



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**USO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM  
FRIGORÍFICO DE ABATE DE AVES**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. José Carlos Cunha Petrus

**HERBERT LIMA BELO DA SILVA**

**Florianópolis**

**2005**

# **“USO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM FRIGORÍFICO DE ABATE DE AVES”**

Por

**HERBERT LIMA BELO DA SILVA**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus  
**Orientador**

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Gláucia Maria Falcão de Aragão  
**Coordenadora do CPGEA**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

---

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

---

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

**Florianópolis, 16 de setembro de 2005.**

*À minha mãe, irmãos, avó, familiares e amigos, pelo apoio e amor; à Christianne e Cynthia Barbosa pelo incentivo, ajuda, compreensão e amizade; e em memória do meu amado e querido pai.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas possibilidades, oportunidades, força, esclarecimento, benção e a minha existência.

À minha mãe pelo amor, saudades e apoio em todos os planos, me dando todo suporte para que eu pudesse morar em outra cidade/estado, corroborando com a superação de mais esse degrau da minha vida pessoal e acadêmica, culminando na realização desse nosso sonho.

À Christianne e Cynthia Barbosa que possibilitaram minha vinda a Santa Catarina/Florianópolis, me acolhendo na sua casa como se eu fosse um irmão, tornando-a também minha. Por toda ajuda, incentivo, compreensão, convívio e amizade dispensados.

Ao Prof. José Carlos Cunha Petrus pelos ensinamentos repassados; confiança e credibilidade conferidos a mim; paciência e compreensão; pela orientação, logística e meios para o desenvolvimento do nosso trabalho e pelo convívio de mais de 2 anos, tratado com respeito, profissionalismo e generosidade.

A indústria Macedo Koerich S.A. e seus responsáveis, pelo fornecimento do material de trabalho, em especial à Ana Paula Corrêa, pelo suporte, parceria e empreendedorismo.

Aos profissionais, técnicos e estagiários dos laboratórios do EQA (LABSEM, ENGEBIO, PROALI, LTE, LABMASSA), em especial, Denise Moritz, Claudimir Carminatti, Luciane Juliano, Angelina Lima e Fabrício Santana pela colaboração e suporte no desenvolvimento desse trabalho.

A todos os professores do EQA que foram meus mestres, me ajudando com ensinamentos, incentivo e auxílio.

Aos colegas de classe, em especial, Giandra Volpato e Alexandra Vendrúsculo, pelo apoio, ajuda e cumplicidade.

A todos meus amigos e colegas de Belém e Florianópolis, em especial, Thiago da Silva, Thiago Fascin e Pedro Oikawa pelo incentivo, ajuda, compreensão, paciência e companheirismo.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2 OBJETIVO GERAL .....	2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 QUESTÃO AMBIENTAL .....	4
2.1.1 Recursos hídricos .....	4
2.1.2 Reuso de águas residuárias .....	6
2.1.3 Uso industrial de efluentes tratados .....	7
2.2 INDÚSTRIA FRIGORÍFICA DE ABATE E PROCESSAMENTO DE AVES .....	9
2.2.1 Processamento de frangos .....	10
2.2.1.1 Sangria .....	11
2.2.1.2 Escaldagem de frangos .....	12
2.2.1.3 Evisceração .....	12
2.2.1.4 Resfriamento de frangos .....	13
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS .....	13
2.3.1 Ultrafiltração .....	16
2.3.2 Materiais poliméricos .....	17
2.3.3 Preparação de membranas poliméricas .....	18

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
3.1	MATERIAIS .....	20
3.1.1	<b>Materiais utilizados na preparação das membranas .....</b>	<b>20</b>
3.1.2	<b>Equipamentos utilizados nas determinações analíticas .....</b>	<b>21</b>
3.1.3	<b>Equipamentos utilizados nas filtrações .....</b>	<b>21</b>
3.1.4	<b>Efluentes .....</b>	<b>25</b>
3.2	MÉTODOS .....	26
3.2.1	<b>Preparação das membranas .....</b>	<b>26</b>
3.2.2	<b>Condicionamento físico das membranas .....</b>	<b>29</b>
3.2.3	<b>Obtenção e pré-tratamento dos efluentes .....</b>	<b>29</b>
3.2.4	<b>Filtração dos efluentes .....</b>	<b>29</b>
3.2.5	<b>Programa de limpeza .....</b>	<b>31</b>
3.2.6	<b>Quantificação do depósito adsorvido na superfície das membranas .....</b>	<b>32</b>
3.2.7	<b>Determinação do ponto de corte das membranas .....</b>	<b>32</b>
3.2.8	<b>Análises físico-químicas .....</b>	<b>33</b>
3.2.8.1	Determinação do pH .....	33
3.2.8.2	Determinação da condutividade elétrica .....	34
3.2.8.3	Determinação de cor .....	34
3.2.8.4	Determinação de turbidez .....	34
3.2.8.5	Determinação de sólidos totais .....	34
3.2.8.6	Determinação de sólidos suspensos totais .....	35
3.2.8.7	Determinação de sólidos dissolvidos totais .....	35
3.2.8.8	Determinação da demanda química de oxigênio .....	35
3.2.8.9	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Furier (FTIR) .....	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES .....</b>	<b>37</b>
4.2	<b>RESULTADOS PRELIMINARES .....</b>	<b>38</b>
4.2.1	<b>Influência da pressão .....</b>	<b>38</b>
4.2.2	<b>Influência da temperatura .....</b>	<b>40</b>

4.3	RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO PILOTO .....	40
4.3.1	<b>Condicionamento das membranas .....</b>	<b>41</b>
4.3.2	<b>Efeito da filtração em água de escaldagem com diferentes diluições .....</b>	<b>43</b>
4.3.3	<b>Efluente misto .....</b>	<b>45</b>
4.4	RESULTADOS FINAIS .....	48
4.4.1	<b>Limpeza das membranas .....</b>	<b>48</b>
4.4.2	<b>Quantificação do material adsorvido nas membranas durante a ultrafiltração .....</b>	<b>50</b>
4.4.3	<b>Variação das condições operacionais de processo .....</b>	<b>52</b>
4.4.4	<b>Histerese da membrana sob efeito da pressão crescente e decrescente .....</b>	<b>56</b>
4.4.5	<b>Retenção das membranas .....</b>	<b>58</b>
4.4.6	<b>Caracterização através de FTIR .....</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>61</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	61
5.2	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	62
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b>	Fluxograma das aplicações para reuso de efluentes Tratados .....	6
<b>FIGURA 2</b>	Fluxograma da linha de processamento de frangos .....	11
<b>FIGURA 3</b>	Esquema dos processos com membrana promovidos por pressão e seu poder de separação .....	16
<b>FIGURA 4</b>	Esquema da célula de filtração de bancada .....	22
<b>FIGURA 5</b>	Fotografia da célula de filtração de bancada .....	22
<b>FIGURA 6</b>	Esquema do equipamento piloto de filtração .....	23
<b>FIGURA 7</b>	Fotografia do equipamento piloto de filtração .....	24
<b>FIGURA 8</b>	Detalhes da célula de filtração do equipamento piloto .....	24
<b>FIGURA 9</b>	Fotografia dos efluentes utilizados nos experimentos .....	26
<b>FIGURA 10</b>	Fluxograma da formulação da solução polimérica .....	27
<b>FIGURA 11</b>	Esquema de preparação da membrana utilizando a técnica de inversão de fases em banho de não-solvente .....	28
<b>FIGURA 12</b>	Fotografia do suporte mecânico e das membranas preparadas e recortadas .....	28
<b>FIGURA 13</b>	Fluxos permeados da água de resfriamento em função da pressão, na célula de filtração de bancada .....	38
<b>FIGURA 14</b>	Fluxos permeados da água de resfriamento em função da temperatura, na célula de filtração de bancada .....	40
<b>FIGURA 15</b>	Fluxos permeados de água no condicionamento da membrana .....	41
<b>FIGURA 16</b>	Fluxos permeados da água de resfriamento obtidos de filtrações com membranas sem e com condicionamento .....	42
<b>FIGURA 17</b>	Amostras da água de resfriamento e seus permeados .....	43
<b>FIGURA 18</b>	Fluxos permeados da água de escaldagem e suas diluições .....	44
<b>FIGURA 19</b>	Fluxos permeados obtidos no condicionamento e filtração do efluente misto .....	45
<b>FIGURA 20</b>	Fluxos permeados obtidos no condicionamento, filtração e pós-limpeza do ensaio com o efluente misto .....	46

<b>FIGURA 21</b>	Fluxos permeados obtidos do efluente misto durante aplicação do programa de limpeza .....	47
<b>FIGURA 22</b>	Fluxos permeados obtidos no programa de limpeza da membrana utilizada com a água de escaldagem .....	49
<b>FIGURA 23</b>	Fluxos permeados obtidos no programa de limpeza da membrana utilizada com o efluente misto .....	50
<b>FIGURA 24</b>	Distribuição da massa de material adsorvido pela área da membrana na filtração do efluente misto .....	51
<b>FIGURA 25</b>	Fluxos permeados obtidos no ensaio de variação das condições operacionais em função da pressão transmembrana .....	52
<b>FIGURA 26</b>	Fluxos permeados obtidos no ensaio de variação das condições operacionais em função da velocidade tangencial .....	53
<b>FIGURA 27</b>	Fluxos permeados obtidos no ensaio de variação das condições operacionais em função da temperatura .....	54
<b>FIGURA 28</b>	- Histerese da membrana em função da pressão durante a filtração de água .....	56
<b>FIGURA 29</b>	Histerese da membrana em função da pressão durante a filtração de água de resfriamento .....	57
<b>FIGURA 30</b>	Histerese da membrana em função da pressão durante a filtração de água de escaldagem .....	58
<b>FIGURA 31</b>	Histerese da membrana em função da pressão durante a filtração do efluente misto .....	58
<b>FIGURA 32</b>	Espectros de FTIR das membranas de PVDF .....	59

**LISTA DE TABELAS E QUADROS**

<b>TABELA 1</b>	Produção em 2004 de algumas indústrias frigoríficas de abate de aves instaladas no Estado de Santa Catarina ...	10
<b>TABELA 2</b>	Características físico-químicas dos efluentes .....	37
<b>TABELA 3</b>	Características físico-químicas das amostras da água de resfriamento do ensaio em função da pressão, realizado na célula de bancada .....	39
<b>TABELA 4</b>	Características físico-químicas das amostras da água de resfriamento dos ensaios das membranas com e sem condicionamento .....	42
<b>TABELA 5</b>	Características físico-químicas das amostras obtidas nos ensaios com água de escaldagem e suas diluições .....	44
<b>TABELA 6</b>	Características físico-químicas das amostras do efluente misto e seus permeados .....	47
<b>TABELA 7</b>	Características físico-químicas das amostras obtidas no ensaio de variação das condições operacionais .....	55
<b>QUADRO 1</b>	Processos de separação com membrana e as forças motrizes promotoras .....	14
<b>QUADRO 2</b>	Condições operacionais utilizadas nas filtrações com a célula de bancada e equipamento piloto .....	31

**LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABEF	- Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frangos
Am	- Área da membrana [m <sup>2</sup> ]
C <sub>c</sub>	- Concentração de macromoléculas no concentrado [g/mL]
C <sub>p</sub>	- Concentração de macromoléculas no permeado [g/mL]
DMF	- N,N-Dimetilformamida
D.Q.O.	- Demanda Química de Oxigênio [mg O <sub>2</sub> /L]
ECO 92	- Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, em 1992.
ETE	- Estação de Tratamento de Efluentes
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
J	- Fluxo Permeado [L/h.m <sup>2</sup> ]
LABSEM	- Laboratório de Processos de Separação com Membranas
LTE	- Laboratório de Tratamento de Efluentes
P	- Peso [g ou mg]
PEG	- Polietilenoglicol
PVA	- Álcool Polivinílico
PVDF	- Polifluoreto de Vinilideno
R%	- Retenção [%]
SDT	- Sólidos Dissolvidos Totais [mg/L]
SST	- Sólidos Solúveis Totais [mg/L]
ST	- Sólidos Totais [mg/L]
T	- Temperatura [°C]
V	- Vazão Volumétrica [L/m <sup>2</sup> ]
UF	- Ultrafiltração
UFSC	- Universidade Federal de Santa Catarina
USDA	- United States Department of Agriculture

## RESUMO

A Avicultura nacional passou por grandes transformações na década de 70, que levaram ao aumento de produção e organização dos sistemas produtivos, principalmente na região Sul. No Estado de Santa Catarina, essas transformações impulsionaram a instalação de diversas indústrias frigoríficas de abate e processamento de aves, que consolidaram essa atividade econômica no mesmo, a ponto de algumas dessas indústrias serem as maiores e mais importantes do ramo no País. A cadeia produtiva do frango confere ao Brasil os títulos mundiais de segundo maior produtor e o primeiro lugar em exportações de carne de frango.

As indústrias frigoríficas, como as demais indústrias de alimentos, consomem grande volume de água que é fundamental ao processo e, portanto, também são grandes produtoras de efluentes industriais. A política nacional de recursos hídricos, seguindo uma tendência mundial, prevê o maior controle das fontes naturais de água e da emissão de poluentes no meio ambiente.

Atualmente no Brasil, a captação privada de água está sendo licenciada através de outorgas e em um futuro próximo será taxada. As questões de disponibilidade e escassez de água estão cada vez mais importantes e a busca de formas alternativas de suprimento e tratamento estão sendo pesquisadas.

O reuso de águas é uma dessas alternativas, propondo o tratamento de esgotos/efluentes para fins potáveis ou não-potáveis. Efluentes tratados possuem diversas possibilidades de aplicação, em especial, na indústria. Os processos de separação com membranas, sendo uma tecnologia relativamente nova, promissora e bastante eficiente, apresentam-se como alternativas viáveis para o tratamento de efluentes industriais visando a sua reutilização.

Neste trabalho, membranas poliméricas de PVDF (Polifluoreto de Vinilideno) foram preparadas utilizando a técnica de inversão de fases e coagulação do polímero em solução homogênea em banho de não-solvente. Estas membranas foram utilizadas no tratamento de três diferentes efluentes de uma indústria frigorífica de abate e processamento de frangos: Água de resfriamento, de escaldagem e o efluente oriundo da estação de tratamento de efluentes (ETE).

A água de resfriamento foi preliminarmente tratada com membrana em célula de filtração de bancada com fluxo perpendicular, para a investigação das condições operacionais ótimas, que resultassem em maiores fluxos permeados e baixos parâmetros físico-químicos, principalmente turbidez, cor e D.Q.O. Estes ensaios preliminares indicaram a pressão de 2 bar e a temperatura de 40°C, como condições favoráveis a um maior fluxo permeado. Desta forma, tanto a água de resfriamento, como a de escaudagem e o efluente da ETE foram filtrados em equipamento em escala piloto operando em fluxo tangencial, inicialmente utilizando-se estas mesmas condições experimentais, embora outras condições também tenham sido testadas.

A ultrafiltração com membranas apresentou eficiência na redução da condutividade elétrica, cor, turbidez e D.Q.O. das suspensões tratadas. De uma forma geral, os efluentes apresentaram expressiva redução de cor e eliminação quase total da turbidez. Para a água de resfriamento alcançaram-se redução superior a 77% na D.Q.O. e fluxos permeados de até 140 L/h.m<sup>2</sup>, enquanto para a água de escaudagem, fluxos permeados de até 50 L/h.m<sup>2</sup> e redução de 65% na D.Q.O. foram obtidos. Para o efluente misto, houve uma redução na D.Q.O. de no máximo 75% e fluxo permeado de 40 L/h.m<sup>2</sup>.

O depósito de material retido sobre a membrana durante uma filtração, foi quantificado e observou-se um aumento gradual a uma taxa praticamente constante até aproximadamente 2 horas depois de iniciado o processo.

As membranas novas (sem uso) foram submetidas ao teste de histerese e verificou-se uma compactação importante quando submetidas a um ciclo de pressão crescente e decrescente. Esta compactação foi quantificada pela redução de fluxo permeado para as diferentes suspensões filtradas.

Após o uso, foi testado um programa de limpeza das membranas. Os resultados foram variáveis em função das suspensões utilizadas na ultrafiltração. Para um melhor entendimento do processo de colmatagem das membranas, utilizou-se da técnica de FTIR (Espectroscopia na Região do Infravermelho), onde se constatou que somente a limpeza física da membrana foi capaz de eliminar parte expressiva do material adsorvido em sua superfície.

## ABSTRACT

The national Poultry passed through great transformations in the seventies' decade, which led to the production increase and organization of the productive systems, mainly in the South region. In the State of Santa Catarina, these transformations stimulated the installation of diverse slaughterhouse meat processing, which consolidated this economic activity in the same, culminating in the fact that some of these industries became the greatest and most important of the branch in the Country. The productive chain of chicken confers to Brazil the world-wide headings of according to producing greater and the first place in exportations of chicken meat.

The slaughterhouse industries, as well as other food industries, consume great volume of water, which is basic to the process and, therefore, also are great producers of industrial effluent. The national politics of hydric resources, following a world-wide trend, foresees the biggest control of natural water sources and the emission of pollutants in the environment.

Currently in Brazil, the private water captation is being permitted through grants and in a next future it will be taxed. The questions of availability and water scarcity are becoming more and more important and the search for alternative supplement forms and treatment are being researched.

The waters reuse is one of these alternatives, considering treatment of sewers/effluents for potable or non-potable ends. Treated effluents possess many possibilities of application, especially, the industry. The processes of separation with membranes, being a relatively new, promising and sufficiently efficient technology, are presented as excellent alternatives for the treatment of industrial effluents aiming at the reuse of the same ones.

In this work, polymerics membranes of PVDF were prepared using the technique of inversion of phases and coagulation of polymer in homogeneous solution in bath of not-solvent. These membranes were used in the treatment of effluent differents of a slaughterhouse meat processing: Water of chiller, effluent scalding and the deriving one of the effluent of treatment station.

The chiller water was preliminarily dealt with membrane in cell of group of benches filtration with perpendicular flow, for the inquiry of the excellent operational conditions, that resulted in high filtereds flows and low parameters

physicist-chemistries, mainly turbidity, color and C.O.D. These preliminary essays indicated the pressure of 2 bar and the temperature of 40°C, as conditions favorable to a bigger filtered flow. Thus, the water of chiller and of scalding and the effluent one of the effluent of treatment station were filtered in equipment in scale pilot operating in tangential flow, initially using these same experimental conditions, even so other conditions also have been tested.

