

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE UM PROCESSO DE
COMPLEXAÇÃO/ULTRAFILTRAÇÃO PARA REMOÇÃO DE
POLUENTES DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO TCF
(TOTALLY CHLORINE FREE)**

Marcelo Fernandes Vieira

Eng^o Químico, FURG, 1995

Orientador: Prof^a Dr^a Célia R. Tavares

Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco

Co-orientador : Prof. Dr. José C. C. Petrus

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Fevereiro de 1999

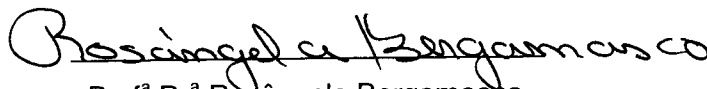
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Marcelo Fernandes Vieira perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de Fevereiro de 1999.

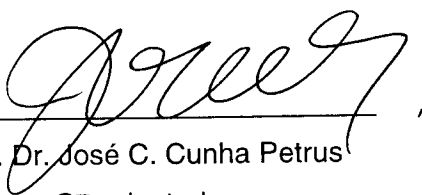
COMISSÃO JULGADORA



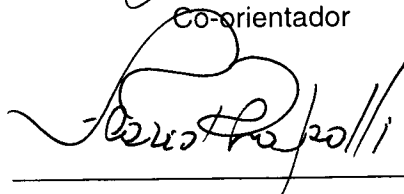
Profª Drª Célia R. Granhen Tavares
Orientadora



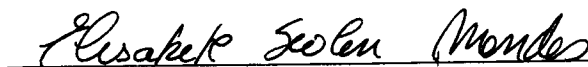
Profª Drª Rosângela Bergamasco
Orientadora



Prof. Dr. José C. Cunha Petrus
Co-orientador



Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Membro



Profª Drª. Elisabete Scolin Mendes
Membro

VIEIRA, MARCELO FERNANDES

Aplicação de um Processo de Complexação/ultrafiltração
para Remoção de Poluentes do Efluente do Branqueamento

TCF (Totally Chlorine Free) [Paraná] 1999

29,7 cm (PEQ/UEM, M. Sc., Engenharia Química, 1999)

Dissertação – Universidade Estadual de Maringá – PEQ

1. Complexação/ultrafiltração

I. PEQ/UEM II. Título (série)

“... o processo criativo científico não é assim tão diferente do processo criativo nas artes, isto é, um veículo de autodescoberta que se manifesta ao tentarmos capturar a nossa essência e lugar no Universo. “

Marcelo Gleiser

AGRADECIMENTOS

Á Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco por sua orientação e intervenção junto à Indústria Klabin Fabricadora de Papel e Celulose tornando possível o desenvolvimento desta tese;

Á Prof^a Dr^a Célia Regina Granhen Tavares por sua orientação, incentivo e dedicação durante á realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus por sua co-orientação, empenho e gentileza em ceder as instalações de seu laboratório à realização desta pesquisa;

Á Universidade Estadual de Maringá, pela possibilidade de desenvolvimento deste trabalho;

Á direção da Indústria Klabin Fabricadora de Papel e Celulose - Divisão Paraná na pessoa do Engenheiro Oswaldo Vieira;

Aos funcionários da Klabin, Edimilson e Marieta pela ajuda e atenção destinados à este trabalho;

Á Clarice e Eneida pelo auxílio nas análises de determinações dos metais;

Aos funcionários do DEQ pela colaboração e disponibilidade ao longo de todo o curso;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos.

**APLICAÇÃO DE UM PROCESSO DE
COMPLEXAÇÃO/ULTRAFILTRAÇÃO PARA REMOÇÃO DE
POLUENTES DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO TCF
(TOTALLY CHLORINE FREE)**

AUTOR: MARCELO FERNANDES VIEIRA

ORIENTADORES: PROF^a Dr^a CÉLIA R. G. TAVARES

PROF^a Dr^a ROSÂNGELA BERGAMASCO

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ C.C. PETRUS

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46- 09; CEP:87020-900 –
Maringá-PR, Brasil, defendida em 26 de Fevereiro de 1999. 128p.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a aplicação de um processo de complexação/ultrafiltração na remoção de metais complexados por DTPA (Ácido Di-etileno Pentacético) a partir do efluente da 2^a etapa do branqueamento TCF (total chlorine Free). Este estudo foi realizado em duas etapas: testes preliminares e complementares.

