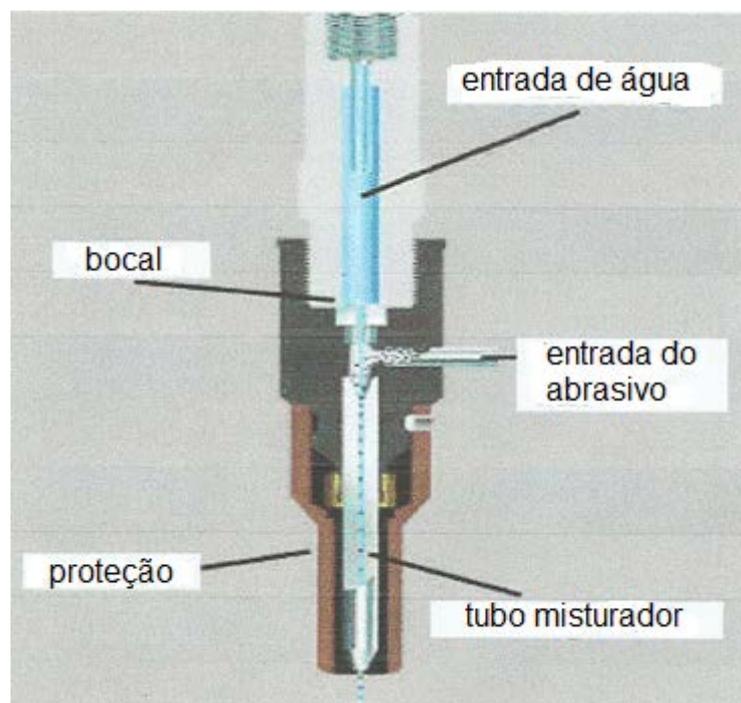


Figura 3- Desenho esquemático do cabeçote de corte da máquina de hidrocorte (adaptado de FRANCO, 2003)

³ N.A.: Efeito venturi: vácuo criado por um fluido ou mídia de alta velocidade passando por uma área do tubo maior para uma área do tubo menor.

2.3.2 Bomba multiplicadora de pressão

O impacto da água em alta velocidade com abrasivo produz uma microerosão no material e desta forma ele é cortado. O coração de um sistema de corte com jato de água é a bomba de pressão ultra elevada (PUE) e para conseguir gerar essa pressão, existem atualmente, dois tipos de bombas: uma delas é a multiplicadora de pressão (Figura 4) que funciona por pulso alternativo de um fluido hidráulico e a outra bomba possui um motor a pistão impulsionado por energia elétrica. No entanto, a pressão não é o único parâmetro que determina o corte, mas também a quantidade de abrasivo e água e, diâmetros dos componentes internos do bico injetor. A velocidade de avanço de corte deve ser controlada para obter um acabamento de boa qualidade de corte (FLOW WATERJET, 2017).

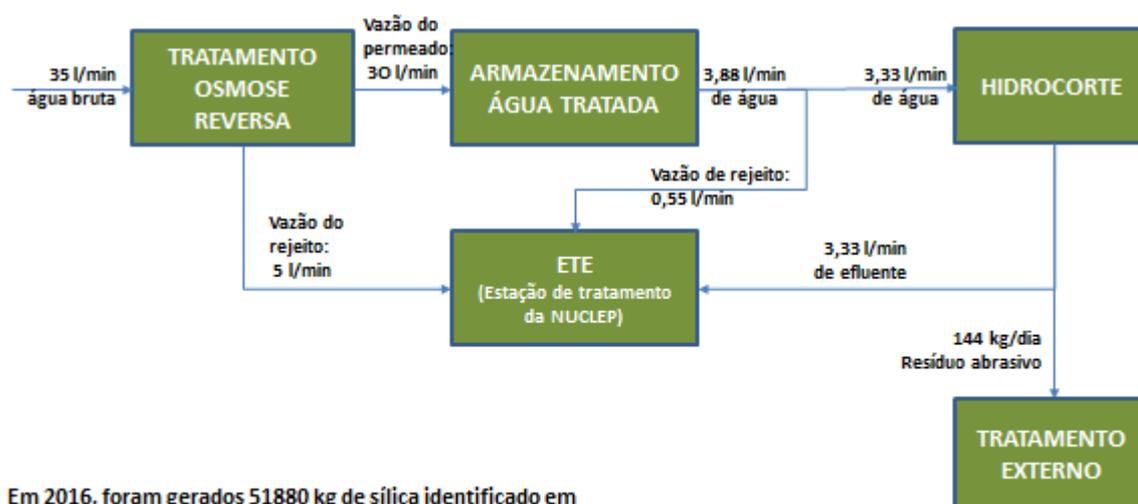


Figura 4 – Vista frontal da bomba multiplicadora de pressão na NUCLEP (AUTOR, 2016)

2.4 Estudo preliminar da qualidade da água CEDAE da NUCLEP antes da instalação da máquina de hidrocorte

Em atendimento aos critérios do fabricante para o bom desempenho dos componentes e funcionalidade da máquina de hidrocorte, um estudo foi realizado para verificação da conformidade da água bruta (água CEDAE) da NUCLEP em relação à qualidade da água que seria utilizada. A Figura 5 mostra um básico esquema de um fluxograma de entradas e saídas da água da mesa de hidrocorte:

FLUXOGRAMA DE ENTRADAS E SAÍDAS DA MESA DE HIDROCORTE



Em 2016, foram gerados 51880 kg de sílica identificado em manifestos de resíduos gerados, ou seja, 144 kg sílica/dia

Figura 5 – Esquema básico de utilização de água na mesa de hidrocorte. (NUCLEP, 2017)

2.5 Insumos necessários para a mesa de hidrocorte

2.5.1 Água

A água é utilizada para o corte e para a refrigeração da máquina. A mesa de hidrocorte exige água cuja qualidade não interfira no processo de corte, uma vez que a alta concentração de sólidos dissolvidos (especialmente silicatos e cálcio) na entrada poderá afetar a vida útil dos bocais de jato de água. A qualidade da água desempenha um papel crucial ao determinar a eficiência com que o sistema de jato de água de pressão ultra elevada funciona. Acatar as especificações recomendadas pelo fabricante (Tabela 1) quanto a qualidade da água (teor de Fe, dureza, pH, cálcio, magnésio, sódio, condutividade, cloreto, sulfato, sílica, sulfito e sólidos dissolvidos totais), assegura que as bombas de pressão ultra elevada e componentes venham apresentar ótimo desempenho (FLOW WATERJET, 2017).

A Tabela 1 relaciona os parâmetros físico-químicos que foram fornecidos pelo fabricante, em atendimento à qualidade da água de alimentação da máquina de hidrocorte.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos da qualidade da água de alimentação para a máquina de hidrocorte (FLOW WATERJET,2017)

Parâmetro	Unidade	Recomendações
Alcalinidade	normal	<10
Cálcio	mg L ⁻¹	0,5
Cloro total	mg L ⁻¹	0,4
Cloreto	mg L ⁻¹	1,0
Dióxido de Carbono	mg L ⁻¹	0
Dureza Total (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	1,0
Ferro	mg L ⁻¹	0,01
Magnésio	mg L ⁻¹	0,1
Manganês	mg L ⁻¹	0,1
Nitrato	mg L ⁻¹	10
Oxigênio	mg L ⁻¹	0,1
Sílica	mg L ⁻¹	1
Sódio	mg L ⁻¹	1
Sólidos Totais Dissolvidos	mg L ⁻¹	5
Sulfato	mg L ⁻¹	1
Turbidez	NTU	1
Condutividade	µS cm ⁻¹	45
pH	-	6,5-8,5

De acordo com as recomendações fornecidas pelo fabricante da máquina de hidro corte, a qualidade da água de abastecimento fornecida pela concessionária CEDAE e a água fornecida pelos poços subterrâneos, (parâmetros relacionados na Tabela 1), apresentaram valores acima do valor ideal para água de alimentação da máquina de hidro corte, sendo necessário a instalação de sistema adicional de tratamento da água (CEDAE) para atingir o exigido pela máquina. Desta forma, foi instalado um sistema de osmose inversa para o pré- tratamento da água bruta, conforme está detalhado nas Figuras 8 e 9.

2.5.2 Abrasivo

A água fornecida pela CEDAE / NUCLEP por si só, dependendo da espessura e da dureza do material, não será capaz de realizar o corte. Assim, para o corte de materiais tais como: 80 HELS, aço carbono, inox, dentre outros, será necessário a utilização de abrasivos. A sílica “Garnet”, cuja composição é $(\text{Fe, Mg})_3 \text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, utilizada como abrasivo, passa pelo processo de arrasto sob pressão através do duto da Máquina (sucção) até o cabeçote.

No ANEXO A encontra-se a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISQP), com diversos aspectos do abrasivo “Garnet”, como a sua fórmula química $(\text{Fe, Mg})_3 \text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, densidade (3,9 a 4,1 g.cm^{-3}) e dureza (7,5 a 8,0 Mohs).

A Figura 6 mostra a morfologia e a estimativa do tamanho médio de partículas do “Garnet”, obtido através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentando partículas da ordem de 200 μm .

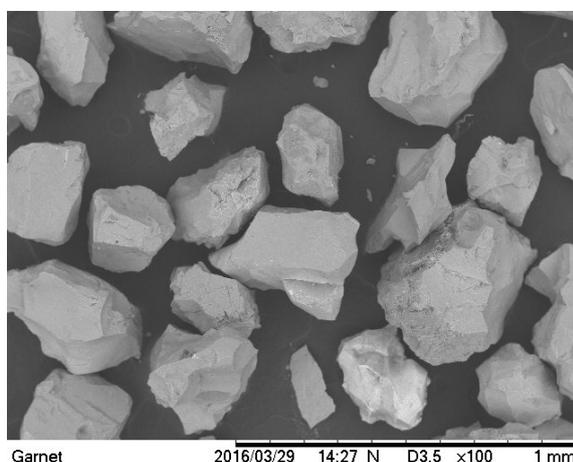


Figura 6 – Micrografia da morfologia das partículas do abrasivo Garnet

Após o corte da chapa, são gerados como resíduos: as sobras metálicas, o abrasivo usado e água de refrigeração/corte, que ficam depositados na própria mesa de hidrocorte (piscina da mesa) conforme mostra a Figura 7.



Figura 7 – Rejeitos da mesa de hidrocorte (água residual e abrasivo “Garnet”)

2.6 Pré-tratamento da água bruta (CEDAE)

2.6.1 Sistema Osmose inversa

A seleção do sistema de osmose inversa para o pré-tratamento da água bruta (CEDAE) deve-se ao fato de sua grande aplicação na desmineralização da água para fins industriais e por apresentar alto índice de rejeição de sais (95 a 98 %). Na Figura 8 temos a representação do processo de osmose inversa. A osmose inversa ocorre quando se aplica na solução mais concentrada, uma pressão maior do que a sua pressão osmótica (MULDER, 2000). O pré-tratamento da água bruta (CEDAE), é composto por um sistema de uma solução de metabissulfito, adicionado para a remoção do cloro; solução antiincrustante (flocon), para diminuição da incrustação provocada por sais saturados e solução de soda cáustica para elevar o pH da água tratada, que deve ser na faixa de 6,5 a 8,5, que alimentará a máquina de hidrocorte, como compensação pela queda natural da mesma após o processo de osmose

inversa e por fim, um abrandador⁴. Os principais componentes do sistema para o tratamento da água bruta estão demonstrados na Figura 9.