The ultrafiltration with membranes presented efficiency in the reduction of the electric conductivity, color, turbidity and C.O.D. of the treated suspensions. Mostly, the effluents presented significant reduction of color and almost total elimination of the turbidity. For the chiller water they reached reduction maximum to 77% in the C.O.D. and filtered flows of up to 140 L/h.m<sup>2</sup>, while for the water of scalding, filtered flows of up to 50 L/h.m<sup>2</sup> and reduction of 65% in the C.O.D. were gotten. For the effluent compound, it had a reduction in the C.O.D. on maximum 75% and filtered flow of 40 L/h.m<sup>2</sup>.

The deposit of restrained material on the membrane during a filtration, a gradual increase to a practically constant tax was quantified and observed, until approximately 2 hours after initiated the process.

The new membranes (without use) were submitted to the test of hysteresis and an important compacting was verified when submitted to a cycle of increasing and decreasing pressure. This compacting was quantified by the reduction of permeated flow for the different filtered suspensions.

After the use, a program of cleanness of the membranes was tested. The results were changeable in function of the suspensions used in the ultrafiltration. For a better agreement of the process of fouling of the membranes, the FTIR technique was used, where if it evidenced that only the physical cleanness of the membrane was capable to eliminate expressive part of the material adsorbed in its surface.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de frangos e o primeiro exportador. O Estado de Santa Catarina é o segundo maior produtor brasileiro, sediando em seu território as maiores empresas do setor.

Na indústria frigorífica e de abate, como em qualquer outra indústria de alimentos, o consumo de água potável, seja do sistema público ou de sistema próprio de abastecimento, é muito grande em função do volume de água utilizado em diversas etapas do processamento. A água residuária de uma indústria de frangos, originada da limpeza (frangos, equipamentos e piso), escaldagem e resfriamento, possui elementos como sangue, penas, pele e gordura, que a tornam imprópria para reuso devido à alta carga poluente.

Esse efluente composto por diversos materiais orgânicos, se caracteriza por possuir elevada D.Q.O. (Demanda Química de Oxigênio), cor e turbidez, exigindo dos frigoríficos de abate de frangos a aplicação de tratamentos para o posterior descarte. Na maioria dos casos, esse efluente é submetido a um tratamento biológico em lagoas de estabilização ou em processo de lodos ativados, para então, o efluente tratado ser lançado no meio ambiente.

O reuso de água é uma alternativa de aproveitamento desse valioso recurso natural, que após devido tratamento, pode ser reutilizado no mesmo processo ou em processos que requeiram água menos nobre, como na limpeza de equipamentos, piso, banheiros e uso em jardinagem.

Além de uma questão ambiental, o reuso de água também tem uma importante implicação econômica. Acredita-se que, a exemplo de outros Estados, como o de São Paulo, a água possa vir a ser cobrada, mesmo quando captada e tratada pela própria empresa. Essa concepção condiz com a futura política de gerenciamento de recursos hídricos no Brasil.

Além dos tratamentos tradicionais aplicados ao tratamento de águas residuárias, como o biológico e o físico-químico, ou a combinação destes, outros tratamentos vêm se apresentando como complementares podendo ser aplicadas no tratamento terciário ou “acabamento” final. Uma destas técnicas é aquela que utiliza os processos com membranas poliméricas ou cerâmicas.

A ultrafiltração (UF) é um destes processos mais utilizados, tendo a pressão como força motriz para se conseguir a separação ou fracionamento de solutos e colóides presentes em uma solução ou suspensão. Normalmente a ultrafiltração permite separar, com bom desempenho, o material em suspensão e macromoléculas. Estas membranas apresentam ponto de corte da ordem de 1 a 300 kDa. Ou seja, elas são capazes de reter moléculas da ordem de 1.000 a 300.000 g/mol, dependendo do tamanho médio dos seus poros superficiais.

Nesse trabalho, três efluentes distintos de uma indústria frigorífica de abate e processamento de frangos foram tratados com membranas de ultrafiltração preparadas a partir de PVDF (Polifluoreto de Vinilideno). Foi avaliado o fluxo permeado, os parâmetros físico-químicos do efluente e do filtrado através de determinações como D.Q.O., cor, turbidez, pH, condutividade e sólidos. As membranas foram caracterizadas e submetidas a um programa de limpeza para a recuperação dos fluxos permeados iniciais.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso do processo de separação com membranas no tratamento de efluentes de uma indústria frigorífica de abate e processamento de aves, visando à possibilidade de reuso destes efluentes, valorizando-os e contribuindo para a redução do consumo de água tratada e do impacto negativo ao meio ambiente.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Preparar membranas microporosas a partir de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF), associado ao aditivo inorgânico Cloreto de Lítio (LiCl).

- 2 Testar a eficiência do uso membranas microporosas de PVDF no tratamento de água de resfriamento, água de escaudagem e efluente da estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria frigorífica de abate e processamento de aves.
- 3 Testar uma célula de filtração de bancada com fluxo perpendicular e um equipamento piloto com fluxo tangencial, no tratamento destes efluentes.
- 4 Verificar a variação de parâmetros operacionais durante a ultrafiltração sobre o fluxo permeado, demanda química de oxigênio, cor, turbidez, pH e condutividade elétrica dos efluentes e seus permeados visando a sua otimização.
- 5 Quantificar o depósito que se acumula sobre a superfície das membranas durante a filtração.
- 6 Estabelecer um programa de limpeza para as membranas, que seja capaz de recuperar o seu fluxo inicial.
- 7 Verificar a existência e a importância da histerese da membrana durante filtração de água destilada e dos efluentes investigados.
- 8 Verificar a colmatagem das membranas através de FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada uma breve abordagem relacionada à indústria de aves, à questão ambiental referente aos efluentes industriais e da tecnologia dos processos de separação com membranas. Tópicos esses, que englobam os fundamentos utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

### 2.1 QUESTÃO AMBIENTAL

#### 2.1.1 Recursos hídricos

A água cobre 75% da superfície de nosso planeta, somando um volume total de 1,4 bilhões de km<sup>3</sup>. Deste total, 97,3% estão nos oceanos. Dos 2,7% de água doce restantes, 79% encontram-se nas calotas polares e geleiras, 20,6% são águas subterrâneas de difícil acesso e somente 0,33% são águas superficiais. Do total das águas superficiais, 53% encontram-se em rios e lagos, 38% na umidade do solo, 8% na forma de vapor atmosférico e 1% encontram-se nos organismos vivos (FRONZA, 2004).

O Brasil possui 24% de toda água doce líquida do mundo, ficando em uma posição privilegiada em relação a muitas outras nações (FRONZA, 2004).

Os recursos hídricos desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de qualquer sociedade. Tanto o excesso quanto a escassez desse precioso recurso são altamente problemáticos e merecem a devida atenção. O planejamento e o gerenciamento integrado de recursos hídricos devem ser discutidos e analisados dentro do contexto da sustentabilidade (BRAGA *et al.*, 1998).

De maneira geral, existem duas razões pelas quais as alterações da relação entre disponibilidade hídrica e demanda de água podem ocorrer. A primeira delas se deve aos fatores naturais, associados às condições climáticas de cada região. A segunda razão está diretamente relacionada ao crescimento populacional, que acaba exercendo uma pressão cada vez mais intensa sobre os recursos hídricos, seja pelo aumento da demanda, ou então, pelos problemas relacionados à poluição destes recursos, devido ao desenvolvimento dessas atividades.

A racionalização do uso da água pelo homem contribui muito para a redução dos riscos de contaminação hídrica. Quanto menores os volumes de água utilizados e descartados pelas atividades humanas, menores serão as necessidades de tratamento e de seu acondicionamento às condições originais de pureza, conseqüentemente menor será o valor cobrado por litro. Para tanto, se faz necessário o uso de práticas de reutilização de águas (HÜBNER, 2001).

Através do ciclo hidrológico a água se constitui em recurso renovável. Quando reciclada através de sistemas naturais, é um recurso limpo e seguro, que é, através de atividade antrópica, deteriorada a níveis diferentes de poluição. Entretanto, uma vez poluída, a água pode ser recuperada e reusada para diversos fins benéficos. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reuso, estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, operação e manutenção associada. As possibilidades e formas potenciais de reuso dependem, evidentemente, de características, condições e fatores locais, tais como decisão política, esquemas institucionais, disponibilidade técnica e fatores econômicos, sociais e culturais (HESPANHOL, 2003).

As políticas tarifárias, praticadas pela maioria das companhias municipais e estaduais de saneamento, assim como o advento e a implementação das estruturas de outorga e cobrança, tanto na tomada da água como na diluição dos despejos produzidos, têm levado as indústrias a dedicarem atenção especial às novas tendências e tecnologias disponíveis para reuso e reciclagem de efluentes (HESPANHOL, 2003).

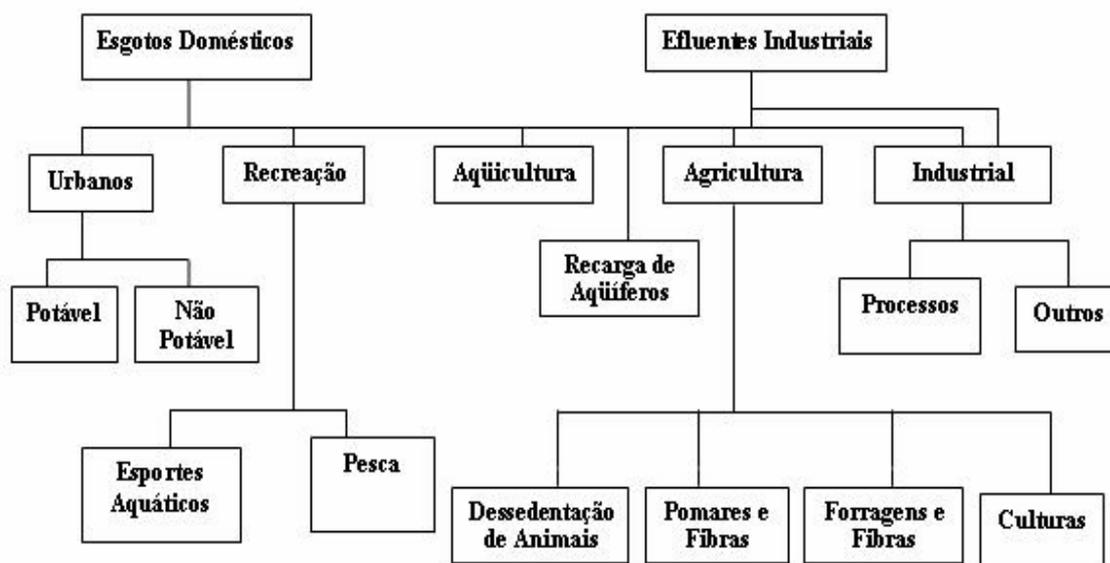
O notável crescimento em todo o mundo (governos, organismos internacionais, ecologistas e empresários), da certeza de que a água será a grande riqueza do próximo século, torna importante uma gestão eficaz do uso dos recursos hídricos nas indústrias (HÜBNER, 2001).

## 2.1.2 Reuso de águas residuárias

A Agenda 21 (1994) dedicou importância especial ao reuso, recomendando aos países participantes da ECO 92, à implementação de políticas de gestão direcionadas para o uso e reciclagem de efluentes, integrando proteção da saúde pública de grupos de risco, com práticas ambientais adequadas (FRONZA, 2004).

A opção pelo reuso da água visa, principalmente, garantir o atendimento às demandas exigidas para o desenvolvimento das diversas atividades humanas, possibilitando desta forma, que as aspirações por uma melhor qualidade de vida possam ser alcançadas.

Observa-se na FIGURA 1, as possibilidades de reutilização de esgotos domésticos e efluentes industriais após tratamento.



**FIGURA 1** – Fluxograma indicando as possibilidades de reuso de despejos.

Fonte: Modificado de Hespanhol (2003).

O reuso da água reduz a demanda sobre seus mananciais devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para um uso específico. Desta forma, grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reuso, quando se utiliza água de qualidade inferior para atendimento das necessidades que podem prescindir de água dentro dos padrões de potabilidade (GERMER *et al.*, 1995).

O potencial de reuso de efluentes é muito amplo e diversificado. Entretanto, utilizações que demandam água de qualidade elevada, requerem sistemas de tratamento e de controle avançados, podendo levar a custos incompatíveis com os benefícios correspondentes. Em geral, despejos tratados podem ser utilizados para fins potáveis e não-potáveis (HESPANHOL, 2003).

O reuso implica em redução de custos, principalmente se é considerado em associação com novos projetos de sistemas de tratamento, uma vez que os padrões de qualidade dos efluentes, necessários para diversos tipos de uso, são menos restritivos do que os necessários para proteção ambiental (HESPANHOL, 2003).

Esgotos e efluentes tratados para fins não-potáveis podem ser utilizados em recarga artificial de aquíferos, agricultura, aquicultura, água de recreação, limpeza e usos industriais.

O setor privado, particularmente o industrial, vem gradualmente se conscientizando de que a prática de reuso e reciclagem pode trazer benefícios significativos tanto no que concerne a proteção do meio ambiente quanto em relação às atividades industriais.

### **2.1.3 Uso Industrial de efluentes tratados**

A industrialização desempenha um papel importante suprimindo muitas das necessidades humanas atuais. A água é um elemento fundamental para a indústria. Portanto, torna-se necessário haver uma reação por parte das indústrias no sentido de obter uma otimização no seu uso (HÜBNER, 2001).

A qualidade e a quantidade de água necessária ao desenvolvimento das atividades industriais, dependem do ramo de atividade da indústria e da capacidade de produção.

Quando as indústrias estão situadas muito próximas umas das outras ou em regiões muito habitadas e conseqüentemente com as fontes de captação de água contaminadas com efluentes domésticos e/ou industriais, o efluente tratado de uma determinada indústria, pode apresentar maior qualidade do que a que se obtém diretamente da fonte de captação. Neste caso, é mais vantajosa uma recirculação desta água nessa indústria (HÜBNER, 2001).

Segundo Hespanhol (2003), as utilizações industriais que apresentam possibilidade de serem viabilizadas em áreas de significativa concentração industrial, são basicamente as seguintes:

- Torres de resfriamento como água de “make-up”;
- Caldeiras;
- Construção civil, incluindo preparação e cura de concreto, e para compactação do solo;
- Irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagem de pisos e alguns tipos de peças;
- Alguns processos industriais.

Quando a água é utilizada em torre de resfriamento, onde há um grande consumo e onde a prática de reuso está mais difundida, a instalação de um sistema de reciclagem pode reduzir o consumo em até 90% (HÜBNER, 2001).

O ramo de atividade da indústria, o qual define as atividades desenvolvidas na mesma, determina o grau de qualidade a ser utilizado, ressaltando-se que em uma mesma indústria podem ser utilizados vários tipos de água, com diferentes níveis de qualidade. Estes níveis de qualidade são definidos em função das características físicas, químicas e biológicas que a água apresenta. Por outro lado, o porte da indústria, que está relacionado com a capacidade de produção, irá definir qual a necessidade de água para cada uso (FRONZA, 2004).

Outras indústrias que podem ser consideradas em fases posteriores na implementação de um programa metropolitano de reuso, incluem água para produção de vapor, para lavagem de gases de chaminés e para processos industriais específicos, tais como manufatura de papel e papelão, indústria têxtil, de material plástico e produtos químicos, petroquímicos, curtumes, construção civil, etc. Essas modalidades de reuso, envolvem sistemas de tratamento avançados e demandam conseqüentemente, níveis de investimento elevados (HESPANHOL, 2003).

Segundo Hübner (2001), em uma indústria frigorífica e de abate de aves, várias etapas de produção demonstram boas características para reuso, reciclagem ou redução de consumo de água. Águas como as de resfriamento, escaldagem e evisceração apresentam essas condições.

Reuso, reciclagem e redução de consumo também devem ser estimulados nas próprias indústrias, através treinamentos educativos e da utilização de processos industriais mais eficientes e/ou não-convencionais.

A redução de uso ou o aproveitamento de águas em processos industriais podem requerer o desenvolvimento de novas tecnologias, equipamentos especiais e até processos alternativos que se adaptem as condições de um determinado caso (VALLE, 1995).

## 2.2 INDÚSTRIA FRIGORÍFICA DE ABATE E PROCESSAMENTO DE AVES

A avicultura brasileira, por meio de sua industrialização, passou por uma verdadeira revolução nas últimas décadas. Através deste processo, a avicultura passou da produção familiar para a industrial, destacando a importância da participação das empresas integradas da região Sul.

Durante a década de 70, ocorreu um aumento considerável na produção de aves no Estado de Santa Catarina, devido à implantação de sistemas integrados de produção entre o produtor e a indústria frigorífica (OLIVEIRA, 2000).

Estão localizados no Estado, os principais frigoríficos de abate de aves do país, que foram aqui fundados ou que aqui se instalaram em função do desenvolvimento da avicultura e dos incentivos governamentais oferecidos ao setor.

Em 2004, segundo o USDA (United States Department of Agriculture), a produção mundial de frango registrou uma pequena elevação (1,8%), contabilizando 55,2 milhões de toneladas. A produção do Brasil foi de 8,1 milhões de toneladas, com aumento de 6% em relação a 2003. Um desempenho bem acima da média mundial e que manteve o país como o segundo produtor mundial, perdendo apenas para a China (ABEF, 2005).

Na TABELA 1, pode ser avaliada a produção em 2004 das principais indústrias de abate e processamento de aves instaladas em Santa Catarina.

**TABELA 1** – Produção em 2004 de algumas indústrias frigoríficas de abate e processamento de aves instaladas em Santa Catarina.

<b>Empresa</b>	<b>Quantidade Produzida (x10<sup>6</sup>)/ano</b>
Sadia	550,149
Perdigão	475,596
Seara	263,320
Aurora	86, 228
Macedo Koerich	25,061
Agrovêneto	24,381

Fonte: ABEF, 2005.