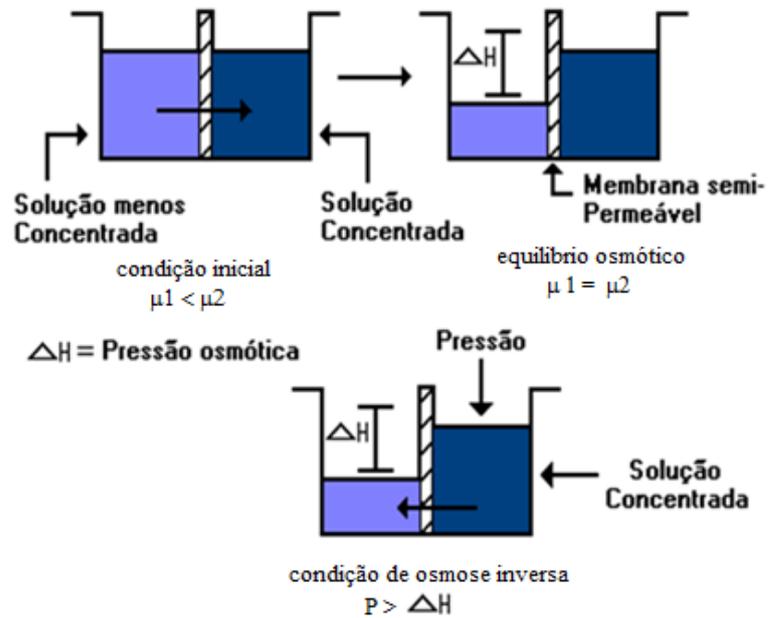
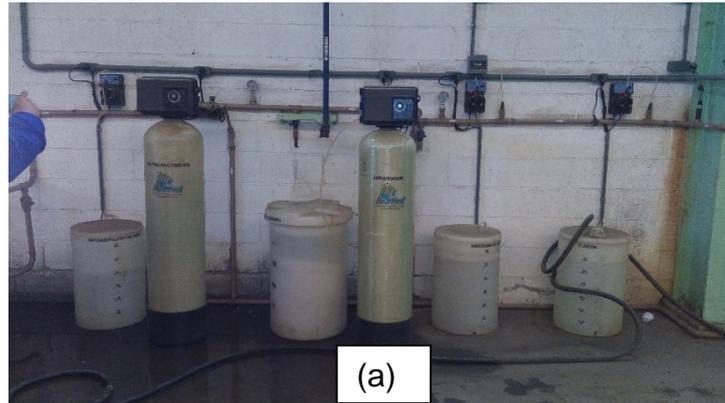


Figura 8 – Representação do processo de Osmose Inversa
(adaptado de PURIFIED TECNOLOGIA, 2011)

⁴ N.A.: Abrandador: é um sistema de redução da dureza da água. Perante a constatação de que a maioria das concessionárias, muda sazonalmente de fonte para o suprimento de água, nas suas instalações, o abrandador tem papel de destaque na regulação do nível de dureza da água.



(a)



(b)



(c)

Figura 9 – Sistema para o pré-tratamento da água bruta (CEDAE):
(a) adição dos produtos químicos; (b) painel de controle da Osmose e (c) sistema de Osmose e reservatório de água tratada (AUTOR, 2017).

2.7 Processos de separação por membranas (PSM)

Os PSM vêm conquistando seu espaço como uma técnica de separação, não competindo com as tradicionais, mas complementando e proporcionando uma série de possibilidades na recuperação e tratamento de produtos valiosos, como o tratamento de água industrial e sua recuperação, conforme proposto neste trabalho. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de aplicação de PSM para diversas áreas.

Tabela 2: Exemplos de aplicação de PSM (BORGES *et al*, 2006); (*LEITE, 2012)

Área	Aplicação
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento CO ₂ /CH ₄ Fracionamento do ar: gás inerte e de corrente rica em O ₂
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite Concentração de soro de queijo Concentração de suco de frutas Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas *Remoção de Cálcio do soro do queijo
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas Eliminação de traços de orgânicos Tratamento de esgotos municipais Desmineralização de águas para caldeiras Água ultrapura para indústria eletrônica
Tratamento de Resíduos Industriais	Recuperação de íons metálicos Recuperação de proteínas – Laticínios Tratamento de águas – Papel e Celulose Separação água-óleo
Medicina	Rim artificial Pulmão artificial-oxigenadores Esterilização de soluções injetáveis Ar enriquecido em oxigênio
Indústria Nuclear	Tratamento de resíduos radioativos

De maneira geral, membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (BORGES *et al*, 2006). Nesse processo são geradas duas correntes, uma denominada “concentrado” (C_a), corrente mais rica da espécie

menos permeável, e outra, chamada de “permeado” (C_p) corrente mais diluída e pobre da espécie que se deseja separar, conforme ilustrado na Figura 10.

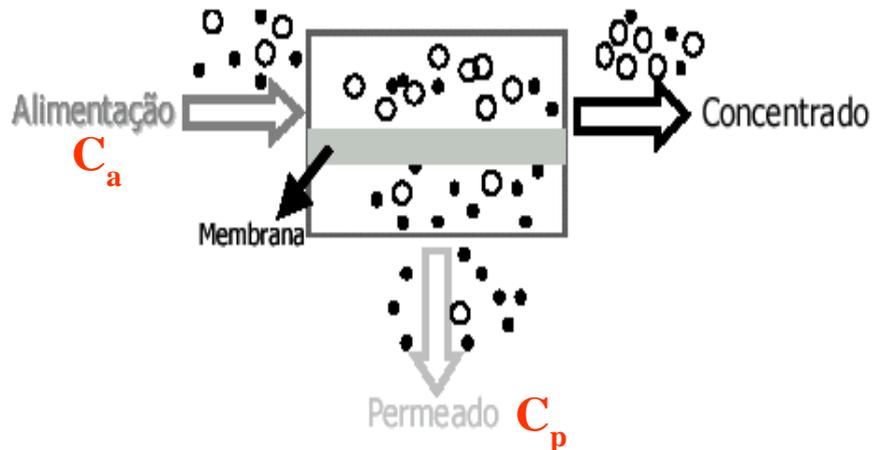


Figura 10- Representação esquemática de um sistema de membranas

Os PSM são diferenciados em função da natureza da força motriz empregada no transporte das espécies através da membrana, bem como das características da membrana utilizada. A força motriz pode ser na forma de gradiente de potencial químico, da pressão, temperatura e concentração e/ou potencial elétrico. Como os processos com membranas na grande maioria são atérmicos, o potencial químico (μ) é expresso em termos de gradiente de pressão (ΔP), concentração (ΔC) ou pressão parcial. De 1907, quando um pesquisador desenvolveu a primeira membrana de ultrafiltração que utiliza a diferença de pressão como força motriz até os tempos atuais, diferentes membranas têm sido fabricadas. A Tabela 3 apresenta os processos, a força motriz utilizada no processo, o mecanismo de separação e exemplos de aplicações (BORGES *et al*, 2006; MULDER, 2000).

Tabela 3: Principais processos de separação por membranas
(BORGES *et al*, 2006)

Processo	Força motriz	Mecanismo de separação	Aplicação
Microfiltração (MF)	Pressão (0,5 - 2 bar)	Retenção por tamanho	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração (UF)	Pressão (1 - 5 bar)	Retenção por tamanho	Recuperação de pigmentos e óleo, concentração de proteínas, leite e soro;
Nanofiltração (NF)	Pressão (5 - 20 bar)	Retenção por tamanho e carga superficial da membrana	Purificação de enzimas, concentração de sucos de frutas, dessulfatação da água do mar;
Osmose inversa (OI)	Pressão (10 - 100 bar)	Retenção por tamanho	Dessalinização de água marinha e salobra, concentração de antibiótico;
Diálise (D)	Concentração	Retenção por tamanho	Hemodiálise-rim artificial, recuperação de NaOH;
Eletrodiálise (ED)	Potencial elétrico	Exclusão eletrostática	Concentração de soluções salina, purificação de água;
Pervaporação	Concentração	Solução-difusão	Desidratação de alcoóis, eliminação de poluentes orgânicos voláteis da água;
Permeação de gás	Concentração	Solução-difusão	Recuperação de H ₂ , separação CO ₂ /CH ₄ , recuperação de H ₂ na síntese da amônia.

Conforme mostra a Tabela 3, os processos que utilizam gradiente de pressão como força motriz são os processos conhecidos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Esses processos têm sido aplicados com a finalidade de concentrar, fracionar e purificar soluções aquosas, como por exemplo no tratamento de efluentes nucleares (OLIVEIRA, 2013). Esses processos não apresentam grandes diferenças entre si, entretanto, na prática a morfologia das membranas, os materiais retidos e as condições de operação apresentam muitas diferenças. A Tabela 4 mostra algumas diferenças quanto à morfologia, que está relacionado com o tamanho de poros das membranas, a massa molar (MM) que cada membrana retém e o material que permeia.

Tabela 4: Características morfológicas dos principais PSM (BORGES *et al*, 2006)

Processo	Diâmetro dos poros (μm)	Material retido	Material que permeia
Microfiltração (MF)	0,09 -10	Material em suspensão, bactéria (MM > 500 Da*)	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	0,004 – 0,01	Colóides, macromoléculas (MM > 2000 Da)	Água, sais e moléculas de baixa MM
Nanofiltração (NF)	0,001 – 0,005	Moléculas de MM média (entre 500 e 2000 Da)	Água, sais monovalentes, multivalentes e moléculas de baixa MM
Osmose inversa (OI)	< 0,002	Material solúvel	Água (solvente)

*Da corresponde à unidade de massa atômica de elementos ou compostos e corresponde a 1/12 da massa de um átomo de C – 12 em seu estado fundamental.

2.8 Tipos de membranas

As membranas podem ser poliméricas, obtidas a partir de soluções de polímeros, como por exemplo: poli(éter sulfonas) (PES); polisulfona (PSU), polivinilpirrolidona (PVP), entre outros, e membranas inorgânicas, conhecidas por cerâmicas, produzidas com óxidos metálicos, tais como: óxidos de alumínio (Al_2O_3), zircônio (ZrO_3), titânio (TiO_2), ou uma combinação entre estes (MULDER, 2000).

As membranas poliméricas podem ser produzidas através de diversas técnicas, sendo a mais utilizada o processo de inversão de fase (Figura 11), onde a solução polimérica é precipitada em um banho contendo um não solvente, geralmente água (BORGES *et al*, 2006).



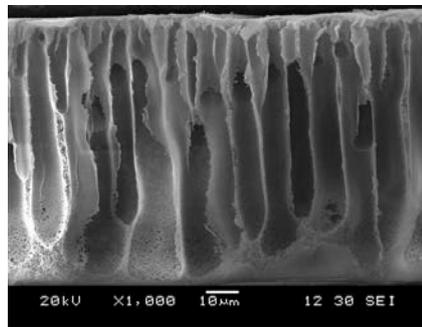
Figura 11 – Preparação de membrana polimérica pela técnica de inversão de fase (CNEN, 2007)

As membranas poliméricas são as mais utilizadas, devido principalmente ao menor custo, pois as membranas cerâmicas apresentam um custo muito mais elevado, entretanto, suas melhores propriedades garantem estabilidade química, resistência térmica ($T > 280^{\circ}\text{C}$), estabilidade biológica, resistência a solventes orgânicos e pH ácidos. As membranas cerâmicas possuem resistência química superior às orgânicas.

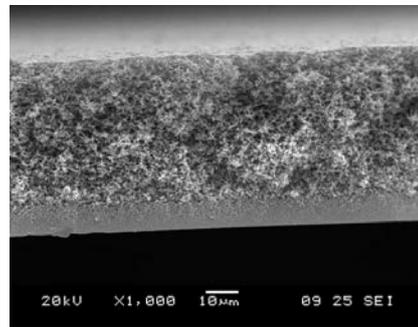
Quanto à morfologia, as membranas poliméricas podem ser divididas em simétricas e assimétricas e subdivididas quanto à estrutura dos poros:

Simétricas – podem ser densas ou porosas, e a porosidade se apresenta uniforme ao longo de sua espessura (Figura 12a)

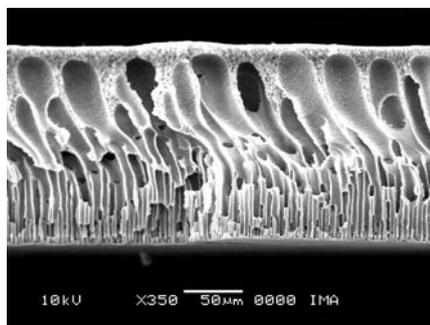
Assimétricas – podem ser densas (integral), porosas, e densas (composta), apresentam gradiente de porosidade ao longo de sua espessura (Figura 12b e 12c), a densa integral é formada por dupla camada, sendo que o suporte e a camada seletiva são do mesmo material, enquanto que a composta é formada por um suporte poroso e a camada seletiva são de materiais diferentes (Figura 12d) (BORGES *et al*, 2006).



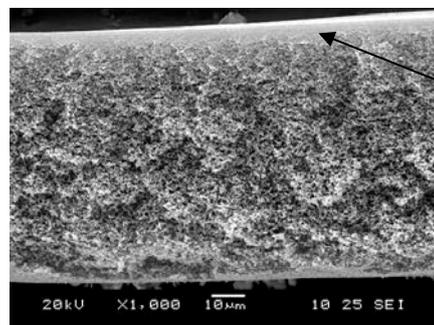
(a) Simétrica



(b) Assimétrica densa integral



(c) Assimétrica porosa



(d) Assimétrica densa composta

Figura12 - Micrografias ilustrativas das principais morfologias nas seções transversais de membranas sintéticas produzidas no IEN
(adaptado de CNEN, 2007)

A seguir será feita uma descrição do processo de nanofiltração, foco deste estudo.

2.8.1 Nanofiltração

A nanofiltração (NF) é um processo no qual se utiliza uma membrana composta, constituída por um suporte poroso, que oferece resistência mecânica, geralmente de poli(éter sulfona) (PES) ou polisulfona (PSU), obtida pela técnica de inversão de fase. E uma camada seletiva, densa e fina, responsável pela seletividade. Para a camada seletiva têm sido usados com sucesso poliuretanos e poliamidas aromáticas, através da técnica de polimerização interfacial (BORGES *et*

al, 2006; MULDER, 2000). A Figura 13 mostra uma micrografia da microestrutura da seção transversal de uma membrana de NF comercial.

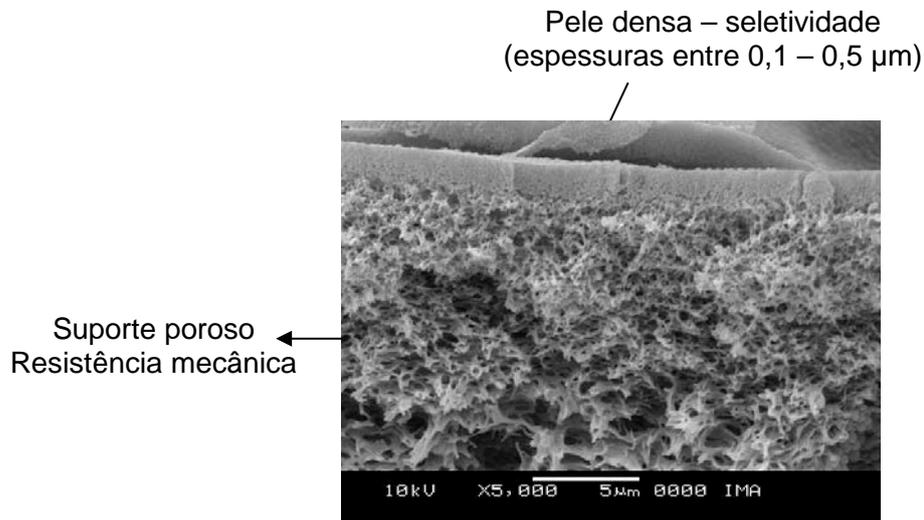


Figura 13- Micrografia da estrutura da seção transversal de uma membrana comercial de NF (CNEN, 2007)

Membranas com camada seletiva de poliamidas aromáticas, com grupo amida (-CONH-), apresentam boa resistência a solventes orgânicos e podem ser usadas em pH entre 2 e 11, entretanto apresenta baixa tolerância ao cloro, menor que $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ (AVLONITIS *et al*, 1992; LOPES, 2006). Membrana de nanofiltração apresenta maior seletividade a sais multivalentes, como sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), ao redor de 98%, mas baixa rejeição aos íons cloretos (Cl^-), na faixa de 20-70%.

O desempenho de uma membrana é avaliado em termos de fluxo e seletividade. O fluxo (J) é a vazão de permeado por unidade de área da membrana. Conforme mencionado, o transporte através da membrana de nanofiltração ocorre devido à ação da diferença de pressão sobre os componentes da solução de alimentação e o fluxo permeado (J_p), é proporcional à diferença de pressão ($\Delta P - \Delta \pi$), e pode ser escrita pela equação 1 (BORGES *et al*, 2006).

$$J_p = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

J_p = fluxo permeado pela membrana ($L \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

L_p = permeabilidade hidráulica ($L \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}$)

ΔP = diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana

$\Delta \pi$ = diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana

A seletividade é uma medida da taxa relativa de permeado de diversos componentes através da membrana. A capacidade seletiva da membrana de nanofiltração é medida através do coeficiente de rejeição (R), definido como a fração de soluto retida pela membrana, para uma dada concentração de alimentação (BORGES *et al*, 2006).

$$R(\%) = \frac{C_a - C_p}{C_a} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

onde, C_a é a concentração de soluto na solução de alimentação e C_p a concentração de soluto na solução permeada.

Membranas de nanofiltração apresentam dois mecanismos de separação:

- Exclusão por tamanho do soluto, isto é, quando o tamanho do soluto for maior que o tamanho dos poros da membrana.
- Exclusão de cargas, denominadas como exclusão de Donnan, onde grupos iônicos fixos na matriz polimérica da membrana quando em contato com a água são carregadas rapidamente, devido à dissociação dos grupos funcionais da superfície polimérica, formando uma camada negativa ou positiva. Sendo assim, as interações eletrostáticas da carga do soluto com a membrana irão influenciar na rejeição, seguindo o princípio de cargas iguais se repelem (BACKER, 2004). A Figura 14 apresenta uma representação esquemática do mecanismo de exclusão por carga para membranas de nanofiltração (NF).

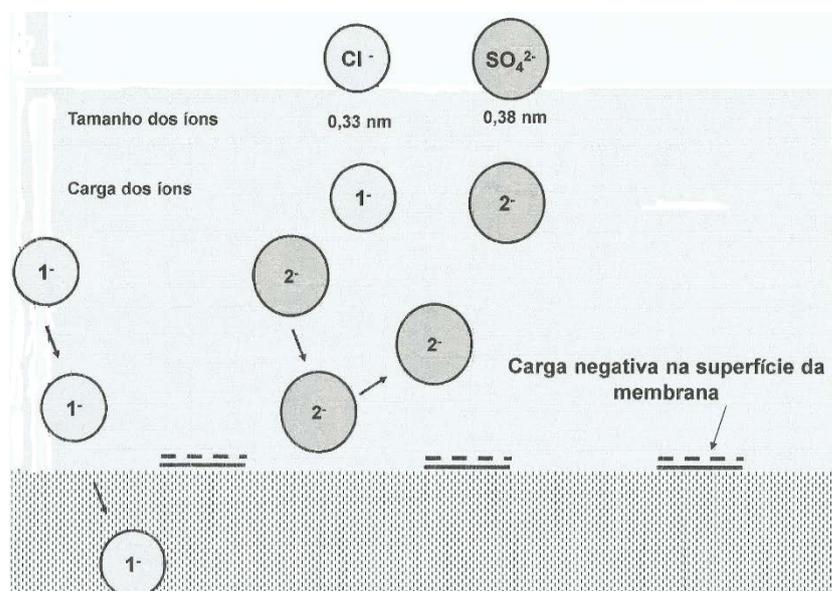


Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo de exclusão por carga de membranas de NF
(Adaptado por *BARBOSA, Celina Cândida Ribeiro*)

Em processos que utilizam a pressão como força motriz, normalmente ocorre a queda da permeabilidade com o tempo. Essa queda é inerente a todo processo de separação por membranas, essa queda é decorrente de um fenômeno denominado de polarização de concentração, e ocorre devido ao acúmulo de soluto na superfície da membrana e é intensificado pelo aumento da pressão (BORGES *et al*, 2006). Esse efeito pode ser minimizado utilizando sistema de escoamento tangencial (“cross flow”), onde a solução de alimentação escoia tangencialmente à superfície da membrana. Também se tem o modo de permeação frontal (“dead-end”), quando a solução de alimentação escoia perpendicularmente à superfície da membrana, provocando maior retenção de soluto na mesma. A Figura15 apresenta esquema comparando os dois modos de permeação, frontal e tangencial.