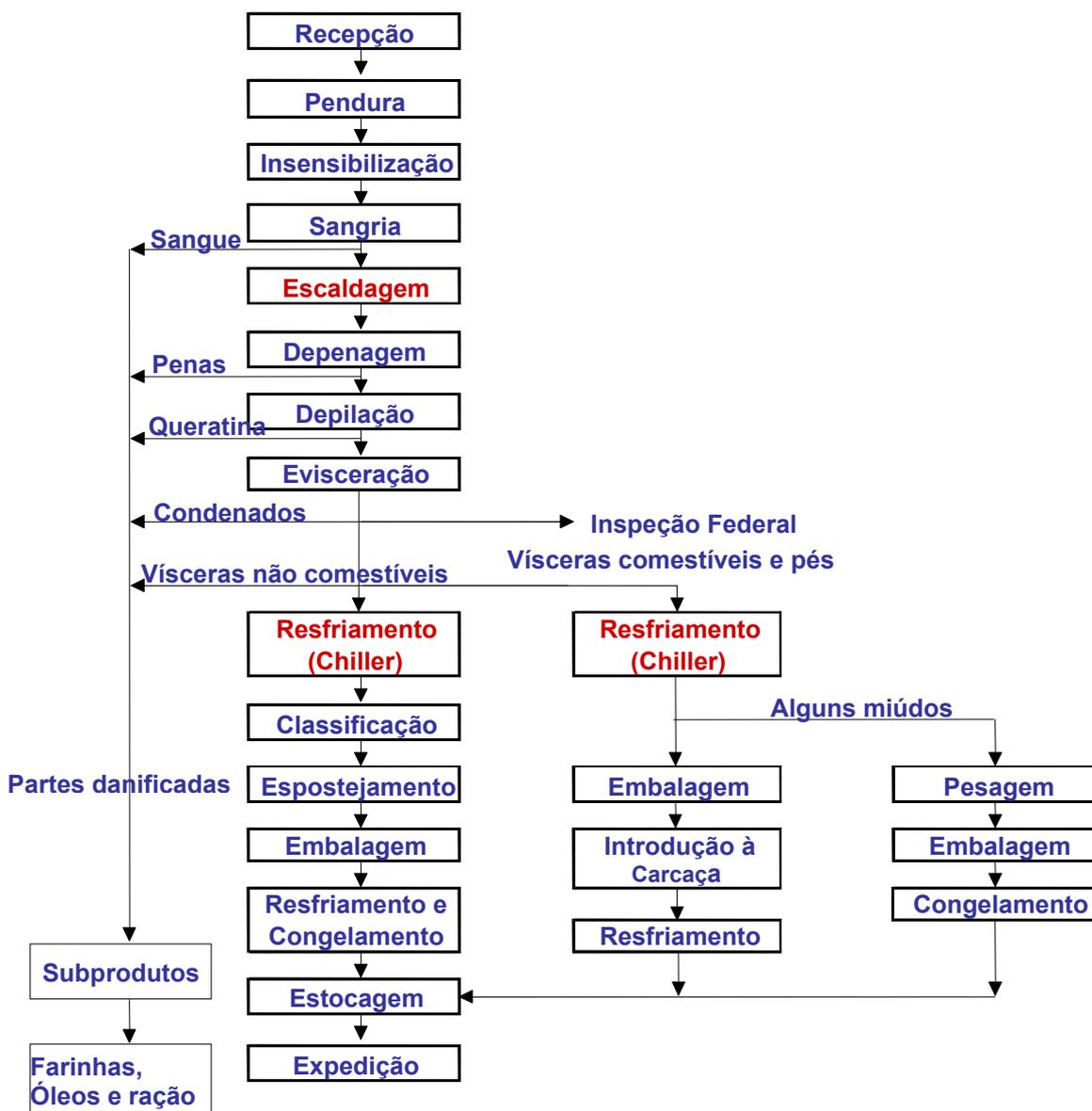
Levando em consideração essa expressiva produção e a possibilidade futura de desenvolvimento contínuo do setor, considera-se preocupante as questões ambientais relacionadas a cadeia de processamento de frangos que gera, em média, 15 litros de efluente para cada ave processada. Este volume produzido é gigantesco, sendo premente o tratamento do mesmo para descarte no meio ambiente ou reutilização na própria indústria.

Na indústria de processamento de carne de aves, o controle do uso da água significa redução do volume de despejos e, conseqüentemente, da carga poluidora produzida por esta atividade industrial. A geração de economia de água também economiza energia com bombeamentos, armazenamentos e tratamento de afluentes e efluentes (HÜBNER, 2001).

Em função disto, surge a necessidade de implantação de uma tecnologia adequada para o tratamento destes resíduos, a fim de se obter um efluente com características físico-químicas e microbiológicas dentro das especificações estabelecidas pelos órgãos ambientais competentes (OLIVEIRA, 2000).

### **2.2.1 Processamento de frangos**

O procedimento padrão do processamento de frangos inicia-se com a recepção das aves, seguida pela pendura, insensibilização, sangria, escaldagem, depenagem, depilação, evisceração, resfriamento, corte, embalagem e estocagem, como pode se visto no fluxograma apresentado na FIGURA 2.



**FIGURA 2** – Fluxograma da linha de processamento de frangos.

Fonte: Modificado de Mitsuoka (1996).

A seguir serão comentadas somente as etapas do processamento de frangos que são relevantes, para melhor entendimento da constituição dos efluentes envolvidos nesse trabalho.

### **2.2.1.1 Sangria**

Etapa realizada após a insensibilização da ave, onde a mesma estando pendurada pelos pés, é degolada. Após a degola os animais seguem por um túnel de gotejamento até a sangria total. O sangue é recolhido por uma canaleta e geralmente segue para o setor de subprodutos.

### **2.2.1.2 Escaldagem de frangos**

Após a sangria, os frangos seguem para a escaldadeira, que consiste de um tanque de aço inoxidável com água à 55°C a 60°C, agitado mecanicamente. A escaldagem tem como objetivos, a lavagem da ave, redução da carga microbiana e a dilatação dos poros, para facilitar a depenagem. Os frangos permanecem no tanque de escaldagem por aproximadamente 5 minutos.

O efluente originado do tanque de escaldagem é rico em matéria orgânica resultante principalmente da gordura das penas e do sangue. Neste tanque são utilizados aproximadamente 10 litros de água por ave, resultando em grande quantidade de efluente a ser tratado (ANDRADE JÚNIOR, 1993).

Oliveira (2000), tratando o efluente originado da etapa de escaldagem, por ultrafiltração, obteve bons resultados relativos ao fluxo permeado, retenção de sólidos, D.Q.O., cor e turbidez.

### **2.2.1.3 Evisceração**

Durante a etapa de evisceração da ave com o corte do abdômen e retirada dos órgãos internos, são realizadas várias lavagens por aspersão após a realização dessas operações. Essa lavagem tem a finalidade de remover sujidades presentes na carcaça.

### 2.2.1.4 Resfriamento de frangos

O “chiller” ou tanque de resfriamento é um equipamento construído em aço inoxidável, com uma conformação de um tanque semi-cilíndrico horizontal, no qual gira, em seu interior, uma rosca sem fim, operando a baixa rotação, que é responsável pelo deslocamento das carcaças. A função do “chiller” é lavar e resfriar as carcaças facilitando o congelamento posterior, além de hidratá-las. Normalmente são utilizados três tanques de resfriamento que são dispostos em série. O primeiro ou “pré-chiller”, tem como objetivo lavar o frango, diminuindo a carga bacteriana e eliminando sujidades encontradas nas carcaças. O “pré-chiller” opera com água à temperatura ambiente (25°C). Nesta fase há a incorporação da água pelos poros, uma vez que estão dilatados devido à alta temperatura da escaldagem (OLIVEIRA, 2000).

O segundo tanque de resfriamento opera com água à 10°C, que resulta no fechamento parcial dos poros, promovendo a retenção de água.

O último tanque de “chiller” trabalha com água à temperatura de aproximadamente 3°C. Essa baixa temperatura ajuda sensivelmente na diminuição da temperatura interna das carcaças, reduzindo o tempo da etapa seguinte, correspondente ao congelamento. A adição de 5 ppm de cloro na água de resfriamento, auxilia no controle da carga bacteriana. A temperatura da carcaça ao fim do resfriamento é de aproximadamente 7°C. A matéria orgânica deste efluente é composta principalmente de gordura e proteínas.

## 2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas vêm cada vez mais despontando como uma importante alternativa aos processos convencionais de separação e concentração utilizados nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos (MAZID, 1988).

As propriedades das membranas são conhecidas desde o início do século XVIII, mas suas aplicações em laboratório e também na indústria, começaram a se desenvolver a partir da metade do século XIX, ganhando rapidamente destaque como uma técnica que obtém soluções eficientes e economicamente viáveis em problemas de filtração, separação e ou clarificação (BRUN *apud* LAPOLLI, 1998).

As principais vantagens do processo de separação com membranas em relação aos processos de separação convencionais são a redução significativa do consumo de energia e do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final (PETRUS, 1997).

Em uma definição geral, membrana seria uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na solução (VIEIRA, 1999).

Segundo Andrade (2001), membrana é uma estrutura superficial que separa duas fases, mas que permite, simultaneamente, uma troca seletiva de materiais com o auxílio de forças motrizes.

Membranas, para processo de separação industrial, podem ser classificadas em grupos de acordo com a força motriz que causa o fluxo de permeado através da membrana (MATSUURA, 1994).

Os processos de separação e as respectivas forças motrizes promotoras das separações podem ser observados no QUADRO 1.

**QUADRO 1** – Processos de separação com membranas e as forças motrizes.

<b>Processos com Membranas</b>	<b>Força Motriz na Separação</b>
Microfiltração	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Nanofiltração	Diferença de pressão
Osmose Inversa	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de concentração/pressão
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico

**Fonte:** Adaptado de Petrus (1997).

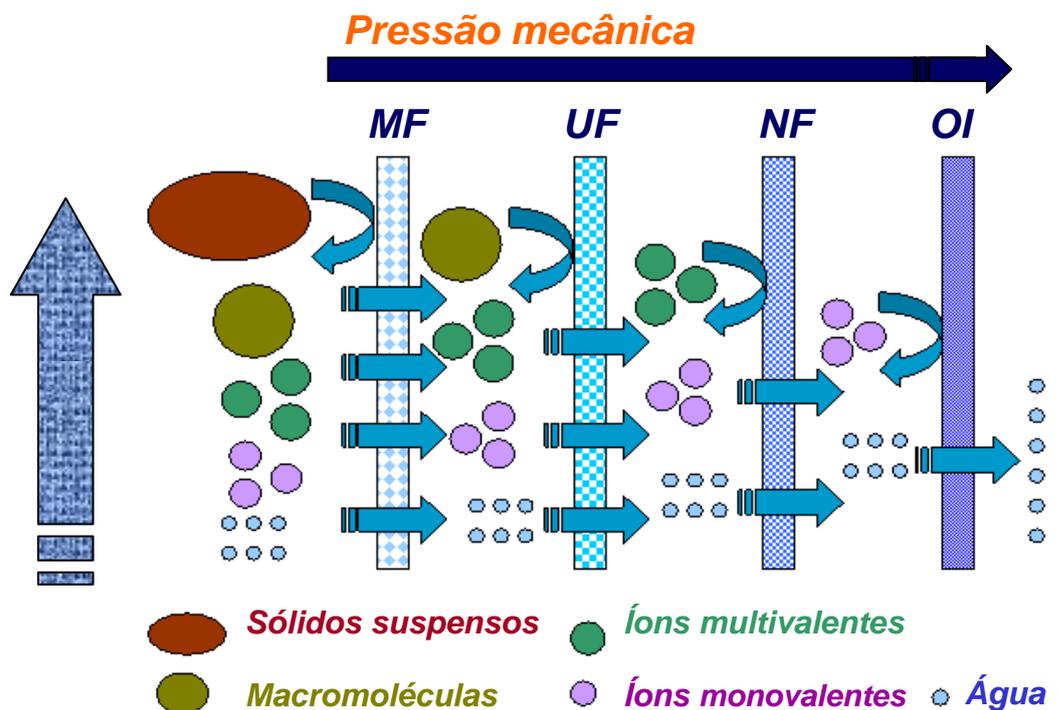
A aplicação de uma força motriz, promotora da separação de uma solução em contato com uma membrana, promove o fluxo de solvente e/ou soluto através desta membrana. A fração da solução conhecida como “permeado” ou filtrado, consiste de moléculas menores do que o tamanho médio dos poros da membrana que, juntamente com o solvente, permeiam através da mesma. A fração que fica retida é denominada “retentado” ou concentrado, sendo composta por solutos de alta massa molecular, tais como macromoléculas e partículas coloidais.

O desempenho de uma membrana é caracterizado pelo fluxo permeado e pela retenção e passagem de espécies químicas. Nas operações realizadas com aplicação de pressão, a passagem de espécies para o permeado dependerá de suas dimensões ou massas moleculares médias. Na microfiltração e ultrafiltração, removem-se partículas em suspensão, macromoléculas e proteínas de baixa massa molar. Na nanofiltração e osmose inversa, espécies iônicas são retidas ou permeiam numa determinada porcentagem de concentração da corrente total. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em solução e açúcares de baixa massa molecular.

O uso de processos de separação com membranas em escala industrial ocorreu no início de 1970, após os sistemas de fluxo tangencial serem introduzidos. Até esse período, utilizava-se a filtração perpendicular, na qual a solução a ser filtrada atravessava perpendicularmente a superfície filtrante. A concentração dos sólidos suspensos, retidos na superfície filtrante, cresce rapidamente, diminuindo a taxa de filtração ao longo do tempo, como consequência do aumento da resistência hidráulica. Desta forma, faz-se necessária a interrupção constante do processo para limpeza ou troca do sistema filtrante. Na filtração tangencial o fluido escoia paralelamente a superfície da membrana (OLIVEIRA, 2000).

Na FIGURA 3 é apresentada uma representação esquemática dos processos de separação promovidos através de pressão e as espécies que são retidas ou que permeiam através dos respectivos tipos de membranas.

## Tipos de Membranas/Processos



**FIGURA 3** - Representação esquemática dos principais processos de separação com membranas e seu poder de separação.

Fonte: Petrus (1997).

### 2.3.1 Ultrafiltração

As membranas de ultrafiltração têm tamanhos médios de poros da ordem de 1 a 100 nm. Essas membranas são usadas para a separação e concentração de macromoléculas e partículas coloidais.

Membranas de ultrafiltração são preparadas a partir de materiais poliméricos como polifluoreto de vinilideno, polietersulfona, polisulfona, poliacrilonitrila e polímeros celulósicos. Materiais orgânicos, como a alumina, também podem ser utilizados (MATSUURA, 1994).

Na ultrafiltração são retidos compostos com massa molar maior que 10.000 g/mol e tamanho de partícula a partir de 0,003  $\mu\text{m}$ , incluindo todos os compostos retidos na microfiltração, além de proteínas, vírus, endotoxinas e sílica coloidal.

São aplicações típicas de processos de ultrafiltração, a clarificação de sucos, concentração de soro de queijo e tratamento de água residual da indústria de papel e celulose (MATSUURA, 1994).

### **2.3.2 Materiais poliméricos**

A seleção do material destinado à preparação de membranas normalmente não é um processo sofisticado. A simples disponibilidade de um material capaz de ser formado em filme denso, poroso ou fibra-oca, estimula esforços para a pesquisa de membranas (LLOYD, 1985).

Para selecionar o material adequado para a preparação de uma membrana é fundamental a obtenção de informações sobre suas características, como estrutura, massa molecular e solubilidade, entre outras. Um fator importante é a afinidade do material da membrana e os solutos a serem retidos, em relação à adsorção, para se evitar ou reduzir os fenômenos de formação da camada gel e colmatagem, que afetam o fluxo permeado no processo de filtração (OLIVEIRA, 2000).

São muitos os materiais utilizados na preparação de membranas, que vão desde materiais poliméricos orgânicos a inorgânicos (MATSUURA, 1994).

Os polímeros são os materiais mais empregados na preparação de membranas. Eles são formados de macromoléculas que garantem coesão, facilidade na formação de filmes e possuem boas propriedades mecânicas. Uma característica importante destes sistemas é a mobilidade segmental das cadeias, permitindo o movimento difusional de outras moléculas e melhor acomodação destas na membrana (HABERT *et al.*, 1997).

O PVDF apresenta boas características para a preparação de membranas, por possuir flexibilidade, excelente resistência química e térmica. É um dos fluoropolímeros mais rígidos, o que confere resistência mecânica à membrana, além de ser hidrofóbico, semi-cristalino e atóxico (PETRUS, 1997).

A solubilidade do PVDF é bastante restrita e os solventes mais empregados no preparo de soluções à base deste polímero são a N'N'Dimetilformamida, N'N'Dimetilacetamida, Dimetilsufóxido e o Tetrahidrofurano (STENGAARD, 1988).

A solução polimérica que vai originar a membrana, também pode ser adicionada de um aditivo inorgânico, a fim de conferir à membrana propriedades específicas ou potencializar alguma já existente. Um dos mais importantes aditivos inorgânicos utilizados nas formulações é o Cloreto de Lítio (LiCl) que possui uma estrutura cúbica. Este sal é muito higroscópico e bastante solúvel em água, álcool, acetona e piridina. O LiCl é adicionado à baixas concentrações, para aumentar a porosidade da membrana.

### **2.3.3 Preparação de membranas poliméricas**

O procedimento para a preparação de membranas, parte da formulação de uma solução polimérica homogênea, constituída por um polímero puro ou associada a outro, um solvente adequado e a adição ou não de aditivos poliméricos ou inorgânicos. Posteriormente, aplica-se a técnica adequada para a obtenção do filme, através da coagulação do polímero (OLIVEIRA, 2002).

Loeb e Sourirajan, na década de 60, aperfeiçoaram uma técnica para preparo de membranas, mais tarde denominada técnica de inversão de fases por imersão/coagulação, que podia aumentar muito a permeabilidade à água, mantendo-se elevada a retenção de sais.

A partir desses resultados, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representam alterações importantes que poderiam tornar os processos com membranas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais (HABERT *et al.*, 1997).

O processo úmido ou combinando evaporação – difusão é uma variação do processo de inversão de fases em que a solução polimérica viscosa é reservada para parcialmente evaporar o solvente antes da imersão em um banho de não-solvente, ou eliminar o solvente por imersão direta em um banho de não-solvente. Depois da imersão, qualquer resíduo de solvente ou formador de poros é trocado pelo não-solvente (KESTING, 1985).

Desta forma, a solução é convertida em uma estrutura polimérica porosa, devido à difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente para a solução polimérica. A troca de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do deslocamento) dos componentes entre o banho e a solução.

Em uma membrana, a região superior chamada de “pele” filtrante, não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ( $<0,05 \mu\text{m}$ ), sendo a principal responsável por sua seletividade ou funcionalidade. A região abaixo da “pele”, denominada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante. Membranas com essa morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (HABERT *et al.*, 1997).