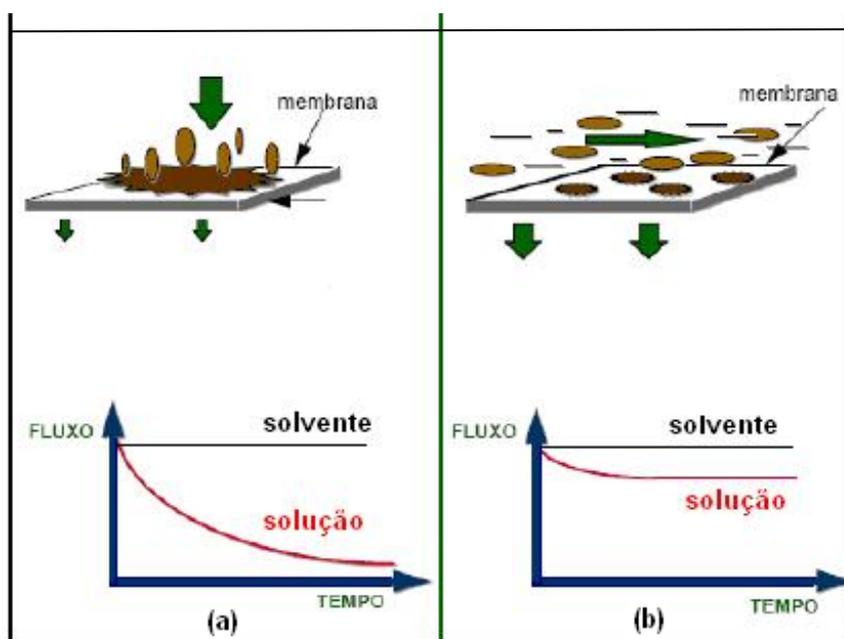


Figura15 - Esquema comparando os dois modos de permeação:

(a) frontal e (b) tangencial. (BORGES *et al*, 2005)

Pode-se observar na Figura 15a, escoamento frontal, o fluxo de permeado para um solvente puro permanece constante com o tempo, enquanto que com uma solução, o acúmulo de soluto na superfície da membrana provoca uma resistência à passagem do solvente, chegando a baixos valores de fluxo. Entretanto, no escoamento tangencial, Figura 15b, esse efeito pode ser fortemente reduzido, devido a hidrodinâmica de escoamento.

De modo geral, o desempenho de membranas de nanofiltração é avaliado por meio do fluxo permeado e da rejeição dos íons de interesse, e é fortemente influenciado pelas características físicas e químicas da solução de alimentação, pela composição da membrana e pelas condições de operação utilizadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os produtos, aparelhagem e procedimentos empregados, bem como os tipos de membranas utilizados para o tratamento da água residual proveniente da máquina de hidrocorte da NUCLEP.

3.1 Água residual

A água residual utilizada neste trabalho é uma mistura de água, abrasivo garnet e resíduo proveniente do corte das chapas de aço pelo processo de hidrocorte e foi cedida pela Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A (NUCLEP). Neste trabalho será citada como água residual da NUCLEP. O volume cedido foi de aproximadamente 24L. A amostra de água residual foi recebida conforme estocada na piscina da máquina de hidrocorte. A máquina deve operar com a piscina sempre cheia, com a finalidade de amortecer o jato d'água a alta pressão. O excedente dessa água é vazada continuamente por uma tubulação que leva a uma estação de tratamento dentro da NUCLEP, e em seguida retornando para o Rio Cação.

3.2 Membranas

As membranas utilizadas neste estudo foram comerciais, sendo: uma membrana de ultrafiltração (UF) PW/GE 402ST da General Electric Osmonics e três membranas de nanofiltração (NF): Thin Film/DK e Thin Film/Sepa CF produzidas pela Osmonics e Thin Film/NF9A, produzida pela Applied Membranes Inc. Para simplificar a citação neste trabalho, serão adotados novos códigos, as quais passam a ser escritas como UF, Dk, Sepa e NFA9, respectivamente. As membranas foram utilizadas em módulos para membrana plana. Todas as membranas foram preservadas em água destilada por um período de no mínimo 12h antes de serem utilizadas.

3.3 Produtos e aparelhagem utilizados

- Frasco Kitassato
- Funil de Buchner
- Filtro de papel qualitativo 42 (125mm de diâmetro), e 2,5 µm de tamanho de poro, marca Whatman
- Cloreto de sódio (NaCl), marca Vetec Quimica Fina, grau analítico (seco a 130°C/2h)
- Sulfato de magnésio (MgSO₄), marca Vetec Quimica Fina, grau analítico (seco a 110°C/2h)

3.4 Equipamentos

- Bomba a vácuo marca Edward
- Balança digital, modelo BK300, marca Gehaka, d=0,001g
- Cromatografia de íons, marca Metron modelo 883 Basic IC plus e coluna Metrosep A SUPP 5.
- pHmetro, modelo DM-21, Digimed
- Condutímetro e célula de condutividade K=1 cm, modelo DM-32, Digimed
- Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo frontal Amicon, pressão máxima de operação de 6,2 bar, marca Millipore
- Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento fluxo tangencial, pressão máxima de operação de 70 bar, marca Osmonics
- Trocador de calor, Thermo Haake P5 e Haake DC 10, marca Thermo Electron Corporation
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo Tabletop TM 3000, marca Hitach
- Medidor de laboratório de EC/TDS/NaCl, modelo HI 2300, marca Hanna Instruments
- Florescência de raios-x –EDXRF-800HS da Shimadzu.
- ICP EOS modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon

3.5 Sistemas de permeação utilizados

3.5.1 Pré-tratamento da água residual

A amostra de água residual recebida, conforme mencionado na seção 3.1, foi retirada da piscina da máquina de hidrocutte. Esta água apresenta vários resíduos oriundo do processo de hidrocutte e não pode ser utilizada direto nas membranas, pois a deposição de partículas suspensas tende a depositar na superfície da membrana formando a conhecida polarização por concentração, um dos fatores que limita o bom desempenho dos PSM (BORGES *et al*, 2006; MULDER, 2000).

Antes de se iniciar o tratamento da água residual com as membranas, foi realizado um pré-tratamento por filtração a vácuo desta água, fazendo-se uso de um funil de Buchner acoplado a um kitassato. O pré-tratamento foi realizado em duas etapas: sendo que a primeira filtragem foi realizada com filtro de papel 41 da Whatman, com 8 μm de tamanho de poro para reter material particulado, e em seguida em um filtro de papel 42 Whatman, com 2,5 μm de tamanho de poro, com a finalidade de reter os sólidos suspensos (Figura 16b e 16c). A montagem da aparelhagem utilizada e material retido pode ser vista na Figura 16.



Figura 16- Montagem da aparelhagem para o pré-tratamento da água residual (a); característica do material retido nas duas etapas de pré-tratamento: (b) filtro com tamanho de poro de 8 μm e (c) filtro com 2,5 μm . (AUTOR, 2015)

Após o pré-tratamento, a água residual foi permeada nas membranas de nanofiltração utilizando dois sistemas de permeação: frontal e tangencial, que serão descritos abaixo:

3.5.2 Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo frontal

Esse sistema, instalado no laboratório do IEN, é constituído por uma célula de deslocamento frontal, modelo XFOFU7601 Amicon, e um tanque de alimentação de 800 mL. A pressão máxima de operação é de 6,2 bar (0,62 MPa) e é utilizado para pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 350 mL), para testes preliminares ou em baixa pressão. A área efetiva da membrana deste sistema é de 0,0040 m². O sistema é pressurizado por ar comprimido seco, cuja função é carrear a solução de alimentação através da membrana. Esse sistema foi utilizado para ambas as membranas, UF e NF na pressão de 5 bar (0,5 MPa).

Para o experimento foram utilizadas membranas comerciais circulares, de 76 mm de diâmetro. As membranas permaneceram em água destilada por no mínimo 12h antes de serem colocadas na célula de permeação, com a finalidade de hidratar a membrana. Em seguida, a mesma foi acomodada na célula e preenchida com água destilada e na pressão de 5 bar iniciou a compactação da membrana. A compactação é a acomodação da estrutura da membrana na pressão de operação, e é atingida quando a vazão (mL/s) se apresenta constante após três leituras em intervalos de 20 min. O fluxo permeado (J_p) é calculado a partir da média das três medidas de vazão, aplicando a equação 3.

$$J_p(Lm^{-2} h^{-1}) = \frac{Vazão(L s^{-1}) \times 3600(s/h)}{área da membrana(m^2)} \quad \text{eq. 3}$$

A Figura 17 apresenta a montagem do arranjo experimental desse sistema.

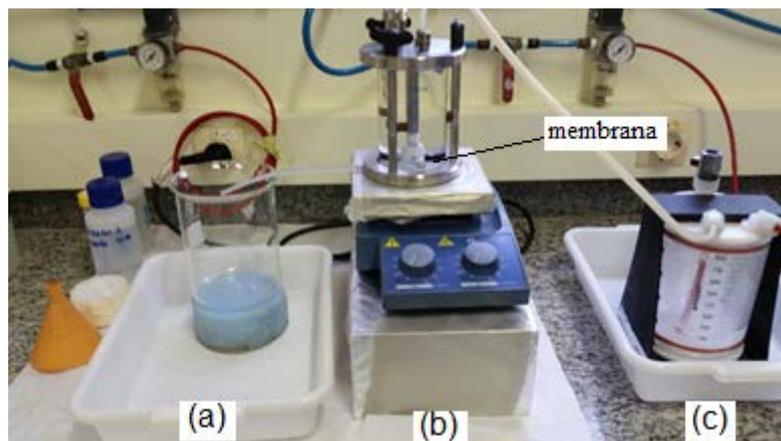


Figura 17 - Arranjo experimental do sistema de permeação frontal:
 (a) Solução permeada, (b) célula de permeação com agitação e
 (c) tanque de alimentação (AUTOR, 2016)

3.5.3 Sistema de permeação com célula de filtração com deslocamento de fluxo tangencial

Para experimentos neste sistema, instalado no laboratório do IEN, foi utilizada uma unidade de filtração de escala de laboratório, o qual possibilita obter dados rápidos e precisos de desempenho utilizando um volume mínimo de amostra. O sistema de filtração utilizado foi o módulo SEPA® CF II Membrane Element Cell, da Osmonics. As Figuras 18 e 19 mostram um diagrama esquemático deste sistema e o arranjo experimental utilizado neste trabalho, respectivamente. Este sistema é simples, constituído de uma bomba de alta pressão (até 70 bar), manômetros, rotâmetro, banho termostático, reservatório de alimentação com volume máximo de 10 L para circulação da solução de alimentação, um módulo que acomoda a membrana plana, válvulas e manômetros. Nesse sistema a membrana plana com área de 140 cm^2 ($0,0140 \text{ m}^2$) é acomodada no interior de “módulos”, conforme mostra a Figura 20. O módulo é de aço inox e possui uma entrada de alimentação, uma saída do concentrado, solução que não passa através da membrana, e a saída do permeado. Este módulo apresenta condições de escoamento igual às dos módulos de sistemas industriais. No escoamento tangencial a alimentação escoava paralelamente à superfície da membrana enquanto que o permeado é transportado

transversalmente pela membrana; esta prática reduz a retenção de material na superfície da membrana evitando o processo de polarização por concentração, fenômeno muito comum a todo processo de separação por membranas (BORGES *et al*, 2006).

Com este sistema pôde ser avaliado a influência do tempo de permeação no fluxo permeado e na rejeição das membranas. A permeação foi realizada recolhendo o permeado continuamente, isto é, concentrando a solução de alimentação, neste caso a água residual NUCLEP.

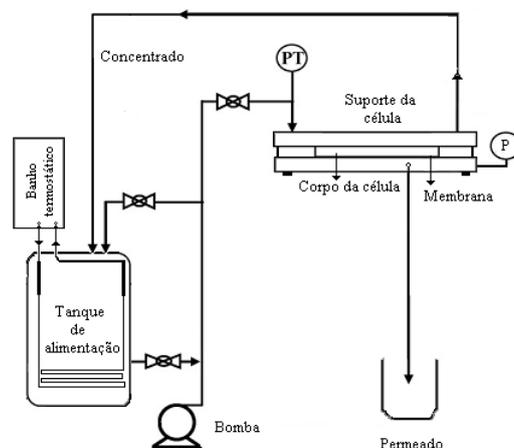


Figura 18 - Diagrama esquemático do sistema de permeação de fluxo tangencial (OLIVEIRA, 2013)



Figura 19 – Arranjo experimental utilizado nos testes de permeação da água residual da NUCLEP(AUTOR,2016)

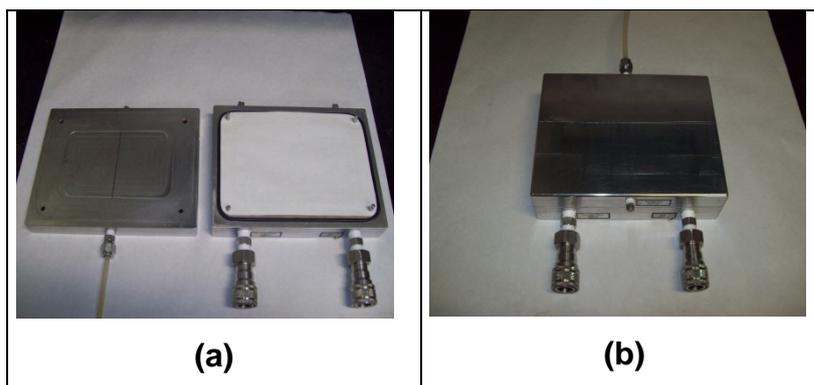


Figura 20 - Foto do modo de colocação da membrana no módulo:
(a) módulo aberto com a membrana fixada e (b) módulo fechado
(AUTOR, 2016)

3.6 Métodos Analíticos

Neste capítulo serão descritos os métodos analíticos aplicados neste trabalho.

3.6.1 Caracterização das membranas

A caracterização foi realizada somente para as membranas de nanofiltração, sendo avaliado inicialmente quanto à seletividade aos íons cloreto e em seguida o sulfato. Essa avaliação deve ser realizada antes de serem utilizadas para permear a água residual. Esse procedimento tem a finalidade de garantir que a membrana apresenta integridade física, isto é, não apresenta danos em sua camada seletiva.

3.6.1.1 Seletividade (rejeição salina)

A capacidade seletiva de membranas é estimada pela rejeição (R), definida como a fração de soluto retida pela membrana, e depende da concentração da solução de alimentação, e é calculada através da equação 2 (seção 2.8.1). A rejeição é realizada com soluções de cloreto de sódio e sulfato de magnésio e foi realizada em cada membrana de nanofiltração (DK, Sepa e NFA9), antes de permear a água residual. A seletividade foi avaliada em ambos os sistemas de

permeação utilizados: frontal (Amicon) a 5 bar e tangencial (Osmonics) nas pressões de 10 e 15 bar.

Após compactação da membrana, conforme mencionado na seção 3.5.2, com água destilada ($k = 0,5$ a $3 \mu\text{Scm}^{-1}$), a água foi removida da célula e em seguida preenchida com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) (1000 mg L^{-1} , pH 7), solução de alimentação, e permeada à pressão de 5 bar no sistema de permeação frontal (Figura 18). Os primeiros 50 mL foram descartados. Uma nova alíquota de 50 mL foi retirada e reservada, juntamente com uma amostra da solução de alimentação de cloreto de sódio para análise. Para a rejeição do sulfato, a célula foi lavada com água destilada a pressão de 5 bar. A água foi removida da célula e em seguida preenchida com uma solução de sulfato de magnésio (MgSO_4) (1000 mg L^{-1} , pH 7) à pressão de 5 bar, se repetindo o mesmo procedimento com NaCl. A concentração de íons cloreto e sulfato na alimentação e no permeado foi determinada por cromatografia de íons.

A seletividade das membranas aos íons cloreto e sulfato no sistema de permeação tangencial foi realizada aplicando o mesmo procedimento conforme descrito para o sistema frontal acima, entretanto, nas pressões de 10 e 15 bar.

3.6.2 Cromatografia de íons

A cromatografia de íons foi utilizada para a análise das soluções de cloreto e sulfato das soluções de alimentação e dos permeados e avaliada a rejeição desses íons pelas membranas utilizadas neste trabalho. A cromatografia também foi utilizada para determinar a concentração de cloreto na água residual NUCLEP.

A cromatografia de íons é baseada no fenômeno de troca iônica entre íons em solução e de mesmo sinal na superfície de um sólido insolúvel de alta massa molecular, (resina). É uma técnica sensível e seletiva aplicada para a separação de íons, mesmo em baixas concentrações, em coluna específica, seguida pela detecção condutimétrica. Essa técnica analítica é aplicada para determinação de íons como: cloreto, fluoreto, brometo, nitrato, sulfato e fosfato. Neste trabalho foi utilizado um equipamento da Metrohm, modelo 883 Basic IC plus e coluna Metrosep A SUPP 5.

3.6.3 Fluorescência de raios-x (FRX)

A FRX é uma técnica não destrutiva que permite uma análise química qualitativa e quantitativa de materiais sólidos ou de soluções, estabelecendo uma proporção em que cada elemento se encontra presente. A técnica de FRX consiste em submeter a superfície da amostra a um feixe de raios-x (feixe primário - monocromático), excitar cada átomo na superfície da amostra e colher os feixes de radiação emitidos pelos elementos que integram a matriz (feixe secundário – policromático). A capacidade de penetração do feixe primário varia de acordo com a densidade da amostra. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da amostra, através de efeito fotoelétrico, deixando-os excitados. Quando o átomo relaxa, emite raios-x fluorescentes. A área do pico de um elemento é proporcional à quantidade deste sinal. A concentração de cada elemento de uma amostra é calculada através da comparação das áreas de todos os picos de cada elemento encontrado na amostra e fechará a composição em 100%, distribuindo as concentrações de acordo com a participação da área dos picos de cada elemento.

A FRX foi aplicada para analisar o abrasivo “Garnet” utilizado na máquina de hidrocutagem e da água residual NUCLEP para identificar os elementos presentes. A análise foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF-800HS Shimadzu) equipado com um detector de Si(Li) e tubo de raio-x de ródio, instalado no laboratório do IEN.

3.6.4 Condutividade elétrica (k)

Devido à rápida resposta que o medidor de condutividade elétrica oferece, a determinação de “k” das soluções de alimentação e permeados da água residual NUCLEP foi utilizado esse método.

Condutividade elétrica é a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. Nos líquidos essa condução é feita por íons e o valor de “k” reflete a soma das contribuições de todos os cátions e ânions presentes na solução. Entretanto, a fração de corrente transportada depende da concentração e da facilidade com que

os íons se movimentam no meio. Os íons têm a facilidade de se movimentar e serem atraídos pelo eletrodo, fechando o circuito elétrico. De forma simplificada, “k” representa a concentração de íons, e assim, está associada à concentração de sólidos totais dissolvidos (STD).

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no condutivímetro Digimed modelo DM-32, com eletrodo DMC-10 e $K=1$ cm com faixa de leitura de $100 \mu\text{Scm}^{-1}$ a 100mScm^{-1} . O condutivímetro é munido de um compensador e coeficiente de temperatura.

3.6.5 Sólidos totais dissolvidos (STD)

Refere-se à concentração de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes na solução. Estes podem estar nas formas moleculares, ionizadas ou microgranulares. As medidas de STD foram realizadas no medidor de laboratório HANNA, modelo HI 2300, sonda de condutividade HI 76310, solução de calibração $1413 \mu\text{Scm}^{-1}$ e temperatura de referência de 25°C .

3.6.6 Espectroscopia de emissão óptica por plasma Indutivamente acoplado - ICP OES

O ICP OES é uma técnica muito utilizada para análise elementar, principalmente por sua característica multielementar, e alta sensibilidade. O princípio fundamental da ICP OES consiste na propriedade dos átomos emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições de análise. Os elementos da amostra são ionizados por um plasma indutivo de argônio, que atinge temperaturas entre 7000K e 10000K , promovendo a excitação dos elementos químicos, possibilitando sua quantificação. A amostra deve ser preparada por processo de digestão ácida, com objetivo de remover compostos orgânicos da mesma. As análises foram realizadas no ICP OES modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon e os parâmetros do plasma foram: potência: 1150W ; velocidade da bomba peristáltica: 20rpm ; fluxo do gás do plasma: 12L min^{-1} ; fluxo do gás de revestimento: $0,2 \text{L min}^{-1}$; pressão de nebulização: $2,5 \text{bar}$ e foi utilizado umidificador de argônio.

4 Metodologia experimental

Este capítulo apresenta a prática experimental aplicada no processo de tratamento da água residual NUCLEP utilizando membranas de nanofiltração nos dois sistemas de permeação, frontal e tangencial.

Conforme mencionado na seção 3.5.1, antes da permeação da água residual NUCLEP, foi realizada uma etapa de pré-tratamento, com a finalidade de reter particulados e sólidos suspensos, para evitar o processo de polarização por concentração na superfície da membrana de nanofiltração.

4.1 Permeação no sistema frontal Amicom

Inicialmente, foi utilizado o sistema de permeação frontal, com pressão máxima de operação de 5 bar, área de membrana de 0,0040 m² e volume de 350 mL. A membrana foi hidratada em água destilada por 12h antes de realizar a compactação na célula de permeação frontal. Em seguida, a célula foi preenchida com água destilada, bem como o tanque de alimentação, de modo que a célula de permeação permaneça com o mesmo volume durante o processo de compactação (seção 3.5.2). O sistema sob agitação, foi pressurizado a 5 bar, iniciando a compactação da membrana. A compactação é atingida quando a vazão (mL/s) se apresenta constante após três leituras em intervalos de 20 min. O fluxo permeado (J_p) é calculado a partir da média das três medidas de vazão, aplicando a equação 3.