A técnica da inversão de fases permite uma grande variabilidade na morfologia, seletividade e nas propriedades de transporte de solutos através da membrana. Dependendo de fatores como natureza e composição do polímero, solvente e não-solvente, presença ou não de aditivos e as condições nas quais se realizam a coagulação (temperatura do banho, tempo de imersão e espessura do filme), obtêm-se membranas com diferentes morfologias, propriedades funcionais e, conseqüentemente, aplicações distintas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados os equipamentos, dispositivos e reagentes utilizados para a preparação das membranas e realização das filtrações, assim como as determinações e métodos empregados nas análises físico-químicas.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Materiais utilizados na preparação das membranas

- Polímero: PVDF - Polifluoreto de Vinilideno - Fluka, Sigma-Aldrich Chemie S. A.
- Solvente: DMF - N'N'Dimetilformamida - Nuclear, Casa da Química Ind. Com. Ltda.
- Aditivo Inorgânico: LiCl - Cloreto de Lítio - Vetec, Química Fina Ltda.
- Suporte para as membranas: Poliéster-Polipropileno (FO 2413) – Viledon Filter, Carl Freudenberg – Alemanha.
- Polietilenoglicol 1.000 g/mol – Merck-Schuchardt.
- Polietilenoglicol 10.000 g/mol – Merck-Schuchardt.
- Polietilenoglicol 35.000 g/mol – Merck-Schuchardt.
- Álcool Polivinílico 72.000 g/mol – Vetec, Química Fina LTDA.
- Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) – Nuclear, Casa da Química Ind. Com. Ltda.
- Ácido Sulfúrico P.A ( $H_2SO_4$ ) – Nuclear, Casa da Química Ind. Com. Ltda.
- Sulfato de Prata 1 ( $Ag_2SO_4$ ) – Nuclear, Casa da Química Ind. Com. Ltda.
- Sulfato Mercúrico ( $HgSO_4$ ) – Nuclear, Casa da Química Ind. Com. Ltda.
- Hidróxido de Sódio P.A./ACS (NaOH) - F. Maia Ind. Com. Ltda.
- Ácido Nítrico 65% P.A./ACS ( $HNO_3$ ) - F. Maia Ind. Com. Ltda.
- Nitrogênio pressurizado – White Martins S.A.

### 3.1.2 Equipamentos utilizados nas determinações analíticas

- Fluxo permeado: Balança eletrônica analítica, GEHAKA BG200 e cronômetro.
- Material adsorvido: Balança GEHAKA BG200 e estufa com circulação mecânica de ar, FANEM MOD.320-SE.
- Retenção de partículas: Refratômetro BAUSH & LOMB.
- Infravermelho: Espectroscópio ABB FTLA2000.
- pH: Potenciômetro ANALION AN2000 – Microprocessado.
- Condutividade elétrica: Condutímetro TECNOPON mCA-150P.
- Cor e turbidez: Espectrofotômetro SPECTRONIC UNICAM GENESYS 10VIS.
- D.Q.O.: Digestor HACH – COD Reactor e espectrofotômetro HACH – DR/2010.

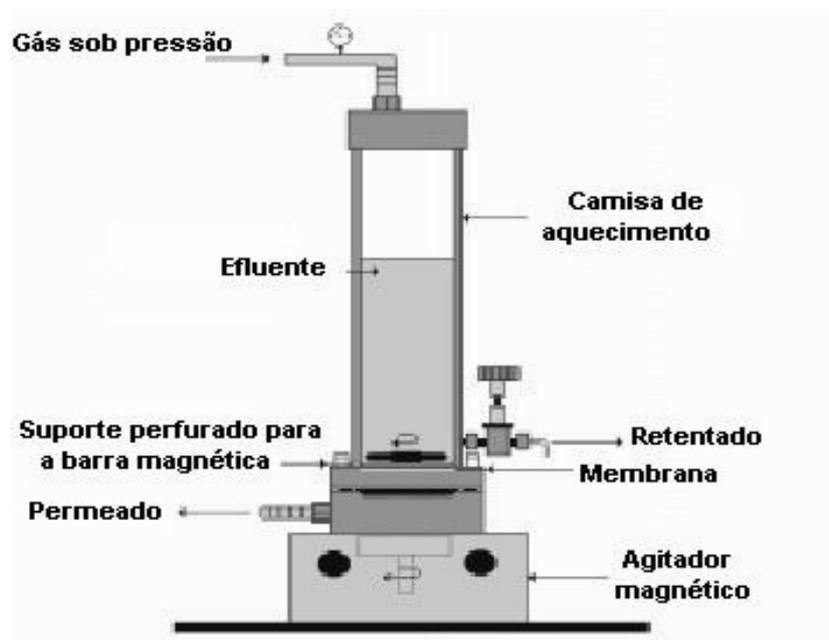
### 3.1.3 Equipamentos utilizados nas filtrações

Para as filtrações dos efluentes, foram utilizados dois equipamentos: Célula de filtração de bancada operando com fluxo perpendicular e equipamento piloto, com fluxo tangencial.

A célula de filtração de bancada, com capacidade de 200 mL, possui estrutura cilíndrica encamisada inteiramente em aço inoxidável com uma entrada superior para pressurização e duas saídas na parte inferior, uma para coleta de retentado e outra para coleta do permeado. No seu interior, possui na extremidade inferior uma grade de proteção, sobre a qual se localiza o imã de agitação e logo abaixo, o compartimento da membrana.

A área filtrante da membrana utilizada na célula de bancada era de 10,2 cm<sup>2</sup>.

O desenho esquemático desta célula e sua fotografia são mostrados nas FIGURAS 4 e 5, respectivamente.



**FIGURA 4** – Desenho esquemático da célula de ultrafiltração de bancada utilizada nos ensaios preliminares.

Fonte: Petrus (1997).



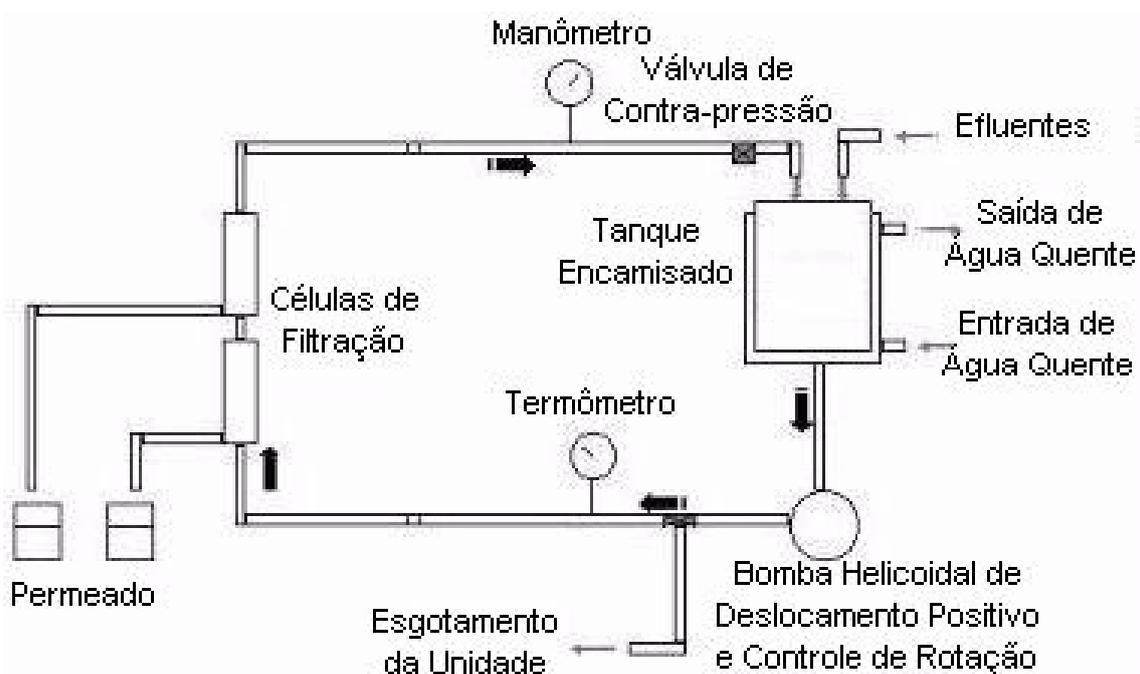
**FIGURA 5** – Fotografia da célula de ultrafiltração de bancada utilizada nos ensaios preliminares.

O equipamento em escala piloto, dotado de tanque de alimentação com capacidade para 5 litros, é composto por uma bomba de 1,0 cv, com deslocamento positivo e inversor de frequência que permite trabalhar a pressão constante com vazões distintas e vazão constante a diferentes pressões. Também é dotado de instrumentos de medição (termômetro e manômetro) e válvula de contra-pressão.

As membranas, com área individual de 17,7 cm<sup>2</sup>, eram dispostas em duas células independentes e em série, fabricadas em acrílico transparente.

A temperatura de processo era alcançada através de circulação de água quente, originada de um banho termostático conectado à camisa do tanque de alimentação.

Nas FIGURAS 6 e 7 são mostrados o desenho esquemático e a fotografia do equipamento piloto, respectivamente.



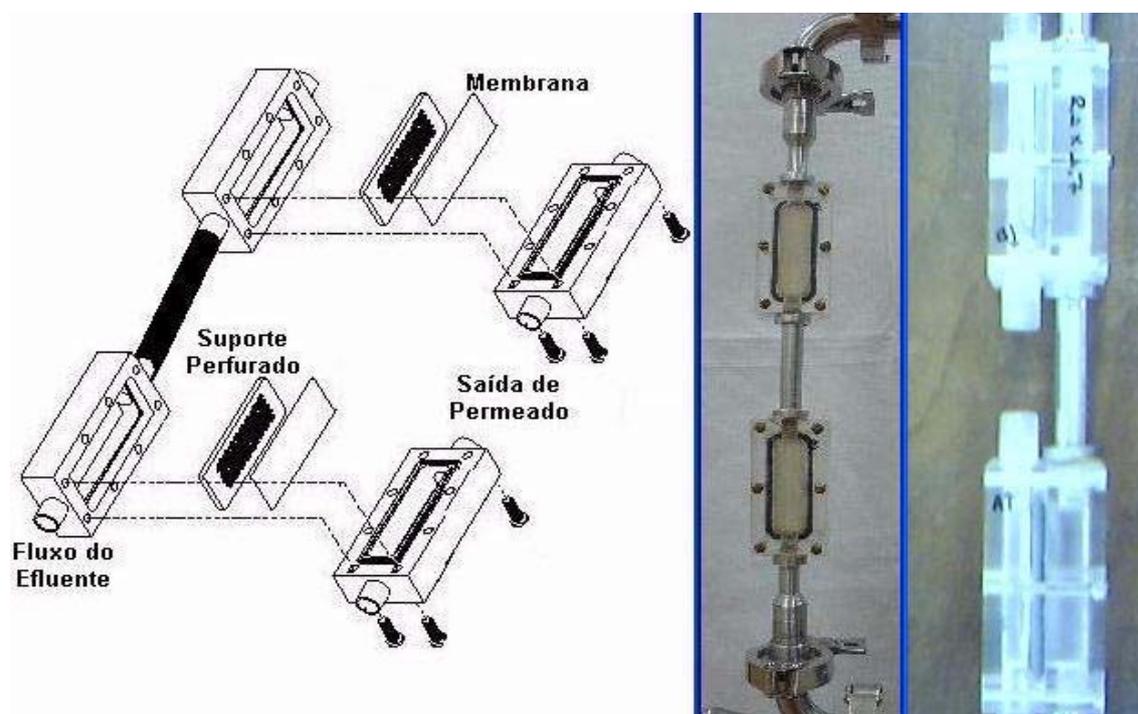
**FIGURA 6** – Desenho esquemático do equipamento piloto utilizado nos experimentos de ultrafiltração tangencial.

Fonte: Petrus (1997).



**FIGURA 7** – Fotografia do equipamento piloto utilizado nos experimentos de ultrafiltração tangencial.

Na FIGURA 8 são vistos os detalhes das células de ultrafiltração fabricadas em acrílico transparente e as membranas prontas para uso.



**FIGURA 8** – Detalhes das células de filtração fabricadas em acrílico transparente com as membranas prontas para uso.

### 3.1.4 Efluentes

Como informado anteriormente, três efluentes foram submetidos ao tratamento com membranas: Água de escaldagem, água de resfriamento e o efluente da estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria. Este último, denominado de “efluente misto”.

A seguir, mais algumas informações sobre estes efluentes:

- **Água de escaldagem:** Água da escaldadeira utilizada para dilatação dos poros e limpeza externa da carcaça. Possui sujidades como pedaços de tecidos e penas, coágulos de gordura e sangue. Apresenta odor forte e muitos sólidos suspensos. Foi coletada apresentando temperatura próxima à 60°C.
- **Água de resfriamento:** Foi utilizada a água do segundo tanque de resfriamento (“chiller 2”). Essa água gelada e clorada (5 ppm), tem a função de resfriar a carcaça, atuando na redução da carga bacteriana, além da lavagem das mesmas. Apresenta odor forte de cloro e poucos sólidos insolúveis, constituídos por pedaços de tecidos e coágulos de gordura. Sua temperatura de coleta foi de 3°C.
- **Efluente misto:** Efluente composto por todas as águas descartadas da indústria e armazenadas na ETE. Possui sujidades como coágulos de gordura e pedaços de tecidos e penas, além de resíduos de sangue, cloro e sanitizantes. Apresenta odor forte e muitos sólidos. Foi coletado da estação à temperatura ambiente.

A Fotografia das amostras dos três efluentes utilizados nos experimentos de filtração é apresentada na FIGURA 9.



**FIGURA 9** – Efluentes utilizados nos ensaios de filtração. Da esquerda para a direita: Água de escaldagem, resfriamento e efluente misto.

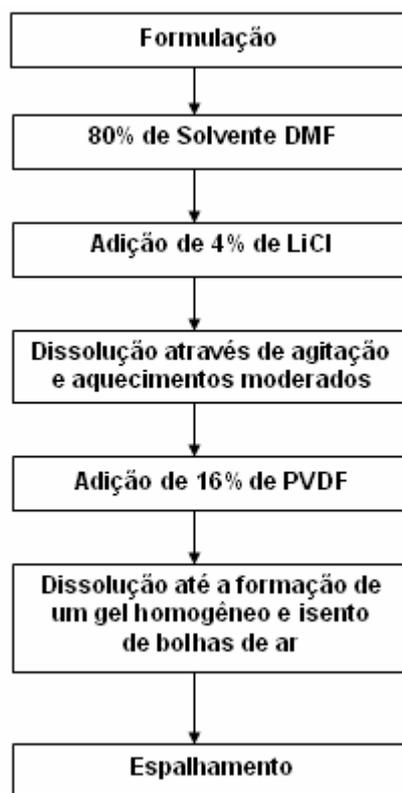
## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Preparação das membranas

A solução polimérica foi preparada a partir de uma solução homogênea de 16% (p/p) de PVDF e 4% (p/p) de LiCl dissolvido em DMF. Posteriormente, a solução foi mantida sob aquecimento moderado por 36 horas, até que se tornasse isenta de bolhas.

O fluxograma das etapas de formulação da solução polimérica pode ser visto na FIGURA 10.

Após o preparo da formulação, a solução foi espalhada, com o auxílio de um bastão de vidro, sob um suporte de poliéster-polipropileno. O suporte era apoiado sobre uma placa de vidro e afixado nas suas extremidades laterais por fios de náilon de espessura 0,35 mm. O fio determinava a espessura da camada de solução sob o suporte, e conseqüentemente, a espessura da membrana.

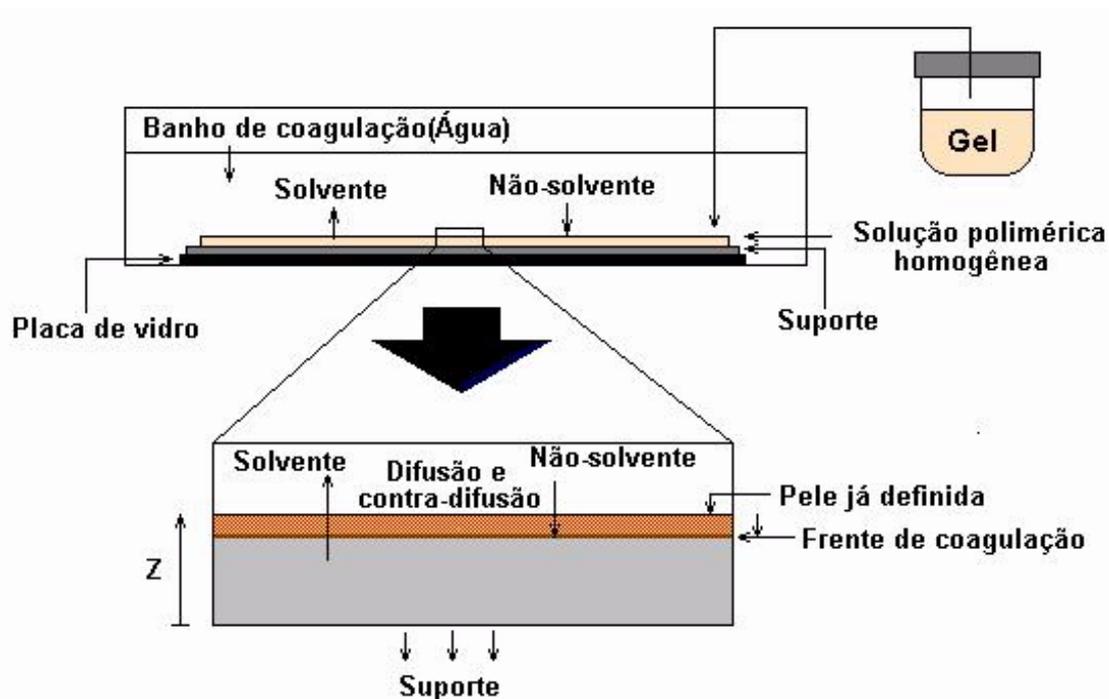


**FIGURA 10** – Fluxograma de formulação da solução polimérica.

Após o espalhamento da solução polimérica, o conjunto suporte/placa de vidro era imediatamente submerso em um recipiente plástico contendo água destilada (banho de não-solvente) à temperatura de  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ , permanecendo submerso por 4 horas. Após esse período, a membrana já formada era retirada do banho, desacoplada da placa de vidro e posta para secar em temperatura ambiente ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) por 24 horas.

As membranas, originalmente preparadas em folhas de 30cm x 20cm, foram recortadas em formato circular, com área filtrante útil de  $1,02 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , quando utilizadas na célula de bancada com fluxo perpendicular e em formato retangular, com área filtrante útil de  $1,77 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , quando utilizadas nas células do equipamento piloto com fluxo tangencial. As membranas preparadas foram denominadas de MP16.4.