Após a compactação da membrana, se retirou a água destilada da célula de permeação e do tanque de alimentação e adicionada a água residual NUCLEP, aproximadamente 350 mL. O sistema foi pressurizado a 5 bar novamente, e iniciado a permeação da água residual na membrana. O permeado foi recolhido até o fator de redução de volume (FRV) entre 80 - 90%. Ao término, os permeados foram devidamente identificados como: Permeado NCP 1 (membrana DK), Permeado NCP 4 (membrana Sepa) e Permeado NCP 7 (membrana NFA9) e conservados sob refrigeração para análise de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos (STD) e cromatografia de íons.

4.2 Permeação no sistema tangencial Osmonics

O sistema de permeação tangencial foi utilizado para permeação da água residual nas pressões de 10 e 15 bar. Nesse sistema, a alimentação escoava paralelamente à superfície da membrana enquanto que o permeado é transportado transversalmente pela membrana; esta prática reduz a retenção de material na superfície da membrana evitando o processo de polarização por concentração, fenômeno muito comum a todo processo de separação por membranas.

O processo de compactação da membrana é realizado do mesmo modo que no sistema frontal, a membrana já hidratada, é acomodada no módulo (ver Figura 21). A água destilada é colocada no tanque de alimentação, aproximadamente 2 L de água é suficiente. O equipamento é ligado e a pressão ajustada na pressão do teste, a bomba faz com que a água circule pelo sistema, e no caso de compactação da membrana, o permeado deve retornar para o tanque de alimentação. A compactação é atingida quando a vazão (mL/s) se apresenta constante após três leituras em intervalos de 20 min. O fluxo permeado (J_p) é calculado a partir da média das três medidas de vazão, aplicando a equação 3.

Após a compactação da membrana, a água destilada foi retirada do tanque de alimentação e adicionada a água residual NUCLEP, aproximadamente 1,5 L. O sistema foi pressurizado nas pressões de cada experimento, isto é, 10 e 15 bar. A saída de permeado foi desligada do retorno para o tanque de alimentação e se iniciou o recolhimento da água residual. Esse equipamento desliga automaticamente quando o volume do sistema chega num valor mínimo, 0,5 L. Os permeados foram recolhidos até o fator de redução de volume (FRV) ao redor de 70%. Ao término, os permeados dos experimentos a 10 e 15 bar foram devidamente identificados como: Permeados NCP 2 e 3 (membrana DK), Permeados NCP 5 e 6 (membrana Sepa) e Permeados NCP 8 e 9 (membrana NFA9), respectivamente, e conservados sob refrigeração para análise de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos (STD) e cromatografia de íons.

O mesmo procedimento foi realizado para todas as membranas testadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição da água residual NUCLEP

Inicialmente a composição da água residual e do abrasivo foi analisada através de FRX para identificar os elementos presentes. Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se os resultados da composição do abrasivo “Garnet” e da água residual sem tratamento, isto é, conforme disponibilizada para este estudo.

Tabela 5 – Resultado da análise química do abrasivo “Garnet” por FRX

Composição Química	Resultado (%)
SiO ₂	37,254
Fe ₂ O ₃	29,739
Al ₂ O ₃	17,214
CaO	9,102
MgO	4,259
TiO ₂	1,723
MnO	0,461
K ₂ O	0,096
SO ₃	0,063
CuO	0,040
Cr ₂ O ₃	0,026
ZnO	0,011
SrO	0,007
ZrO ₂	0,005

Tabela 6 – Resultado da análise química por FRX da água residual NUCLEP sem tratamento

Composição Química	Resultado (mg L⁻¹)
SiO ₂	35221,30
Fe ₂ O ₃	10413,17
Al ₂ O ₃	18631,52
CaO	3260,33
MgO	4621,35
TiO ₂	1938,59
MnO	221,90
K ₂ O	182,73
SO ₃	79,47
Cr ₂ O ₃	48,17
NiO	37,16
CuO	22,04
ZnO	-
SrO	-
ZrO ₂	-

Pode-se observar que a água residual apresenta grandes concentrações de Si, Fe e Al, provavelmente intensificado pelos principais constituintes do abrasivo “Garnet”, enquanto, Mg, Cr, Ti, Mn, Cu, Ni, tem origem da composição de aços.

Antes de realizar a permeação nas membranas, a água residual foi pré-tratada em filtro de papel quantitativo de 8 µm e 2,5 µm de tamanho de poro, com a finalidade de reter particulados e sólidos suspensos. Esse procedimento é recomendado quando se usa membranas para o tratamento de efluentes, para evitar a polarização por concentração e/ou incrustação na superfície da membrana. A Tabela 7 apresenta o resultado da análise química por FRX da água residual NUCLEP pré-tratada com filtro quantitativo de 2,5 µm de tamanho de poro.

Tabela 7 – Resultado da análise química por FRX da água residual NUCLEP pré-tratada (filtro quantitativo 2,5 µm)

Composição Química	Resultado (mgL⁻¹)
SiO ₂	48,68
Fe ₂ O ₃	15,75
Al ₂ O ₃	559,40
CaO	-
MgO	-
TiO ₂	-
MnO	-
K ₂ O	-
SO ₃	-
Cr ₂ O ₃	-
NiO	-
CuO	26,42
ZnO	8,96
SrO	-
ZrO ₂	-

O pré-tratamento em filtro de papel 2,5 µm foi muito eficiente na retenção de particulados e de alguns compostos, quando comparado com a Tabela 6. É importante ressaltar que o limite de detecção da FRX varia com o tipo de amostra, mas de modo geral, acima de 10 mg L⁻¹ para elementos pesados (faixa do Ti ao U) e acima de 20 mg L⁻¹ elementos leves (faixa do Na ao Sc). Também pode ser observado, que a ausência do cloro (Cl), se deve ao fato de que a água que é injetada na máquina de hidrocorte é previamente tratada para retirada do cloro e permeada em osmose inversa, conforme mencionado na seção 2.6.1.

5.2 Caracterização das membranas de nanofiltração

Geralmente os fabricantes fornecem algumas informações sobre a membrana, como as propriedades de transporte (fluxo permeado, permeabilidade hidráulica e seletividade). A seletividade é mensurada através da rejeição das espécies iônicas ao cloreto e sulfato, e que por sua vez, são parâmetros básicos para a

caracterização e comparação com os valores experimentais nas condições em que foram testadas. Desta forma, antes de iniciar a permeação da água residual NUCLEP, a membrana foi compactada e caracterizada quanto à rejeição salina de cloreto e sulfato nas pressões utilizadas nos testes. Neste estudo foram testadas três membranas de nanofiltração, identificadas como Dk, Sepa e NFA9. A Tabela 8 apresenta os valores de fluxo permeado e rejeição aos íons cloreto e sulfato para as três membranas.

Tabela 8: Resultados da caracterização das membranas testadas (NFA9; Sepa CF e DK), nas pressões de 5*, 10 e 15 bar

Membranas/Fabricante	Pressão (bar)	Rejeição (%)		Fluxo Permeado (L m ⁻² h ⁻¹)
		Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	
NFA9/ Applied Membranes	5	88,8	97,3	33,6
	10	91,2	98,3	64,4
	15	92,5	97,7	86,6
Sepa CF/Osmonics	5	53,8	97,4	10,8
	10	63,3	97,5	27,3
	15	64,2	97,2	40,1
DK/Osmonics	5	14,1	90,0	2,8
	10	14,6	95,5	11,7
	15	16,6	92,5	30,1

* Realizado no sistema de permeação frontal (Amicom)

Sabe-se que o fluxo permeado depende da pressão aplicada, da resistência química e mecânica da membrana, do material da camada seletiva (hidrofóbica ou hidrofílica). As hidrofóbicas não apresentam afinidade com água, enquanto a hidrofílica interage com água (MULDER,2000). As rejeições de cloreto e sulfato se encontram dentro dos valores esperados para membranas de nanofiltração. Para cloreto, membranas de NF podem se apresentar na faixa de 0 a 70% e para sulfato entre 95 e 99%. A rejeição a espécies iônicas pode variar, pois dependem da concentração e temperatura da solução de alimentação (SCHÄFER,2005).

5.3 Avaliação da água residual NUCLEP após permeação nas membranas de nanofiltração, DK, Sepa e NFA9.

5.3.1 Condutividade elétrica (k)

Os experimentos de permeação da água residual NUCLEP foram realizados em dois sistemas de permeação: fluxo frontal e fluxo tangencial, descritos nas seções 3.5.2 e 3.5.3.

Após a permeação da água residual NUCLEP nas membranas, os permeados foram analisados quanto a condutividade elétrica e pH.

A Tabela 9 apresenta os valores de condutividade e pH dos permeados, bem como, da água residual sem pré-tratamento e com pré-tratamento em filtro de papel 2,5 μm .

Tabela 9: Resultados das medidas de condutividade elétrica (**k**) e pH da água residual NCP (sem pré-tratamento e pré-tratada) e da água permeada nas membranas: DK, Sepa CF e NFA9, nas pressões de 5, 10 e 15 bar.

Amostras	Membrana	Pressão (bar)	k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH
Água residual NCP sem pré-tratamento	-	-	57,82	-
Água residual NCP Pré-tratada*	-	-	51,50	6,87
Permeado NCP 1	DK	5	25,66	6,78
Permeado NCP 2	DK	10	21,90	7,12
Permeado NCP 3	DK	15	34,85	7,10
7,00 \pm 0,15				
Permeado NCP 4	SEPA	5	8,10	7,10
Permeado NCP 5	SEPA	10	19,87	7,08
Permeado NCP 6	SEPA	15	26,72	6,65
6,94 \pm 0,20				
Permeado NCP 7	NFA9	5	3,51	6,84
Permeado NCP 8	NFA9	10	5,00	6,74
Permeado NCP 9	NFA9	15	4,20	6,65
6,74 \pm 0,06				

* Filtro de papel 2,5 μm tamanho de poro

A condutividade elétrica da água residual NUCLEP pré-tratada em filtro de papel 2,5 μm , não apresentou significativa alteração em relação a não tratada, devido ao fato de que filtro de papel não retém sais. A condutividade elétrica dos permeados diminuíram para todas as membranas estudadas, se destacando a membrana NFA9, com os menores valores, em média 4 $\mu\text{S/cm}$, muito abaixo do valor estabelecido pela fabricante da máquina de hidrocorde, de 45 $\mu\text{S/cm}$ (Tabela 1). Os valores de pH apresentaram pouca variação, entre 6,65 a 7,12 e se encontram dentro da faixa sugerida para a água de alimentação da máquina de hidrocorde, de 6,0 a 8,5. A membrana NFA9 apresentou o menor desvio padrão, $\pm 0,06$, podendo ter alguma relação com o material da membrana (BACKER, 2004).

De modo geral, se observa que a condutividade elétrica aumentou com a elevação da pressão. Durante a permeação, a alimentação vai se tornando mais concentrada, provocando redução tanto na rejeição como no fluxo. Esse comportamento é esperado, pois o aumento da pressão osmótica reduz a força motriz para o transporte do solvente, entretanto aumenta o gradiente de concentração, facilitando a passagem de solutos (BORGES *et al*, 2006).

5.3.2 Análise do cloreto

A qualidade da água de alimentação da máquina de hidrocorde deve seguir a especificação sugerida pelo fabricante, sendo o cloreto um bom indicador da qualidade da água tratada pelas membranas testadas neste estudo, cuja concentração ideal de cloreto na água de alimentação é de 1,0 mgL^{-1} (Tabela 1).

Na Tabela 10, a concentração de cloreto da água residual NUCLEP pré-tratada apresentou 16,9 mg L^{-1} . Este valor identifica uma falha na eliminação preliminar do cloreto

, pois a água de alimentação é tratada antes de entrar na máquina de hidrocorde, conforme descrito na seção 2.6.1 onde o cloro deve ser eliminado para não degradar a membrana de osmose inversa, bem como componentes da máquina, por exemplo, o cabeçote de corte (Figura 3).

Observando as concentrações de cloreto na água residual NUCLEP permeada na membrana NFA9, mostram os menores valores, rejeitando 93% de cloreto na pressão de 15 bar (permeado NCP 9, no valor de 1,2 mgL^{-1} , em relação à água residual pré-tratada, 16,9 mgL^{-1} . Membranas de nanofiltração normalmente

apresentam dois mecanismos de rejeição: por tamanho do íon e por carga do íon. No caso do cloreto, íon com tamanho de 0,33 nm e carga monovalente (Cl^-), facilmente passaria através da membrana de nanofiltração, que tem tamanho de poros na faixa de 1 a 10 nm, entretanto a membrana apresentou as melhores rejeições, provavelmente essa membrana apresenta pequeno tamanho de poro. Essa rejeição é confirmada na caracterização da membrana NFA9 antes da permeação da água residual, onde a membrana rejeitou em média 91 % de cloreto (Tabela 8). Entretanto, o sulfato, apresentou baixa rejeição no permeado NCP 9, 27% (Tabela 10), em relação à água pré-tratada, apesar do valor estar próximo do valor ideal de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

A concentração de nitrato para todas as membranas estudadas se encontra entre $0,018$ e $0,542 \text{ mg L}^{-1}$, bem abaixo do valor estabelecido de 10 mg L^{-1} (Tabela 1).

Tabela 10: Resultados da cromatografia de íons das amostras de água residual NUCLEP, permeadas nas membranas: NFA9, Sepa CF e DK, nas pressões de 5, 10 e 15 bar

Amostra Membrana/Pressão	Concentração (mg L ⁻¹)					
	Fluoreto (F ⁻)	Cloreto (Cl ⁻)	Brometo (Br ⁻)	Nitrato (NO ₃ ⁻)	Fosfato (PO ₄ ⁼)	Sulfato (SO ₄ ⁼)
Água residual NCP Pré-tratada*	1,220	16,904	0,394	0,805	0,668	2,107
Permeado NCP 1 DK / 5 bar	0,148	4,500	0,262	0,148	-	1,078
Permeado NCP 2 DK / 10 bar	0,103	3,856	0,224	0,061	-	1,653
Permeado NCP 3 DK / 15 bar	0,411	4,256	0,350	-	-	1,425
Permeado NCP 4 Sepa CF/ 5 bar	-	1,738	0,281	0,542	-	1,877
Permeado NCP 5 Sepa CF/ 10 bar	0,041	1,831	0,264	0,018	-	1,434
Permeado NCP 6 Sepa CF / 15 bar	0,038	5,490	0,253	0,107	-	1,251
Permeado NCP 7 NFA9 – 5 bar	1,051	0,798	0,356	-	-	0,998
Permeado NCP 8 NFA9 / 10 bar	-	1,124	0,268	0,041	-	1,207
Permeado NCP 9 NFA9 / 15 bar	0,050	1,206	0,301	0,211	-	1,533

*Filtro de papel 2,5 µm tamanho de poro

Para avaliar melhor o processo de tratamento da água da CEDAE da NUCLEP, inicialmente analisou-se duas amostras de água: água da CEDAE, retirada na entrada do sistema de tratamento e a água após o tratamento por osmose inversa (OI). Na Tabela 11, pode-se observar que a concentração de cloreto na água de OI não foi alterada, ambas apresentaram 5,3 mgL⁻¹, desta forma, foi realizado um teste para certificar de que a água de OI da NUCLEP realmente apresentava a mesma concentração de cloreto. A água de OI da NUCLEP foi permeada na membrana de nanofiltração NFA9, que apresentou as melhores rejeições de cloreto (Tabela 8).

Pode-se notar que a concentração foi reduzida para aproximadamente 0,35 mg L⁻¹. Como constatado, a rejeição de cloreto foi de 93%. Este fato levou a deduzir que a membrana de OI do sistema de tratamento da água da NUCLEP está com sua seletividade comprometida.

Tabela 11: Resultados da cromatografia de íons em amostras de água residual sem tratamento; água CEDAE; água de osmose e água de osmose (OI) permeada em membrana de NFA9.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)					
	Fluoreto (F ⁻)	Cloreto (Cl ⁻)	Brometo (Br)	Nitrato (NO ₃ ⁻)	Fosfato (PO ₄ ⁼)	Sulfato (SO ₄ ⁼)
Água residual NCP (sem tratamento)	1,220	16,904	0,394	0,805	0,668	2,107
Água CEDAE	0,337	5,360	0,375	0,661	-	0,458
Água de osmose da NUCLEP	0,150	5,303	0,465	-	-	0,989
Água de osmose da NUCLEP permeada na membrana NFA9*	-	0,348	0,360	-	-	0,815

* realizada no sistema de permeação frontal a 5 bar

5.3.3 Sólidos totais dissolvidos (STD)

A qualidade de uma água pode ser classificada de acordo com a quantidade de sólidos dissolvidos, águas que apresentam STD < 1000 mg L⁻¹ são ditas doce (MCNEELY et al, 1979)

. Um dos parâmetros sobre a qualidade da água de entrada na máquina de hidrocorde é o STD, cuja recomendação é 5 mg L⁻¹ (Tabela 1). A Tabela 12 apresenta os valores de STD para todos permeados, e podemos verificar que os

permeados da membrana NFA9 nas pressões de 5, 10 e 15 apresentaram STD dentro da especificação.

Tabela 12 – Resultados das medidas de sólidos totais dissolvidos (STD) dos permeados da água residual NCP nas membrana Dk, Sepa e NFA9, nas pressões de 5, 10 e 15 bar

Amostras	Membrana	Pressão (bar)	STD (mg L⁻¹)
Permeado NCP 1	DK	5	13,53
Permeado NCP 2	DK	10	12,80
Permeado NCP 3	DK	15	17,00
Permeado NCP 4	SEPA	5	4,83
Permeado NCP 5	SEPA	10	8,95
Permeado NCP 6	SEPA	15	13,50
Permeado NCP 7	NFA9	5	2,04
Permeado NCP 8	NFA9	10	3,08
Permeado NCP 9	NFA9	15	1,87

A Tabela 13 apresenta um resumo das várias águas avaliadas neste estudo: água residual NUCLEP sem tratamento, pré-tratada com filtro de papel 2,5 µm, permeada em membrana de UF, água de osmose e água de osmose permeada na membrana de NFA9 e o permeado da água residual NUCLEP, permeado NCP 9, para comparar os valores de “k” e o STD.

Tabela 13 - Valores de condutividade elétrica (**k**) e sólidos totais dissolvidos (STD) das várias águas residuais NCP avaliadas e águas de osmose inversa.

Amostras	k ($\mu\text{S/cm}$)	STD (mgL^{-1})
Água residual NCP sem tratamento	57,82	27,50
Água residual NCP pré-tratada em filtro quantitativo 2,5 μm	55,40	27,00
Água residual NCP permeada em membrana de UF	51,50	25,70
Água de osmose recolhida na NCP	53,09	25,60
Água de osmose da NCP permeada na membrana NFA9	2,49	1,25
Permeado NCP 9	~4,0	1,87

Pode-se observar que os valores de condutividade da água residual sem tratamento, pré-tratada e passada em membrana de ultrafiltração (UF) não apresentaram alterações significativas. Membranas de UF apresenta tamanho de poros na faixa de 0,1 a 0,01 μm , mas esse valor depende do fabricante. Desta forma, a membrana não se mostrou eficiente, rejeitando menos de 10%. O teste com a UF foi realizado devido ser a membrana apropriada, para aplicação como pré-tratamento, antes da permeação na membrana de nanofiltração. Esta medida é uma prevenção quanto ao depósito de material na superfície da membrana de NF,

evitando a polarização por concentração e outros tipos de deposição na superfície da membrana, prejudicando o desempenho da mesma, como a diminuição do fluxo de permeado, aumento da passagem de soluto através da membrana e, por conseguinte a diminuição da rejeição, dentre outros problemas (BORGES *et al*, 2006).

De um modo geral, pode-se afirmar que a qualidade da água residual da NUCLEP tratada com as três membranas de nanofiltração apresenta condições de retornar para o processo de hidrocloro, entretanto, será necessário a realização de um planejamento operacional. Se a qualidade da água residual NUCLEP tratada pelas membranas de nanofiltração ainda não é satisfatória, um refino dos parâmetros da água é possível a implantação de módulos em cascata (BORGES *et al*, 2006), onde o permeado do primeiro estágio é a corrente de alimentação do segundo estágio, e assim sucessivamente, conforme está representado na Figura 21. A quantidade de módulos vai depender da qualidade requerida bem como análise de custos.

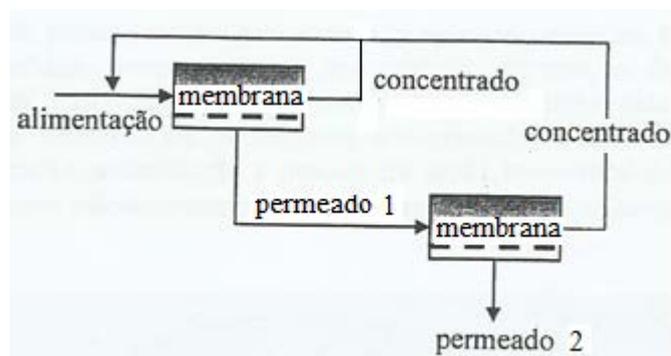


Figura 21- Representação de um sistema em cascata (BORGES *et al*, 2005)

5.3.4 Espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado - ICPOES

A técnica de ICP-OES foi muito importante para analisar a água residual sem tratamento, água da concessionária CEDAE, de osmose e o permeado da membrana NFA9, que apresentou os melhores resultados. A Tabela 14 apresenta as

concentrações dos elementos químicos especificados pelo fabricante da máquina de hidrocorde, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 14: Resultado de análise de ICP-OES das amostras das águas: residual pré-tratada; CEDAE, águas de osmose e do permeado NCP 9

Amostras	Concentrações (mgL ⁻¹)					
	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Si
Água residual NCP pré-tratada em filtro quantitativo 2,5 µm	4,12	<0,006	0,81	<0,002	0,47	2,63
Água CEDAE	1,79	0,38	0,70	0,39	0,35	2,76
Água de osmose recolhida na NCP	0,38	<0,006	0,02	<0,002	1,16	2,68
Água de osmose da NCP permeada na membrana NFA9	0,33	<0,006	0,04	<0,002	0,06	0,12
Água residual permeada na membrana NFA9 (Permeado NCP 9)	0,05	<0,006	0,02	<0,002	0,06	0,10

Pode-se observar que a água residual após tratamento com a membrana NFA9 a 15 bar apresentou as concentrações mais baixas, até mesmo em relação a água de osmose da Nuclep, confirmando o resultado de que a camada seletiva da membrana de osmose pode estar degradada.