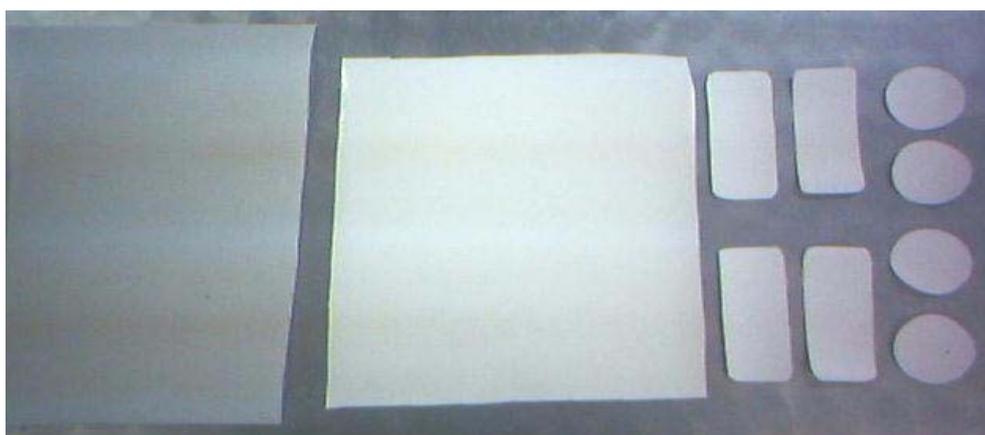
O esquema de preparação da membrana polimérica, utilizando a técnica da inversão de fases em banho de não-solvente, pode ser observado na FIGURA 11.



**FIGURA 11** – Esquema da técnica utilizada na preparação das membranas pelo processo de inversão de fases e coagulação em banho de não-solvente.

Fonte: Petrus (1997).

O suporte de poliéster-polipropileno e as membranas preparadas e prontas para uso, podem ser vistos na FIGURA 12.



**FIGURA 12** – Da esquerda para a direita: Suporte de poliéster-polipropileno, membrana preparada e membranas recortadas para uso no equipamento piloto e na célula de bancada.

### **3.2.2 Condicionamento físico das membranas**

Após o preparo e imediatamente antes do uso, as membranas foram submetidas a um condicionamento com água destilada, para que os seus poros se compactassem, reduzindo as possíveis diferenças de fluxo permeado e mantivesse sua qualidade físico-química em ensaios distintos com a mesma membrana.

O condicionamento consistiu em submeter as membranas a duas filtrações com duração de 2 horas cada uma. Para o condicionamento utilizou-se água destilada, pressão de 2 bar, temperatura de 40°C e velocidade tangencial de 0,9 m/s. Foram medidos os fluxos permeados de água durante 2 minutos, no início da filtração e em intervalos de 30 minutos, até que se completassem 2 horas de operação.

### **3.2.3. Obtenção e pré-tratamento dos efluentes**

Os efluentes foram coletados diretamente de seus tanques, armazenados em tonéis de Polietileno e transportados até o Laboratório de Processos de Separação com Membranas – LABSEM, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, onde foram pré-tratados, congelados e mantidos à temperatura de  $-18\pm 1^\circ\text{C}$  para posterior caracterização e filtração.

O pré-tratamento consistiu em duas pré-filtrações dos efluentes através de uma tela de náilon com abertura de 50  $\mu\text{m}$ , para remoção das sujidades mais grosseiras, como penas, tecidos e coágulos de gordura. Uma pré-filtração era realizada antes do congelamento dos efluentes e a outra após o descongelamento de cada amostra, imediatamente antes da filtração.

### **3.2.4. Filtração dos efluentes**

Para a realização das filtrações utilizou-se uma célula de filtração de bancada e um equipamento em escala piloto. Como informado anteriormente, antes de cada filtração os efluentes foram completamente descongelados à temperatura ambiente e homogeneizados.

Na filtração realizada na célula de bancada, o efluente era previamente aquecido à temperatura de processo. Após, iniciava-se a filtração sob pressão e agitação de 600 rpm. A coleta do permeado era feita ao início e em intervalos de 30 minutos, durante 2 minutos. O permeado coletado era pesado em balança analítica e calculada a vazão mássica. Considerou-se nos cálculos a densidade dos permeados iguais à da água, para obtenção dos valores em termos volumétricos.

A partir da vazão volumétrica e da área da membrana calculou-se o fluxo permeado, segundo a equação 1:

$$J = \frac{V}{Am} \quad (1)$$

sendo:

J = fluxo permeado (L/h.m<sup>2</sup>)

V = vazão volumétrica (L/h)

Am = área da membrana (m<sup>2</sup>)

Quando se utilizou o equipamento piloto, o efluente era aquecido até à temperatura de 40°C, no próprio tanque de alimentação, através de circulação de água aquecida na camisa do tanque. Atingindo a temperatura desejada, o equipamento era então ligado com a velocidade tangencial programada em 0,9 m/s, regulava-se a pressão em 2 bar através de válvula de contra-pressão e iniciava-se a contagem do tempo de operação e de coleta do permeado, que era feita ao início e em intervalos de 30 minutos, durante 2 minutos.

Ao término do processo, coletavam-se amostras do permeado que eram destinadas às análises físico-químicas ou eram armazenadas em tubos de ensaio com tampa e congeladas à  $-18 \pm 1^\circ\text{C}$ , para posterior análise.

As condições operacionais utilizadas para as filtrações na célula de bancada e equipamento piloto, são observadas no QUADRO 2.

**QUADRO 2** – Condições operacionais utilizadas nas filtrações com a célula de bancada e equipamento piloto.

Condições Operacionais	Equipamentos	
	Bancada	Piloto
Temperatura (°C)	30, 35, 40, 50	40
Pressão (bar)	1, 2, 3	2
Tempo (min)	De filtração de todo efluente ou 120	120
Agitação (rpm)	600	-
Velocidade tangencial (m/s)	-	0,9

### 3.2.5 Programa de limpeza

Foram estabelecidos dois programas de limpeza para as membranas utilizadas na filtração tangencial. Um programa para as membranas utilizadas na filtração da água de escaudagem e outro programa de limpeza para as membranas utilizadas na filtração do efluente misto.

Na limpeza das membranas utilizadas com água de escaudagem, utilizou-se, primeiramente, uma solução de hidróxido de sódio a 0,3%, seguido de enxágüe com água destilada até pH neutro. Após, utilizou-se uma solução de ácido nítrico a 0,3% e novamente realizado o enxágüe até neutralização do pH. A temperatura das soluções de limpeza e da água de enxágüe foram ajustadas para 40°C.

Cada etapa de limpeza foi realizada durante 25 minutos, sendo que durante os primeiros 20 minutos as soluções de limpezas apenas circulavam no equipamento promovendo a limpeza superficial da membrana e nos 5 minutos finais, era aplicada pressão de 2 bar para que as soluções permeassem pela membrana, promovendo a limpeza interna dos poros.

As condições operacionais utilizadas na limpeza das membranas do tratamento com a água de escaudagem foram as mesmas condições da filtração do referido efluente.

Para a limpeza das membranas utilizadas com efluente misto utilizaram-se soluções a 1% de hidróxido de sódio e ácido nítrico, à temperatura de 40°C, durante 30 minutos, intercaladas com enxágües da mesma forma que para as membranas da água de escaldagem. Após o enxágüe final, utilizou-se novamente a solução de hidróxido de sódio, à mesma concentração e temperatura, durante 20 minutos, seguida de enxágüe.

Durante a limpeza e enxágüe, as soluções químicas e a água destilada permearam a baixo fluxo através da membrana durante todo o processo sob pressão de 2 bar, reproduzindo as condições operacionais utilizadas na filtração do efluente misto.

### **3.2.6 Quantificação do depósito adsorvido na superfície das membranas durante a filtração**

Para a quantificação do depósito adsorvido na superfície das membranas em função do tempo de filtração, foram realizados diversos processamentos, todos eles sob as mesmas condições operacionais (40°C, 2 bar e 0,9 m/s) e utilizando-se o mesmo efluente. Cada processamento foi interrompido a intervalos crescentes: 0, 2, 4, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 300 e 450 minutos.

A membrana era retirada da célula, secada até peso constante e pesada em balança analítica. Inicialmente, a membrana sem uso foi secada à temperatura de  $33\pm 2^\circ\text{C}$  em estufa e posteriormente em dessecador com sílica gel, para determinação do seu peso até valor constante. Em seguida, a membrana foi imersa durante 2 horas em um becker contendo efluente misto, secada e pesada conforme os procedimentos descritos acima e assim, sucessivamente para todos os tempos de filtração citados.

### **3.2.7 Determinação do ponto de corte das membranas**

A determinação do ponto de corte das membranas foi realizada utilizando-se de soluções de polímeros polidispersos. O ponto de corte de uma membrana é expresso como a massa molecular da menor partícula retida que apresenta retenção igual ou superior a 90%.

A retenção foi calculada através da equação 2:

$$R\% = 1 - (C_P / C_C).100 \quad (2)$$

sendo:

R% = retenção percentual

C<sub>P</sub> = concentração da macromolécula no permeado (g/mL)

C<sub>C</sub> = concentração da macromolécula no concentrado (g/mL)

O ponto de corte representa a região onde macromoléculas de diferentes massas moleculares são total ou parcialmente retidas.

O ensaio foi realizado na célula de bancada operada com fluxo perpendicular. Foram filtradas soluções a 5% de Polietilenoglicol (PEG) de massas moleculares de 1.000, 10.000, 35.000 g/mol e 72.000 de Álcool Polivinílico (PVA).

O percentual de sólidos permeados pelas membranas foi determinado através de refratômetro como sólidos solúveis totais expressos em [°Brix], a partir de uma curva padrão de soluções (2, 3, 4 e 5%) de Polietilenoglicol 10.000 g/mol.

### 3.2.8 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram realizadas seguindo as metodologias descritas no *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON *et al.*, 1995).

#### 3.2.8.1 Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada à temperatura ambiente (25±1°C) pelo método eletrométrico em potenciômetro.

### 3.2.8.2 Determinação da condutividade elétrica

As determinações de condutividade elétrica foram determinadas à temperatura de  $25\pm 1^\circ\text{C}$  pelo método eletrométrico em condutivímetro, para as amostras da água de escaudagem, efluente misto e seus permeados. Os resultados foram expressos em  $[\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$ .

### 3.2.8.3 Determinação de cor

A cor foi mensurada conforme o método espectrofotométrico e realizada à temperatura ambiente ( $25\pm 1^\circ\text{C}$ ) em comprimento de onda de 420nm.

### 3.2.8.4 Determinação de turbidez

A Turbidez foi determinada através do método espectrofotométrico a  $25\pm 1^\circ\text{C}$  e comprimento de onda de 720nm.

### 3.2.8.5 Determinação de sólidos totais

Foi realizada através de pesagem das amostras em balança analítica utilizando-se de cadinho de porcelana e secagem, primeiramente em estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas e posteriormente em dessecador.

Os sólidos totais (ST) foram expressos em [g/L] e calculados conforme a equação (3).

$$\text{ST} = P_2 - P_1 \quad (3)$$

sendo:

ST = sólidos totais (g/L)

$P_1$  = peso inicial do cadinho (g)

$P_2$  = peso do cadinho com a amostra seca (g)

### 3.2.8.6 Determinação de sólidos suspensos totais

O procedimento para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST) segue o mesmo fundamento da determinação de sólidos totais, porém há a diferença que, a amostra é composta pelos sólidos em suspensão retidos através de filtração à vácuo utilizando papel de filtro quantitativo. Para se determinar a fração proveniente da amostra, o peso do papel de filtro (seco em estufa) deve ser subtraído, segundo a equação (4).

$$\text{SST} = (P_3 - P_P) - P_1 \quad (4)$$

sendo:

SST = sólidos suspensos totais (g/L)

$P_3$  = peso do cadinho com a amostra seca (g)

$P_P$  = peso do papel de filtro seco (g)

### 3.2.8.7 Determinação de sólidos dissolvidos totais

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) foram obtidos através de cálculo, correspondendo a diferença entre os ST e os SST, conforme a equação (5).

$$\text{SDT} = \text{ST} - \text{SST} \quad (5)$$

sendo:

SDT = sólidos dissolvidos totais (g/L)

ST = sólidos totais (g/L)

SST = sólidos suspensos totais (g/L)

### 3.2.8.8 Determinação da demanda química de oxigênio

A determinação da D.Q.O. foi procedida segundo o método HACH. Em tubos de ensaio com tampas de rosca, alíquotas de 2,5 mL de amostras foram adicionados de 1,5 mL de solução digestora de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de prata 1 ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato mercúrico ( $\text{HgSO}_4$ ).

Os tubos de ensaios então foram postos para digerir durante 2 horas à temperatura de 150°C. Após resfriamento à temperatura ambiente (25±1°C), foi realizada a leitura das soluções digeridas, nos próprios tubos de ensaios, em espectrofotômetro utilizando comprimento de onda de 600 nm.

Os compostos orgânicos oxidáveis das amostras, reduzem o íon dicromato ( $\text{Cr}^{+6}$ ) em íon cromo 3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ). O sulfato de Prata 1 funciona como o catalisador da reação e o sulfato mercúrico inibe a interferência do íon cloro.

A quantidade produzida de íons cromo 3, determina a D.Q.O.

Os valores da D.Q.O. foram expressos em  $[\text{mg O}_2/\text{L}]$ , calculados através da equação da curva padrão da solução digestora de dicromato de potássio.

A determinação foi realizada em duplicada para as amostras dos efluentes e dos permeados obtidos, no Laboratório de Tratamento de Efluentes – L.T.E. da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

### 3.2.8.9 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho mede o nível vibracional das moléculas, permitindo avaliar os compostos presentes em sua estrutura e a interação entre eles. As leituras das amostras foram realizadas na região entre 700 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Na caracterização de uma membrana, a técnica pode fornecer informações sobre composição da mesma, materiais adsorvidos durante a filtração e alterações ocorridas na composição da membrana. Amostras da membrana nova, membrana usada com limpeza física superficial e membrana suja, foram analisadas. A limpeza física superficial foi executada manual e cuidadosamente com o auxílio de uma esponja de poliuretano umedecida, evitando danos à superfície da membrana.

As amostras foram analisadas na Central de Análise do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados referentes à caracterização físico-química dos efluentes envolvidos nesse trabalho; os resultados preliminares, aonde foram determinadas as condições operacionais em célula de filtração de bancada; os resultados obtidos no equipamento piloto, aonde foram realizadas as filtrações com todos os efluentes e os resultados finais, avaliando os fenômenos referentes a filtração e à membrana.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS EFLUENTES

Os efluentes foram caracterizados através de análise físico-química para as determinações de pH, condutividade elétrica, cor, turbidez, D.Q.O., sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT). Os resultados desta análise são apresentados na TABELA 2.

**TABELA 2** – Caracterização físico-química dos efluentes.

Parâmetros físico-químicos	Efluentes		
	Resfriamento	Escaldagem	Misto
Temperatura (°C)*	3	60	25
pH**	7,13	7,22	6,55
Cond. Elétrica (µS/cm)**	400	441	392
Cor (420 nm)**	0,065	0,715	0,579
Turbidez (720 nm)**	0,026	0,265	0,375
D.Q.O. (mg O <sub>2</sub> /L)***	520,22	498,21	1058,06
Sólidos Totais (g/L)***	1,20	1,58	1,44
S.S.T. (g/L)***	0,27	0,38	0,34
S.D.T. (g/L)***	0,93	1,20	1,10

\* Determinação realizada no momento da coleta do efluente na indústria.

\*\* Determinação realizada com a amostra a 25°C.

\*\*\* Determinação realizada com o efluente pré-filtrado.

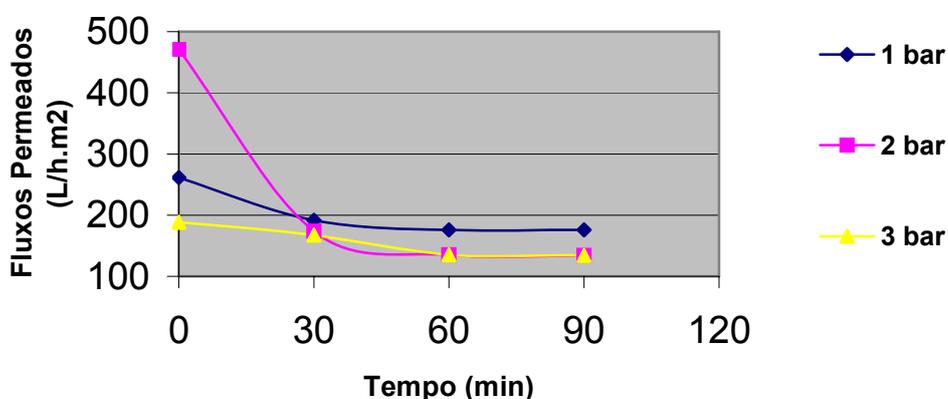
Observa-se variação de valores em todos os parâmetros dos diferentes efluentes, notadamente para a D.Q.O. e temperatura de coleta, além da cor e turbidez para o efluente originado da água de resfriamento. Estas variações são aceitáveis em função das distintas origens e dos componentes presentes nos efluentes.

## 4.2 RESULTADOS PRELIMINARES

Os resultados preliminares foram obtidos em ensaios realizados na célula de bancada. Nestes ensaios utilizou-se apenas a água de resfriamento para a determinação das melhores condições operacionais relacionadas à pressão e temperatura de trabalho que resultassem em maiores fluxos permeados e em maiores reduções nos valores dos parâmetros físico-químicos das amostras filtradas, a fim de se obter um processo otimizado, eficiente e menos oneroso.

### 4.2.1 Influência da pressão

Estipulou-se a temperatura em 35°C, como sendo a temperatura de pré-tratamento do efluente e variou-se a pressão de operação de 1 a 3 bar, para a determinação dos fluxos permeados, como mostrado na FIGURA 13.



**FIGURA 13** – Fluxos permeados da água de resfriamento em função da pressão obtidos à temperatura de 35°C e 0,9 m/s.

Obteve-se o maior fluxo inicial, 470,58 L/h.m<sup>2</sup>, quando se utilizou a pressão de 2 bar. Após 60 minutos, os fluxos permeados se estabilizaram. O experimento realizado a 1 bar apresentou maior fluxo final, correspondendo a 175,70 L/h.m<sup>2</sup>, sendo 134,6 L/h.m<sup>2</sup> e 134,7 L/h.m<sup>2</sup> os valores dos fluxos para as pressões de 2 e 3 bar, respectivamente.

Normalmente quando são utilizadas pressões mais elevadas pode ocorrer compactação da membrana resultando em redução de fluxo permeado, como ocorreu neste experimento. Pode-se, ainda, atribuir à redução de fluxo quando se utiliza alta pressão, devido a um maior entupimento da membrana como consequência da existência de uma maior força de arraste das partículas para o interior dos poros, o que não aconteceria a menores pressões. Acredita-se que, neste caso, podem ter ocorrido, simultaneamente, os dois fenômenos já que este efluente pode ser considerado como uma suspensão com alta concentração de partículas, apresentando um grande perfil de tamanhos e massas molares distintas.

As análises físico-químicas do permeado resultante da filtração, mostrou redução nos valores de cor, turbidez e D.Q.O., devido à remoção da matéria orgânica em suspensão, que é a responsável pelos altos valores desses parâmetros. Esses resultados podem ser observados na TABELA 3.

**TABELA 3** – Características físico-químicas das amostras sem tratamento, pré-tratada e ultrafiltrada à temperatura de 35°C e 0,9 m/s.

<b>Amostra</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>pH (25°C)</b>	<b>Cor (420 nm)</b>	<b>Turbidez (720 nm)</b>	<b>D.Q.O. (mg O<sub>2</sub>/L)</b>
Original	-	7,13	0,026	0,065	520,22
Permeado	1	7,41	0,007	0,000	272,80
Permeado	2	7,41	0,010	0,003	222,82
Permeado	3	7,45	0,009	0,002	243,22

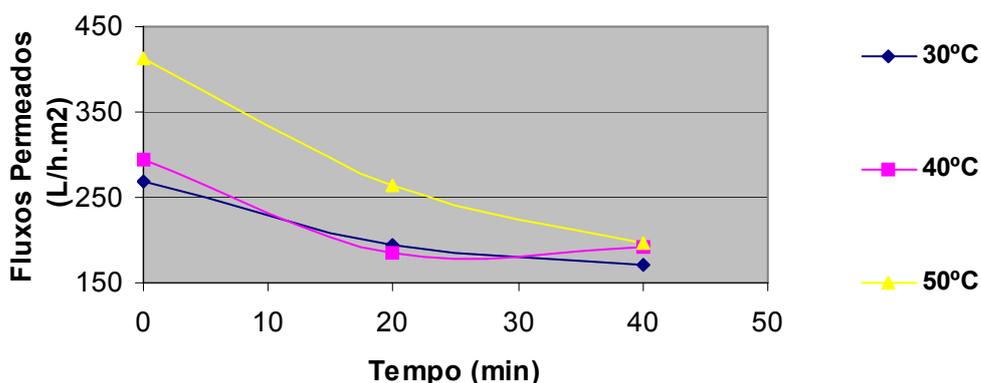
Os valores de pH, cor e turbidez dos permeados apresentaram valores próximos entre si, destacando-se a grande redução da turbidez, com a obtenção de valores próximos e/ou iguais a zero. A amostra do experimento utilizando pressão de 2 bar, apresentou a maior redução da D.Q.O., com o valor de 222,82 mg O<sub>2</sub>/L, devido a uma maior eficiência da membrana na remoção dos materiais passíveis de oxidação, presentes no efluente.

Os valores da D.Q.O. residual, possivelmente são devidos aos compostos oxidáveis solúveis que permearam pela membrana.

#### 4.2.2 Influência da temperatura

Esses ensaios foram realizados mantendo-se a pressão de trabalho em 2 bar e variando-se a temperatura em 30°, 40° e 50°C, para a determinação dos fluxos permeados, como apresentado na FIGURA 14.

A escolha da pressão de 2 bar para a realização dos seguintes ensaios, justifica-se nos resultados obtidos no testes preliminares, principalmente em função da redução no valor de D.Q.O. e do fluxo permeado alcançado.



**FIGURA 14** - Fluxos permeados da água de resfriamento em função da temperatura à pressão de 2 bar e 0,9 m/s.

Quando se utilizou a temperatura de 50°C, observa-se que houve um acréscimo importante no fluxo permeado somente no início do processo. Após 40 minutos de filtração, os fluxos convergiram para um valor aproximado de 170 L/h.m<sup>2</sup>. Apesar da temperatura mais elevada promover uma redução da viscosidade do efluente e aumento de sua difusividade através da membrana, os fenômenos que levam à redução de fluxo, tais como a concentração por polarização e a colmatagem, prevaleceram nesta etapa da filtração.

#### 4.3 RESULTADOS OBTIDOS NO EQUIPAMENTO PILOTO

Esses ensaios foram realizados no equipamento em escala piloto, a fim de reproduzir os resultados alcançados na célula de bancada, utilizando as condições operacionais apontadas como as ótimas na obtenção dos maiores fluxos de permeado e dos mais baixos valores dos parâmetros físico-químicos.

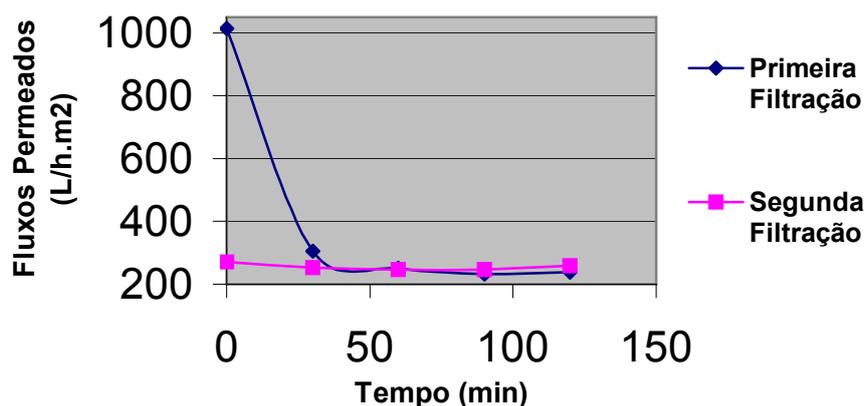
No equipamento em escala piloto foi avaliada a filtração da água de resfriamento com membrana condicionada, além das filtrações da água de escaldagem e efluente misto. Conforme os resultados foram sendo obtidos e analisados, modificações foram implementadas nos processos das filtrações subseqüentes.

#### 4.3.1 Condicionamento das membranas

Nesses experimentos, optou-se por condicionar a membrana, para a compactação e/ou abertura dos seus poros e sua conseqüente estabilização. Este procedimento é importante para que se possam obter valores de fluxo e de retenção mais precisos, não havendo variação entre as medidas.

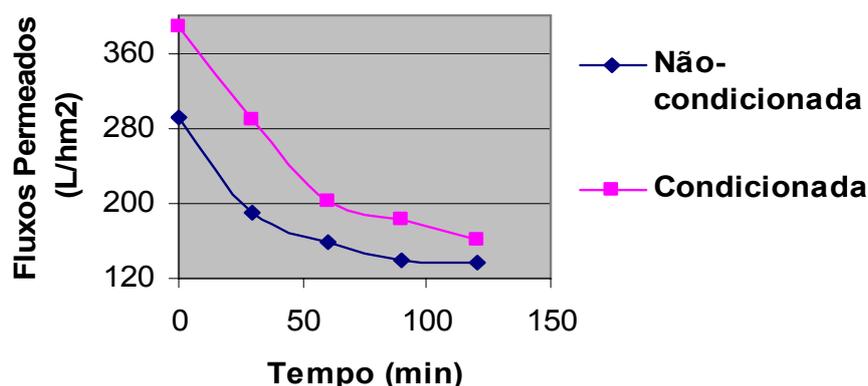
Na FIGURA 15 são mostrados os fluxos permeados da membrana durante o condicionamento utilizando-se água destilada. Verificam-se valores de fluxo muito superiores no início da primeira filtração (membrana nova) com uma estabilização a partir de 50 minutos.

Na segunda filtração, observa-se que a membrana, já condicionada, apresenta fluxo permeado mais regular sem alteração significativa durante o decorrer do processo, estabilizando-se, também, em 250 L/h.m<sup>2</sup>.



**FIGURA 15** – Fluxos permeados durante o condicionamento a 40°C e 2 bar.

A água de resfriamento foi utilizada inicialmente para se avaliar a influência do condicionamento da membrana sobre o fluxo permeado, conforme mostrado na FIGURA 16.



**FIGURA 16** - Fluxos permeados obtidos através da filtração com membranas sem e com condicionamento, utilizando-se água de resfriamento a 40°C.

Observa-se que após o condicionamento, a membrana apresentou maior taxa de fluxo permeado inicial e que se manteve após 120 minutos de processo. Este resultado mostra que o condicionamento da membrana é importante, pois, permite como neste caso em particular, abrir os poros que se encontram oclusos, em função do próprio processo de sua preparação ou por eliminar o ar que pode estar presente e impedindo a permeação.

Os resultados da análise físico-química dos permeados são apresentados na TABELA 4.

**TABELA 4** – Características físico-químicas das amostras obtidas nos ensaios das membranas com e sem condicionamento a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Amostra	pH (25°C)	Cor (420 nm)	Turbidez (720 nm)	D.Q.O. (mg O <sub>2</sub> /L)	Redução de D.Q.O. (%)
Original	7,13	0,026	0,065	520,22	-
Permeado <sup>1</sup>	7,36	0,006	0,0	171,83	66,97
Permeado <sup>2</sup>	7,49	0,006	0,0	116,75	77,56

<sup>1</sup> Amostra obtida da filtração com a membrana não-condicionada.

<sup>2</sup> Amostra obtida da filtração com a membrana condicionada.

A turbidez foi eliminada completamente para ambos os permeados e a D.Q.O. sofreu uma maior redução no permeado obtido a partir da membrana condicionada.

Esse resultado deve-se provavelmente à compactação de seus poros, como conseqüente redução de seu ponto de corte, embora o fluxo permeado tenha sido superior à membrana não-condicionada. Isto ocorre quando há aumento no número de poros após o condicionamento e não um aumento em seus diâmetros, o que poderia levar a uma menor retenção de material oxidável com conseqüente aumento da D.Q.O. do permeado.

Na FIGURA 17 observa-se na comparação visual, a eficiência da filtração da água de resfriamento, na remoção de partículas em suspensão e redução de cor.



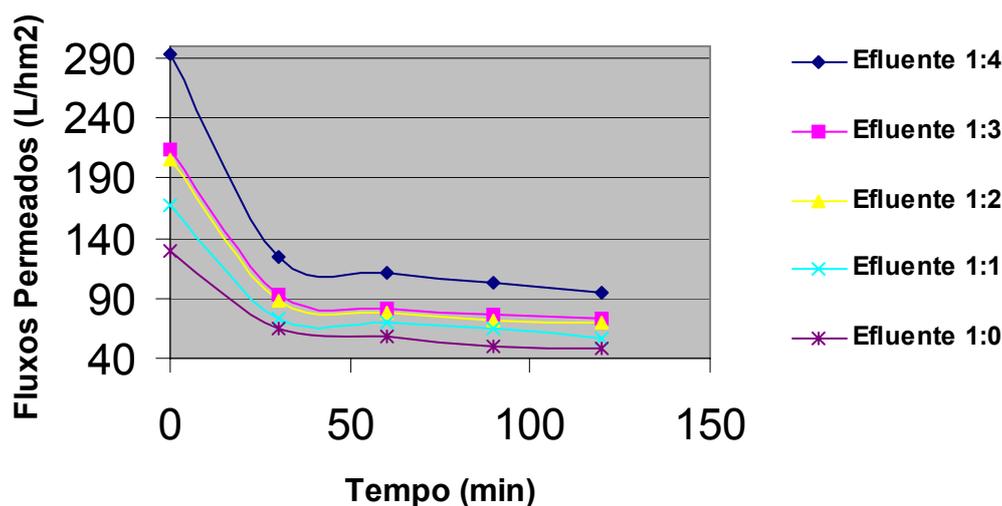
**FIGURA 17** – Amostras da água de resfriamento e dos permeados obtidos na UF: 1 - Amostra de água destilada; 2 - efluente e 3 - 8 permeados.

#### **4.3.2 Efeito da filtração em água de escaudagem com diferentes diluições**

Nos ensaios trabalhou-se com pressão de 2 bar, temperatura de 40°C, velocidade tangencial de 0,9 m/s e membrana previamente condicionada. Utilizou-se água de escaudagem e quatro diferentes diluições do efluente; 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4.

Foi utilizada uma única membrana para todas as filtrações. Iniciou-se a partir da maior diluição (1:4) até à amostra pré-tratada e sem diluição (1:0). Entre as filtrações, a membrana foi submetida a um programa de limpeza.

Na FIGURA 18 são mostrados os fluxos permeados do efluente e suas diluições.



**FIGURA 18** – Fluxos permeados da água de escaldagem em diferentes diluições obtidos a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Como esperado, em função da menor concentração de material em suspensão, o efluente mais diluído (1:4) apresentou o maior fluxo permeado. Verifica-se, portanto, uma redução sistemática no fluxo permeado quando se reduziu o fator de diluição deste efluente. A diluição reduz a concentração de sólidos no efluente resultando em menor polarização da membrana e conseqüente redução em sua colmatagem. Os valores de fluxo permeado na estabilização variaram de 94,13 (efluente 1:4) a 47,82 L/h.m<sup>2</sup> (efluente 1:0).

A caracterização físico-química das amostras permeadas da filtração da água de escaldagem e suas diluições são apresentadas na TABELA 5.

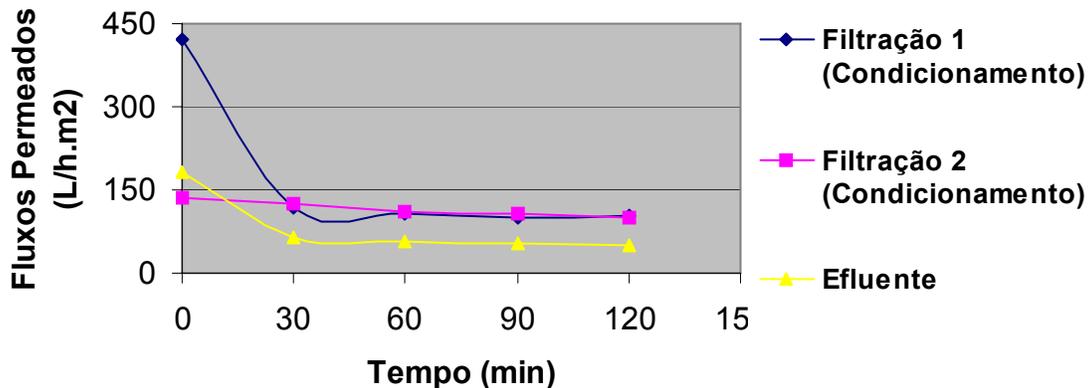
**TABELA 5** - Características físico-químicas das amostras de permeados obtidas nos ensaios com água de escaldagem e suas diluições à 40°C e 2 bar.

Amostras de Permeados	pH (25°C)	C.Elétrica (µS/cm)	Cor (420 nm)	Turbidez (720 nm)	D.Q.O.		Redução de DQO (%)
					Inicial (mg O <sub>2</sub> /L)	D.Q.O.	
1:0	7,75	406	0,032	0,001	498,21	173,87	65,00
1:1	7,64	163,5	0,013	0,0	242,10	116,75	53,13
1:2	7,56	132,3	0,009	0,0	166,07	92,27	44,43
1:3	7,53	105	0,005	0,0	124,55	69,83	43,93
1:4	7,43	78,6	0,006	0,0	99,64	51,47	48,30

A porcentagem de redução da D.Q.O. foi decrescente para uma maior diluição do efluente. A permanência de compostos oxidáveis de baixa massa molar no permeado é confirmada pelos valores de condutividade elétrica.

#### 4.3.3 Efluente misto

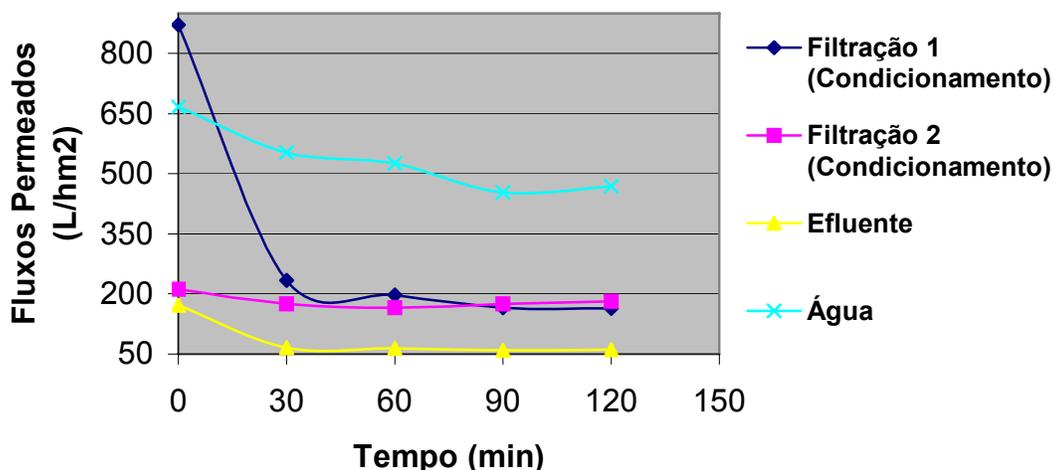
Assim como para o tratamento da água de escaudagem, na filtração do efluente misto, também foi utilizada membrana condicionada, temperatura de 40°C, pressão de 2 bar e velocidade tangencial de 0,9 m/s. Os fluxos permeados obtidos podem ser vistos na FIGURA 19.



**FIGURA 19** – Fluxos permeados obtidos no condicionamento e filtração do efluente misto a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Como esperado, o condicionamento com água destilada estabilizou o fluxo permeado em 100 L/h.m<sup>2</sup> e 50 L/h.m<sup>2</sup> para o efluente misto logo após 30 minutos de processo.

No próximo ensaio, promoveram-se limpezas químicas, após a filtração do efluente, para avaliar o desempenho da membrana na determinação dos fluxos permeados. A membrana foi, como anteriormente, condicionada e uma determinação de fluxo de água foi realizada ao final. A FIGURA 20 apresenta os fluxos obtidos.

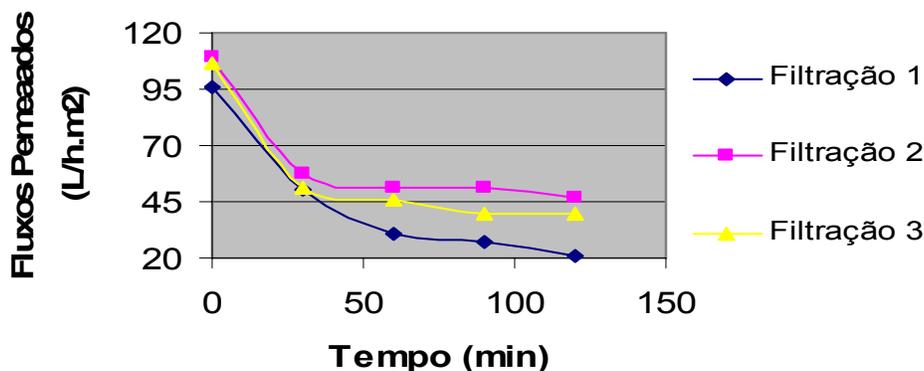


**FIGURA 20** – Fluxos permeados obtidos no condicionamento, filtração e pós-limpeza do efluente misto à 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

O fluxo permeado final do efluente misto foi 60,72 L/h.m<sup>2</sup>, valor baixo se comparado aos fluxos permeados dos outros efluentes, porém próximo do obtido no teste anterior (51,61 L/h.m<sup>2</sup>). Isso revela uma tendência à baixa permeabilidade do efluente misto na filtração com a membrana MP16.4. Esse baixo fluxo se deve provavelmente ao rápido entupimento dos poros, confirmado pela estabilização do fluxo em torno de 30 minutos de operação, em comparação a água de resfriamento e escaldagem que obtiveram estabilização em torno de 60 minutos.