A Tabela 15 apresenta a comparação de alguns parâmetros da qualidade recomendada da água de alimentação para a máquina de hidrocorde com a água residual NUCLEP tratada com a membrana de nanofiltração NFA9. Os resultados

mostram, a princípio, que a água residual da NUCLEP poderá ser aproveitada se tratada devidamente e retornar como água de alimentação para a máquina de hidrocorte, contribuindo com o uso sustentável de água e reduzindo o consumo de água tratada para fins industriais. Este estudo deverá ser complementado com análises dos parâmetros não determinados, para garantir total qualidade da água tratada neste estudo.

Tabela 15 – Comparação dos parâmetros físico-químicos da qualidade da água de alimentação do hidrocorte, com o permeado da membrana NFA9 a 15 bar (Permeado NCP 9)

Parâmetro	Unidade	Ideal	Permeado NCP 9
Alcalinidade	normal	10	ND
Cálcio	mg L ⁻¹	0,5	0,05
Cloro total	mg L ⁻¹	0,4	-
Cloreto	mg L ⁻¹	1,0	1,21
Dióxido de Carbono	mg L ⁻¹	0	ND
Dureza Total (CaCO ₃)	mg L ⁻¹	1,0	ND
Ferro	mg L ⁻¹	0,01	<0,006
Magnésio	mg L ⁻¹	0,1	0,02
Manganês	mg L ⁻¹	0,1	<0,002
Nitrato	mg L ⁻¹	10	0,21
Oxigênio	mg L ⁻¹	0,1	-
Sílica	mg L ⁻¹	1	0,12
Sódio	mg L ⁻¹	1	0,06
Sólidos Totais Dissolvidos	mg L ⁻¹	5	1,87
Sulfato	mg L ⁻¹	1	1,53
Turbidez	NTU	1	ND
Condutividade	µS/cm	45	4,20
pH	-	6,5-8,5	6,65

ND – não determinado

6 CONCLUSÕES

As conclusões principais deste trabalho são:

- Este estudo demonstrou que é possível tratar a água residual produzida na máquina de hidrocorte da Nuclep por membranas poliméricas de nanofiltração.
- A permeação da água pré-tratada em filtro de papel 2,5 μm na membrana de ultrafiltração PW/GE 402ST não se mostrou eficiente como pré-tratamento para as membranas de nanofiltração.
- A eficiência das membranas DK, Sepa e NFA9, foi avaliada através da condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos dos permeados, sendo que todas as membranas apresentaram condutividade elétrica abaixo do valor especificado para a água de alimentação da máquina de hidrocorte, que é de 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- De modo geral, a condutividade elétrica dos permeados nas membranas de NF aumentou com o incremento da pressão. Esse comportamento é explicado, pois o aumento da pressão osmótica reduz a força motriz para o transporte do solvente, entretanto aumenta o gradiente de concentração, facilitando a passagem de solutos.
- A membrana NFA9 apresentou os menores valores de condutividade elétrica, para todas as pressões aplicadas, entre 3,5 e 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valores abaixo do especificado pelo fabricante da máquina de hidrocorte (45 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- A membrana NFA9 apresentou os menores valores de sólidos totais dissolvidos, para todas as pressões aplicadas, entre 1,87 a 3,08 mg L^{-1} , valores abaixo do especificado pelo fabricante da máquina de hidrocorte, que é de 5 mg L^{-1} .

- A técnica de análise por cromatografia de íons foi adequada e muito importante para avaliar a eficiência das membranas de nanofiltração. Todas as membranas apresentaram boa rejeição em relação à água residual, sendo que a NFA9 se mostrou mais eficiente para a rejeição do cloreto, 93%, nitrato 95% e para sulfato, 27%, apesar do valor de sulfato estar bem próximo do valor ideal para a água, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.
- A água de OI da NUCLEP que alimenta a máquina de hidrocorte apresentou alta concentração de cloreto, $5,3 \text{ mg L}^{-1}$, muito superior a mesma água de osmose NUCLEP tratada na membrana NFA9, $0,35 \text{ mg L}^{-1}$, evidenciando que a membrana de osmose inversa do sistema de tratamento da água da NUCLEP pode estar com sua camada seletiva comprometida.
- De um modo geral, a qualidade da água residual da NUCLEP tratada com membranas de nanofiltração apresenta condições de retornar para o processo de hidrocorte, entretanto, será necessário a realização de um planejamento operacional. Se a qualidade da água residual tratada ainda não está satisfatória, pode ser melhorada com a implantação de módulos em cascata, onde o permeado do primeiro estágio é a corrente de alimentação do segundo estágio.
- Os resultados de ICP OES foram muito importantes neste estudo, mostrando que é possível tratar a água residual NUCLEP com membrana de nanofiltração. A membrana NFA9 apresentou concentrações abaixo das especificadas pelo fabricante.
- Como conclusão geral, pode-se dizer que a aplicação do processo de separação por membrana de nanofiltração na água residual da NUCLEP pode ser utilizado até como pré-tratamento antes de passar pela membrana de osmose, preservando-a.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVLONITIS, S.; HANBURY, W.T.; HODGKIES, T. "Chlorine degradation of aromatic polyamide" **Desalination** 85, 321-324, (1992).

BACKER, R.W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd ed. John Wiley&Sons, Ltd, 2004, 535 p.

BORGES, C. P, et al. **Fundamentos e operação dos processos de nanofiltração e osmose inversa**: apostila. Rio de Janeiro: Programa de Engenharia Química-COPPE, 2005.

BORGES, C. P.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por membranas**, E-papers, 2006. 179p.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (Brasil). Instituto de Engenharia Nuclear. **Relatório técnico final**: desenvolvimento de membranas de nanofiltração com alta resistência química para dessulfatação da água do mar. Coordenação de: Celina Cândida Ribeiro Barbosa; Maria Carmen Moreira Bezerra; Katia Regina Silva Alves da Rosa. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

FRANCO, F. V. A. **Corte mediante chorro de água-abrasivo**. Valdivia-Chile: Universidad Austral , 2003.128 pag.

Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos (COPPETEC). Programa de Engenharia Química. **Relatório técnico final**: Estudo de biodegradabilidade de efluente industrial gerados na mesa de hidrocorte. Coordenação de: Márcia Walquiria de C. Dezotti, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

LEITE, Z.T.C. "**Aplicação do processo combinado ultrafiltração-diafiltração na produção de queijo tipo ricota com teor reduzido em cálcio**". Tese de Doutorado - Instituto de Química /UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

Manual de Pré instalação da Flow Mach4 4090C Disponível em: f<<http://www.flowwaterjet.com.br>> Acesso em: Fevereiro 2017.

Manual de operação da Purified Tecnologia em tratamento de água (Maio 2011).

MCNEELY,R.N.; NEIMANIS, V.P.; DWYER, L. Water Quality Sourcebook: A Guide to Water Quality Parameters. Ottawa, Canadá, 1979.

MULDER, M. **Basic Principles of Membranes Technology**. 2nd ed. Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, 2000. 564p.

Nuclebrás Equipamentos Pesados S.A (Brasil). **Relatório de Gestão do Exercício de 2015**. Disponível em: <<http://www.nuclep.gov.br>> Acesso em: Janeiro 2017.

OLIVEIRA, E.E.M. “**Avaliação de membranas de nanofiltração para o tratamento de rejeito radioativo líquido**”. Tese de Doutorado - Instituto de Química /UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

Programa de Desenvolvimento de Submarinos, Ministério da Defesa (Brasil). Disponível em: <<https://www1.mar.mil.br/prosub/>>Acesso em: Março 2017.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G. AND WAITE, T.D. **Nanofiltration: principles and applications**. Elsevier, Oxford, 2005, 560 p.

ANEXO - Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISQP), com diversos aspectos do abrasivo “Garnet”



Garnet Waterjet Abrasives

Flow International Corporation

23500 64th Avenue South | Kent, Washington 98032 USA
253.850.3500 | 800.446.FLOW | 283.813.9377 fax
info@flowcorp.com | www.flowcorp.com

Material Safety Data Sheet

Section 1 - Chemical Product and Company Identification

Product/Chemical Name:	Garnet Abrasive Grains and Powders
Chemical Formula:	(Fe, Mg) ₂ Al ₂ (SiO ₄) ₂
CAS Number:	1302-62-1
Other Designations:	Almandite and Pyrope Garnet
General Use:	Industrial Abrasives
Manufacturer:	Barton Mines Company, LLC. 1557 State Route 9 • Lake George, New York 12845 USA Phone: 518-798-5462 (7:30 AM - 5:30 PM EST) • Fax: 518-798-5728 Emergency Phone: 518-798-5462, 518-251-2296 or 518-798-5510

Section 2 - Composition / Information on Ingredients

Ingredient Name:	Almandite and Pyrope Garnet (Primary Ingredient)
ACGIH TLV TWA:	10 mg/m ³ Total Dust
CAS Number:	1302-62-1
% Weight:	94 - 99.6%
Trace Impurities:	0.4 - 6% misc. trace minerals consisting of Hornblende, Magnetite, and Feldspar.

Section 3 - Physical and Chemical Properties

Physical State:	Solid	Water Solubility:	Not Soluble in water
Appearance and Odor:	Red, Pink, Whitish Grains or Powders	Other Solubilities:	Not Relevant
Odor Threshold:	No odor	Boiling Point:	Not Relevant
Vapor Pressure:	Not Relevant	Melting Point:	1,315° C (2,399° F)
Vapor Density (Air = 1):	Not Relevant	Viscosity:	Not Relevant
Specific Gravity (H₂O = 1):	3.9 - 4.1	Mean Refractive Index:	1.77 - 1.79
pH:	Not Relevant	Evaporation Rate:	Not Relevant

Section 4 - Fire Fighting Measures

Flash Point:	Non-flammable solid
Flash Point Method:	Not Relevant
LEL:	Not Relevant
UEL:	Not Relevant
Flammability Classification:	Not Relevant
Extinguishing Media:	Use appropriate extinguishing media for surrounding fire.
Unusual Fire or Explosion Hazards:	None