A limpeza química não revelou melhoria no aumento de fluxo permeado, quando aplicada depois do condicionamento. Porém, foi eficiente ao recuperar o fluxo de água, passando de ± 170,0 L/h.m<sup>2</sup> no condicionamento para 468,37 L/h.m<sup>2</sup> no pós-limpeza.

Para investigar a eficiência do programa de limpeza nas membranas utilizadas na filtração do efluente misto, foram realizadas três filtrações consecutivas, intercaladas por limpezas. Os fluxos permeados são mostrados na FIGURA 21.



**FIGURA 21** – Fluxos permeados obtidos em filtrações consecutivas intercaladas pelo programa de limpeza da membrana a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Observa-se que houve uma redução gradativa no fluxo permeado para os diferentes ensaios e verifica-se que para todos eles ocorreu uma redução na taxa de declínio do fluxo permeado após 30 minutos de processo. Estes resultados indicam que o programa de limpeza estabelecido fez retornar o fluxo inicial da membrana, mas após 30 minutos de processo, houve uma maior colmatagem da membrana, já utilizada anteriormente.

A limpeza não foi eficiente para manter o desempenho da membrana em filtrações sucessivas. Mesmo apresentando baixos fluxos, as análises físico-químicas dos permeados do efluente misto, visto na TABELA 6, apresentaram resultados concordantes com os resultados obtidos anteriormente com os outros efluentes (TABELAS 3 e 5).

**TABELA 6** – Características físico-químicas do efluente misto e seus permeados.

Amostra	pH (25°C)	C.Elétrica (µS/cm)	Cor (420 nm)	Turbidez (720 nm)	D.Q.O. (mg O <sub>2</sub> /L)	Redução DQO (%)
E.Misto	6,55	392	0,579	0,375	1058,06	-
	6,91	295	0,014	0,0	355,98	66,35
	6,93	346	0,027	0,002	281,93	73,35
Permeado	6,89	318	0,027	0,001	262,20	75,21
	7,18	306	0,010	0,0	276,29	73,88
	7,50	251	0,016	0,0	262,20	75,21

Os valores de pH das amostras dos permeados apresentaram pequena elevação, possivelmente devido ao aquecimento durante a filtração; a cor apresentou grande redução, com valores bastante baixos; a turbidez apresentou redução quase total ou completa eliminação. Essas grandes reduções nos valores de cor e turbidez, provavelmente se devem a grande retenção dos materiais orgânicos, pelos poros da membrana.

A D.Q.O. também apresentou grande redução, obtendo valores entre 262,20 e 355,98 mg O<sub>2</sub>/L. Esses valores residuais se devem possivelmente, a compostos oxidáveis presentes no efluente que permearam através da membrana e são confirmados pelos valores obtidos com a condutividade elétrica, que sofreu pequena redução.

A redução nos valores de D.Q.O. foi acentuada, obtendo percentuais entre 66,35% e 75,21%, em comparação ao efluente misto sem tratamento, comprovando a retenção pela membrana, de grande parte dos materiais oxidáveis.

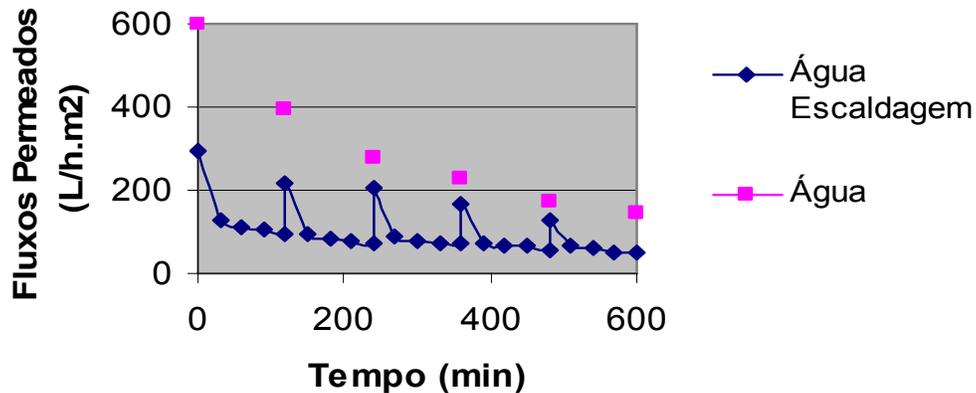
#### 4.4 RESULTADOS FINAIS

Esses ensaios foram realizados para investigar e analisar os fenômenos que ocorrem durante as filtrações e que afetam o desempenho da membrana.

##### 4.4.1 Limpeza das membranas

O programa de limpeza foi aplicado, primeiramente, nas membranas utilizadas para a filtração da água de escaudagem. Foram realizadas seis limpezas, aplicadas à membrana nova e após cada filtração.

O resultado desses ensaios é apresentado na FIGURA 22.

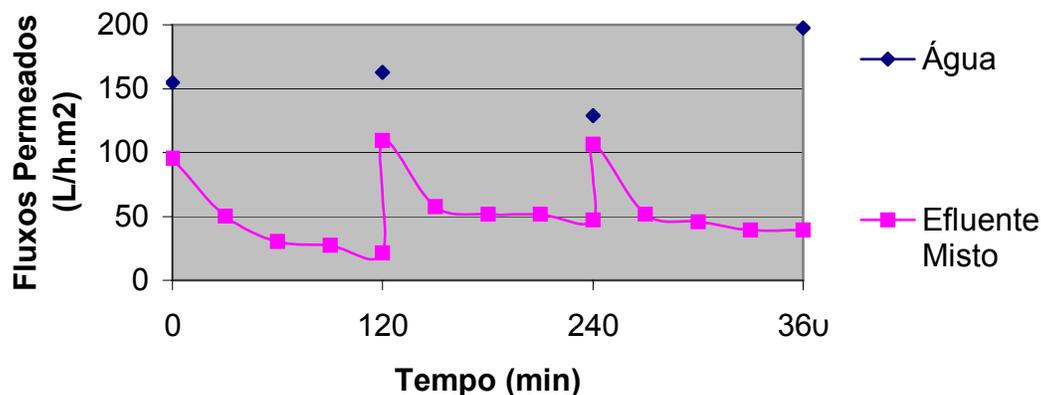


**FIGURA 22** – Fluxos permeados de água destilada e água de escaudagem, intercalados pelos programas de limpeza da membrana a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Na avaliação do desempenho do programa de limpeza para a membrana utilizada para a filtração da água de escaudagem, percebe-se que os fluxos permeados obtidos na primeira filtração, não foram completamente recuperados na segunda. Os perfis gráficos dos fluxos da segunda e terceira filtração são bastante análogos. Houve pequeno decréscimo nos fluxos da terceira para quarta filtração e da quarta para a quinta. Comparando as curvas dos fluxos permeados obtidos na primeira e na quinta filtração, percebe-se que o gradativo declínio dos fluxos resultou numa considerável perda de desempenho da membrana.

Para se obter resultado mais satisfatório, o programa de limpeza foi modificado, na tentativa de se recuperar ao máximo o fluxo permeado.

No programa para a membrana utilizada com o efluente misto foram realizadas três filtrações consecutivas, intercaladas por limpezas, utilizando-se com soluções mais concentradas (1%), durante períodos de tempo maiores (30 minutos) e além de repetir outra limpeza com solução básica. Os resultados são observados na FIGURA 23.



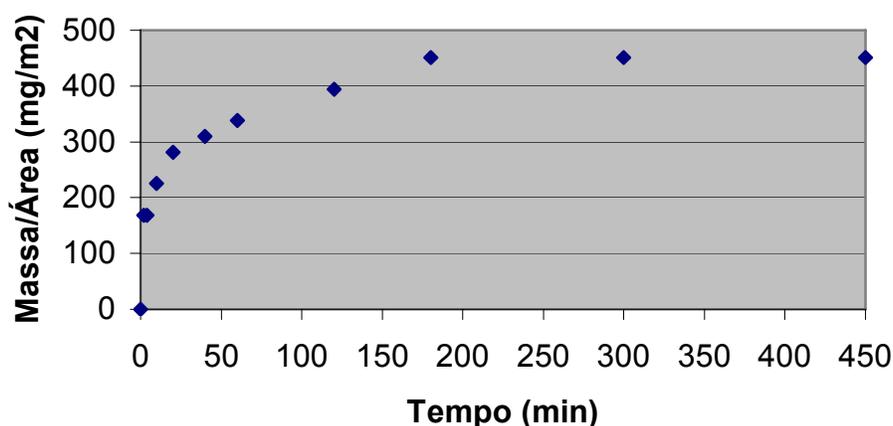
**FIGURA 23** – Evolução dos fluxos permeados obtidos com o programa de limpeza da membrana utilizada nos ensaios com efluente misto a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Embora baixos fluxos permeados tenham sido alcançados na ultrafiltração do efluente misto, a limpeza foi eficiente. Mesmo havendo alguma diferença entre as curvas de fluxo permeado da primeira e segunda filtração, a segunda apresentou desempenho melhor que a primeira, além de ter praticamente repetido o mesmo desempenho na terceira filtração. Portanto, o programa de limpeza estabelecido se mostrou eficiente com a recuperação dos fluxos permeados.

#### 4.4.2 Quantificação do material adsorvido nas membranas durante a filtração

Neste experimento, utilizou-se o efluente misto, por este apresentar características dos dois outros efluentes (água de resfriamento e de escaldagem), contendo sólidos suspensos e dissolvidos.

O rápido e gradativo acúmulo de compostos na superfície e no interior da membrana, causam a formação da camada gel e da colmatagem, provocando redução do fluxo permeado já no início do processo. A relação da massa de material adsorvido por área de membrana pode ser vista na FIGURA 24.



**FIGURA 24** - Distribuição da massa de material adsorvido pela área da membrana, durante ultrafiltração do efluente misto a 40°C, 2 bar e 0,9 m/s.

Pode-se observar uma alta taxa de acúmulo de material adsorvido pela membrana já nos primeiros minutos de ultrafiltração, com um decréscimo progressivo nesta taxa até sua estabilização após 180 minutos.

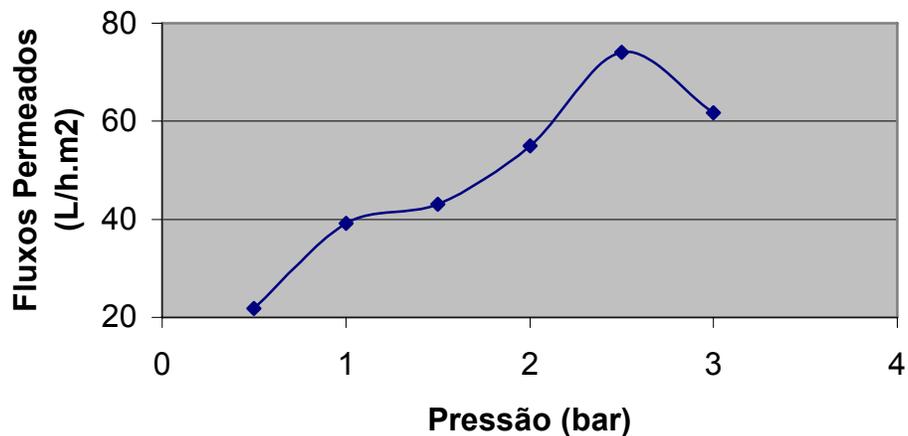
Um aumento da quantidade de material adsorvido não significa necessariamente uma maior colmatagem da membrana e conseqüente redução de fluxo, como uma redução na taxa de adsorção não significa um aumento no fluxo permeado. É necessário quantificar e discriminar a adsorção externa e interna, além de se determinar a porosidade do material adsorvido. Quanto mais poroso o material, menor influência negativa terá sobre o fluxo permeado. Dependendo de sua natureza o depósito macroporoso pode até contribuir para melhoria do fluxo permeado durante a filtração, restringindo parcialmente o acesso de macromoléculas, evitando assim, o entupimento dos poros superficiais da membrana.

#### 4.4.3 Variação das condições operacionais de processo

Avaliaram-se as possíveis perturbações provocadas por alterações nos três principais parâmetros que normalmente são passíveis de controle durante uma filtração: Pressão transmembrana, velocidade tangencial e temperatura. Estes ensaios foram realizados no equipamento piloto.

A filtração do efluente misto foi iniciada à temperatura de 40°C, pressão de 2 bar e velocidade tangencial de 0,9 m/s, até se alcançar a estabilização do fluxo permeado.

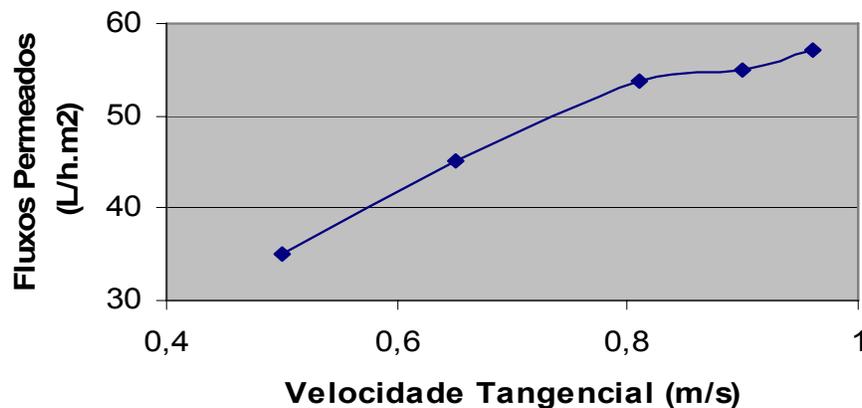
Os fluxos permeados foram coletados durante cinco minutos para cada perturbação de pressão transmembrana aplicada. Após a primeira hora de filtração, variou-se inicialmente o valor da pressão transmembrana para 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 e 3,0 bar. A influência dessa perturbação sobre o fluxo permeado pode ser observada na FIGURA 25.



**FIGURA 25** – Fluxos permeados obtidos em função da pressão para temperatura de 40°C e velocidade tangencial de 0,9 m/s.

Observa-se que ocorre um decréscimo no fluxo permeado a partir da pressão transmembrana de 2,5 bar. É reconhecido que, dentro de certos limites, o aumento da pressão transmembrana resulta em aumento de fluxo permeado. Dependendo da natureza da membrana e do material a ser filtrado, um aumento de pressão transmembrana pode levar a um maior entupimento, com conseqüente redução de fluxo permeado. Este fenômeno acontece tanto pela compactação dos poros, quanto pela penetração de macromoléculas nos poros da membrana, que não penetrariam a menores pressões. Portanto, para cada processo devem ser estabelecidos parâmetros operacionais adequados, que forneçam maior fluxo permeado e maior retenção, conseguindo-se, assim, um maior desempenho.

No experimento subsequente, a pressão foi reajustada e mantida a 2 bar, mantendo-se a temperatura em 40°C e a velocidade tangencial ajustada gradativamente para 0,50; 0,65; 0,81 e 0,96 m/s. Os fluxos permeados obtidos para cada uma dessas perturbações são mostrados na FIGURA 26.

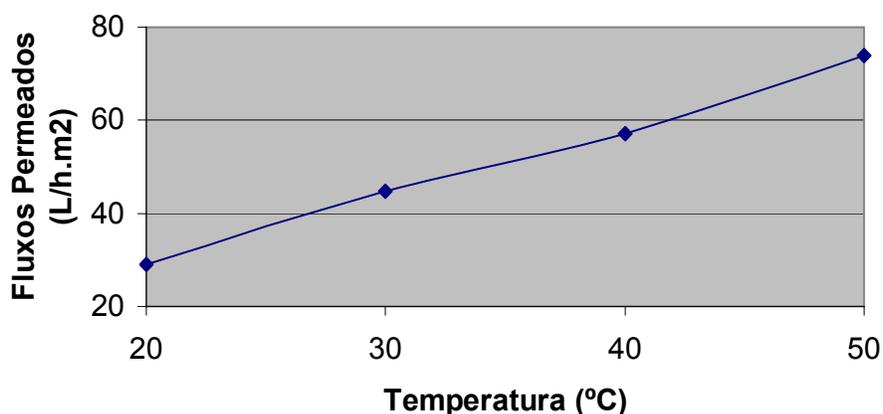


**FIGURA 26** - Fluxos permeados obtidos em função da velocidade tangencial à temperatura de 40°C e pressão de 2 bar.

É evidente que um aumento na velocidade tangencial também resulta em um aumento proporcional no fluxo permeado. Isto acontece quando são filtradas soluções com grande quantidade de material em suspensão ou quando existe uma tendência desse material ser adsorvido na superfície da membrana.

Quando ocorre um aumento da velocidade tangencial há um aumento do arraste desse material junto à superfície filtrante, reduzindo o seu depósito, como aconteceu nesse experimento. É necessário considerar que, embora velocidades tangenciais maiores possam levar a um aumento de fluxo permeado, o processo se torna mais oneroso por se necessitar de bombas mais potentes e de alta rotação, que acabam levando a um maior consumo energético.

Por último, manteve-se a pressão em 2 bar e velocidade tangencial de 0,96 m/s e variou-se a temperatura em 20°C; 30°C e 50°C. A FIGURA 27 apresenta os fluxos permeados obtidos neste experimento.



**FIGURA 27** - Fluxos permeados obtidos em função da temperatura, pressão de 2 bar e velocidade tangencial de 0,96 m/s.

O fluxo permeado variou linearmente com a temperatura. Com o aumento da temperatura, ocorre redução da viscosidade da suspensão a ser filtrada e um aumento de sua difusividade através da membrana o que leva ao aumento de fluxo permeado.

Os permeados obtidos para cada alteração dos parâmetros; pressão, velocidade tangencial e temperatura; foram analisados para cor, turbidez e D.Q.O. Os resultados da análise físico-química são apresentados na TABELA 7.

**TABELA 7** – Características físico-químicas dos permeados obtidos nos ensaios de variação dos parâmetros operacionais utilizando-se o efluente misto.

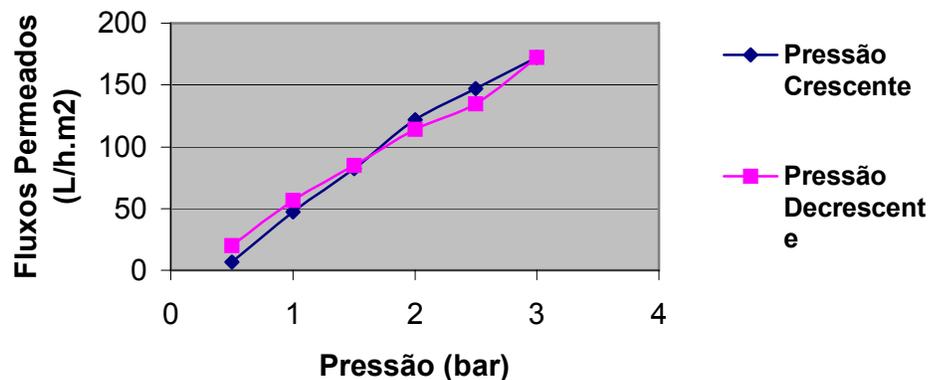
<b>CONDIÇÕES OPERACIONAIS</b> <b>(Pressão/Velocidade</b> <b>Tangencial/Temperatura)</b>	<b>Cor</b> <b>(420 nm)</b>	<b>Turbidez</b> <b>(720 nm)</b>	<b>D.Q.O.</b> <b>(mg O<sub>2</sub>/L)</b>
0,5 bar /0,90 m/s /40°C	0,025	0,001	179
1,0 bar /0,90 m/s /40°C	0,024	0,001	172
1,5 bar /0,90 m/s /40°C	0,021	0,001	143
2,0 bar /0,90 m/s /40°C	0,025	0,0	141
2,5 bar /0,90 m/s /40°C	0,023	0,0	107
3,0 bar /0,90 m/s /40°C	0,020	0,0	176
2,0 bar /0,50 m/s /40°C	0,025	0,0	170
2,0 bar /0,65 m/s /40°C	0,023	0,001	157
2,0 bar /0,81 m/s /40°C	0,026	0,0	161
2,0 bar /0,96 m/s /40°C	0,025	0,0	147
2,0 bar /0,96 m/s /20°C	0,025	0,0	146
2,0 bar /0,96 m/s /30°C	0,022	0,001	133
2,0 bar /0,96 m/s /50°C	0,025	0,001	146

Não houve alterações significativas nos parâmetros de cor e turbidez entre os permeados obtidos a partir dos diferentes ensaios. Houve uma redução da D.Q.O. com o aumento de pressão até certo limite (2,5 bar). A partir de então, ocorreu um incremento na D.Q.O. indicando, possivelmente, que em maiores pressões ocorre uma maior permeação de compostos solúveis ou insolúveis oxidáveis que contribuem para o aumento da D.Q.O., ou seja, ocorre permeação de compostos que não permeariam pela membrana a baixas pressões.

#### 4.4.4 Histerese da membrana sob efeito da pressão crescente e decrescente

O teste de histerese fornece informações sobre o comportamento de uma membrana quando submetida a um gradiente crescente de pressão transmembrana e, imediatamente em seguida, a um gradiente decrescente. O comportamento de uma membrana pode ser avaliado em função apenas do fluxo permeado, de sua composição físico-química ou natureza do material a filtrar, porém neste trabalho, as membranas foram submetidas também ao teste de histerese com o mesmo propósito. Utilizou-se água destilada, água de resfriamento, água de escaldagem e efluente misto em filtrações com diferentes gradientes de pressão transmembrana. As seguintes condições operacionais foram testadas: Temperatura de 40°C, velocidade tangencial de 0,9 m/s e pressão de 0,5 bar, até a estabilização do fluxo permeado ( $\pm$  60 minutos). Após a estabilização, determinaram-se os fluxos permeados para as pressões transmembranas crescentes de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 bar e, após, as mesmas pressões decrescentes.

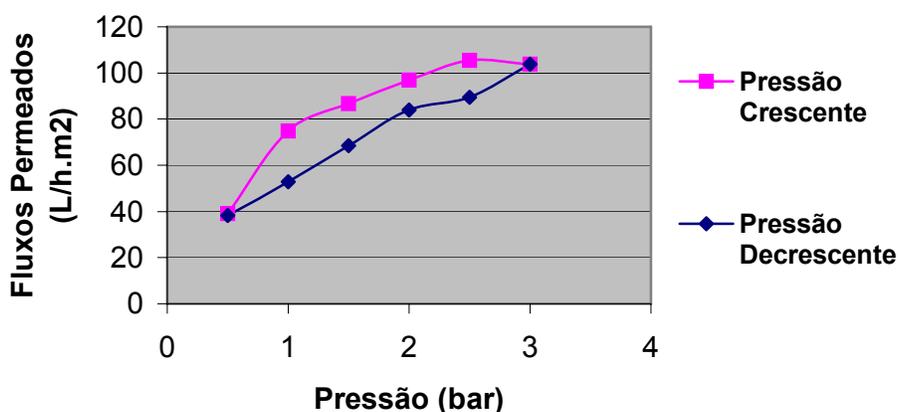
Os fluxos permeados obtidos para a água destilada, são mostrados na FIGURA 28.



**FIGURA 28** – Histerese durante a filtração de água destilada a 40°C e 0,9 m/s.

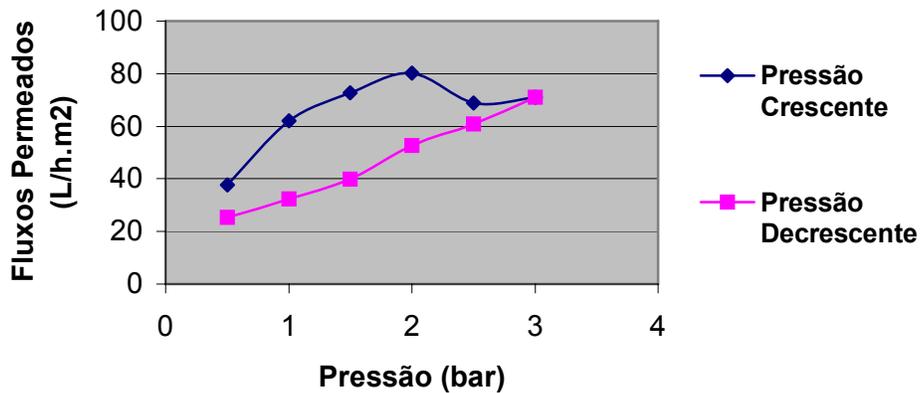
Observa-se que o comportamento das duas curvas, uma utilizando-se pressão transmembrana crescente e outra pressão transmembrana decrescente, são bastante semelhantes, indicando a natureza perfeitamente elástica da membrana. Ressalte-se que neste caso, como se filtrou água destilada, não houve interferência de solutos e nem de uma possível colmatagem da membrana.

Na FIGURA 29 são apresentados o mesmo teste de histerese, agora utilizando-se água de resfriamento. Observa-se que quando se utilizou pressão transmembrana decrescente todos os fluxos permeados foram menores do que quando se utilizou pressão transmembrana crescente. Isto significa que, embora tenha havido crescimento do fluxo com o aumento da pressão, houve também relevante colmatagem da membrana durante a primeira filtração.

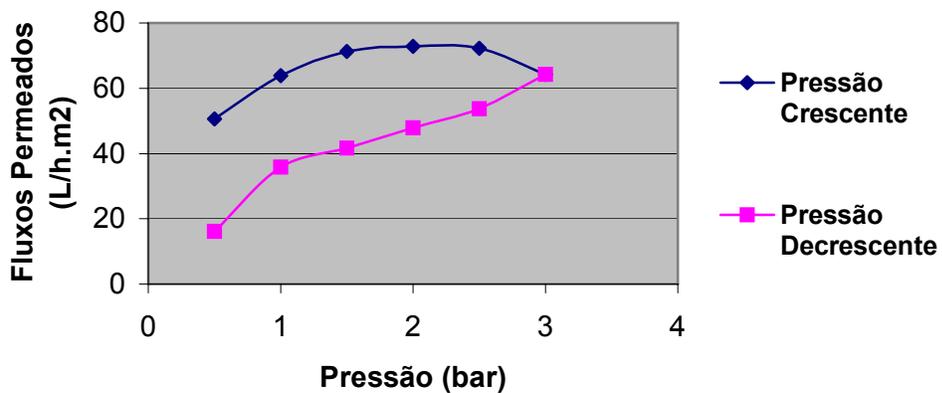


**FIGURA 29** – Histerese durante ultrafiltração de água de resfriamento a 40°C e 0,9 m/s.

Comportamento semelhante ocorreu quando se filtrou a água de escaldagem e o efluente misto, conforme mostrados nas FIGURAS 30 e 31.



**FIGURA 30** – Histerese durante ultrafiltração de água de escaudagem a 40°C e 0,9 m/s.



**FIGURA 31** – Histerese durante ultrafiltração do efluente misto a 40°C e 0,9 m/s.

#### 4.4.5 Retenção das membranas

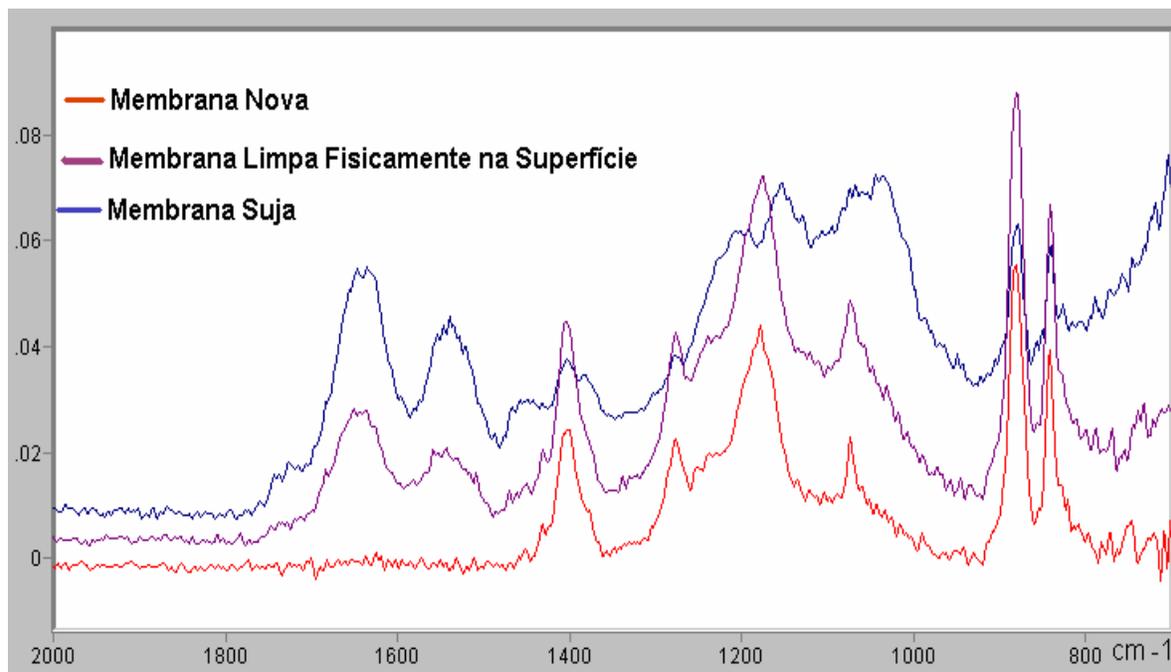
Nos ensaios para se determinar o ponto de corte das membranas, observou-se que não houve retenção de partículas quando se utilizou as soluções 5% de PEG 1.000; 10.000 e 35.000, na filtração com as membranas de PVDF preparadas.

Quando se utilizou a solução 5% de PVA 72.000 na célula de filtração de bancada, houve retenção de partículas verificada através da menor concentração da solução de PVA permeada na filtração. Obteve-se 82% de retenção da solução PVA, o que classifica a membrana preparada como sendo de ultrafiltração.

#### 4.4.6 Caracterização através de FTIR

Membranas de PVDF, com três diferentes características, foram submetidas à análise de FTIR para se avaliar a eficiência do programa de limpeza. Foram analisadas três membranas de PVDF: Nova, superficialmente limpa e suja, como visto na FIGURA 32.

As membranas submetidas à análise de FTIR, após serem utilizadas nas filtrações foram secas em estufa a  $\pm 33^{\circ}\text{C}$  e acondicionadas em frascos com tampa, para evitar a umidade que pode confundir a leitura dos espectros.



**FIGURA 32** – Espectros de FTIR das membranas de PVDF.

Comparando-se o espectro da membrana nova com a da membrana suja, nota-se a presença de bandas na região de  $1550\text{cm}^{-1}$  e  $1650\text{cm}^{-1}$ , provavelmente correspondente às macromoléculas do efluente depositadas e adsorvidas na superfície da membrana. As outras bandas presentes, em sua maioria, correspondem aos materiais componentes da membrana.

Observando-se os espectros da membrana nova e da membrana limpa fisicamente, não se evidencia grande diferença entre elas, sugerindo que a limpeza física foi suficiente para remover grande parte das sujidades acumuladas em sua superfície e que não houve penetração importante de sujidades nos poros da membrana, já que a penetração da radiação, dependendo do comprimento de onda, atinge até  $5\ \mu\text{m}$  abaixo da superfície filtrante.

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

- Nos ensaios realizados com a água de resfriamento na célula de filtração de bancada com fluxo perpendicular, verificou-se que entre as condições operacionais investigadas, a temperatura de 40°C e a pressão de 2 bar, apresentaram resultados satisfatórios, em relação aos fluxos permeados e redução da cor e turbidez dos efluentes investigados. Portanto, estes resultados podem ser considerados promissores tanto para redução importante de cor e turbidez de efluentes como para redução parcial da D.Q.O. Acredita-se que este processo possa ser utilizado também para o tratamento terciário (refinamento) de efluentes que apresentem características semelhantes às investigadas nesse trabalho.
- Verificou-se a obtenção de melhores resultados com a membrana condicionada, traduzidos em maiores fluxos permeados médios e maiores reduções nos valores dos parâmetros físico-químicos investigados, quando comparado aos resultados obtidos com as membranas não-condicionadas.
- As filtrações realizadas no equipamento piloto com fluxo tangencial apresentaram maiores fluxos permeados e menores valores para os parâmetros físico-químicos investigados.
- O efluente misto apresentou menores fluxos permeados, em comparação à água de resfriamento e de escaudagem, provavelmente devido a esse efluente apresentar alta concentração de sólidos.

- Verificou-se que a colmatação das membranas foi pequena. Acredita-se que a redução de fluxo se deve mais ao depósito de material não permeável que se acumula sobre a superfície da membrana do que ao entupimento dos poros.
- O programa de limpeza aplicado nas membranas, utilizando soluções de limpeza a 1% durante 30 minutos, apresentou maior eficiência, recuperando o fluxo permeado inicial.
- A membrana preparada com 80% de DMF, 16% de PVDF e 4% de LiCl e utilizada em todos os ensaios de filtração é uma membrana de UF, aonde obteve 82% de retenção de partículas de uma solução 5% de PVA 72.000.

## 5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outros efluentes com características semelhantes às trabalhadas, oriundas da própria indústria de abate de aves e de outras indústrias de abate como bovina, suína e etc.
- Avaliar a eficiência de membranas preparadas com outros materiais poliméricos ou não.
- Investigar outros valores de condições operacionais e outras variáveis de processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEF. Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frangos. **Relatórios**. Disponível em: <http://www.abef.com.br> . Acesso em: 29 mai 2005.

ANDRADE, J.F. **Pós-tratamento de Efluentes Sanitários Através de Membranas**. Florianópolis: UFSC, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

ANDRADE JÚNIOR, N. Relatório de Estágio na Macedo Koerich S.A. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química. Florianópolis: UFSC, 1993.

BRAGA, B; BARBOSA, P.S.F; NAKAYAMA, P.T. Sistemas de suporte à decisão em recursos hídricos. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Volume 3, n.3, jul/set, 1998.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1469/GM de 29 de dezembro de 2000: Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Regulamentada no Diário Oficial da União. Brasília, DF, seção 1, p. 19 em 02/01/2001.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução nº 357 de 17 março de 2005**. Regulamentada no Diário Oficial da União. Brasília, DF, seção 1, p. 58 – 63 em 18/03/2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Recursos Hídricos: Conjunto de Normas Legais 2 ed**. Regulamentada no Diário Oficial da União. Brasília, DF, seção 1, p. 19 em 12/12/2002.

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF, 1995.

FRONZA, N. **Estudos das Potencialidades do Reuso de Água em uma Indústria Frigorífica**. Florianópolis: UFSC, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

GERMER, S.P.M. **Princípios de Esterilização de Alimentos**. 2 ed. Campinas: ITAL, 1995.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. COPPE/UFRJ, 1997. Apostila.

HESPAHOL, I. Potencial de Reuso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria, Municípios e Recarga de Aquíferos. **Bahia Análises & dados**, v.13, Salvador, 2003.

HÜBNER, R. **Análise do Uso da Água em um Abatedouro de Aves**. Florianópolis: UFSC, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

KESTING, R.E. The four Tiers of Structure in Integrally Skinned Phase Inversion Membrane and their Relevance to the Various Separation Regimes. **Journal Applied Polymer Science**. V.41, 1990.

LAPOLLI, F.R. **Biofiltração e Microfiltração Tangencial para Tratamento de Esgotos Sanitários**. São Carlos: USP, 1998. (Tese de Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

LLOYD, D.R. **Materials Science of Synthetic Membranes**. ACS symposium series 269. New York, 1985.

MATSUURA, T. **Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes**. Boca Raton: CRC Press, 1994.

MAZID, M. A. Separation and Fractionation of Macromolecular Solutions by Ultrafiltration. **Separation Science and Tecnology**. V.15, n.5, 1988.

MITSUOKA, S.S. Relatório de Estágio na Macedo Koerich S.A. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia de Alimentos. Florianópolis: UFSC, 1996.

MOULIN, C. **L'ultrafiltration et Son Utilisation Dans les Traitement D'effluents Industriels**. Montpellier: 1987. D.E.A. (Rapport). Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 1987.

OLIVEIRA, E.H.P. **Preparação de Membranas Microporosas para Tratamento de Efluentes da Indústria de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

PERES, L. **Estudo da Ultrafiltração por Membranas Mineraias de Leite Coagulado Enzimaticamente**. Campinas: UNICAMP, 1997. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Suco de Frutas**. Campinas: UNICAMP, 1997. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

STANGAARD, F.F. Preparation of Asymmetric Microfiltration Membrane and Modification of Their Properties by Chemical Treatment. **Journal of Membrane Science**, v.36, p.257 – 275, 1988.

VALLE, C.E. **Como se Preparar para as Normas ISO 1400**: Qualidade Ambiental. São Paulo, Ed. Pioneira, 1995.

VIEIRA, M.F. **Aplicação de um Processo de Complexação/Ultrafiltração para Remoção de Poluentes do Efluente do Branqueamento TCF (Totaly Chlorine Free)**. Maringá: UEM, 1999. (Dissertação de Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Maringá, 1999.