Os experimentos preliminares foram realizados em batelada num módulo de ultrafiltração com fluxo perpendicular. Foram avaliados os parâmetros, tipo de membrana, adição e concentração do polímero complexante, tempo de contato (entre o polímero e o efluente), e pH . A performance das membranas e dos polímeros complexantes foi analisada em termos de porcentagem de remoção de metais e DQO (Demanda Química de Oxigênio).

Os resultados dos testes preliminares mostraram que as melhores remoções foram alcançadas com a membrana M5 e o polímero PVA. Apenas deve ser salientado que o polímero PEI não estava disponível nesta etapa.

O tempo de contato influenciou de forma significativa a remoção de metais, principalmente com relação ao Fe. Remoções da ordem de 54% de Fe foram alcançadas para tempos de contato 24 horas, e de 83% para tempos de contato 5 dias, (polímero PEI, pH=4 e membrana M5). Remoções de 49% e 68% foram alcançadas para tempos de contato 24 horas e 5 dias, respectivamente, utilizando-se o PVA, pH=3 e membrana M5.

O pH influenciou de maneira significativa na remoção de todos os metais, no qual foram alcançadas remoções de 83% Fe, 46% Mg e 45% Ca na faixa de pH entre 4–5 para o PEI e membrana M5. Para o PVA, trabalhando-se na faixa de pH entre 4-6, as remoções foram de 68%, 39%, 51% para Fe, Mg e Ca.

A concentração dos polímeros complexantes influenciou significativamente a remoção de metais e DQO. Remoções de 59% Fe, 48% Mg, 54% Ca e 56% DQO foram alcançados utilizando-se PVA em concentração de 12 μmol , pH=5. Para o PEI, valores de remoção de 62% Fe, 39% Mg, 45% Ca e 51% DQO foram obtidos trabalhando-se com PEI em concentração de 12 μmol e pH=5.

Após a determinação dos parâmetros avaliados nos testes preliminares foi iniciada a segunda etapa experimental referente aos testes complementares.

Os testes complementares foram realizados num módulo de fluxo tangencial, e foram estudados os parâmetros, temperatura, pressão e velocidade tangencial. A influência destes parâmetros foi avaliada tanto em relação à remoção de metais como fluxo permeado.

Os resultados obtidos mostraram que a pressão e a temperatura influenciaram de a remoção de metais em ambos sistemas (efluente + PEI e efluente + PVA). Já a variação da velocidade tangencial não apresentou influência significativa na remoção de metais.

Com respeito ao fluxo permeado, os melhores resultados foram alcançados quando trabalhou-se com pressão de 3 bar, velocidade 0,8 m/s e temperatura 50°C para ambos sistemas (efluente + PEI e efluente + PVA).

APPLICATION OF ULTRAFILTRATION-COMPLEXATION PROCESS FOR METALS REMOVAL FROM TOTALLY CHLORINE-FREE (TCF) BLEACHING EFFLUENT

AUTHOR: MARCELO FERNANDES VIEIRA

SUPERVISOR : PROF^a Dr^a CÉLIA R. G. TAVARES

PROF^a Dr^a ROSÂNGELA BERGAMASCO

PROF. Dr. JOSÉ C. C. PETRUS

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program, State University of Maringá; Av.Colombo, 5790, BL E46-09; CEP:87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 26th February 1999. 120p.

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the reduction of metals chelates of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) from totally chlorine-free (TCF) bleaching effluent by ultrafiltration-complexation process using polyethylenimine (PEI) and polyvinyl alcohol (PVA). This study was accomplished in two stages: preliminary tests and complementary ones.

Preliminary experiments were carried out on batch stirred tank. The parameters, membrane type, the polymeric ligands addition and concentration, contact time (between the polymeric and the effluent), and pH were evaluated. The performance of the membranes and of the polymeric ligands were analyzed in terms of metals removal and COD (Chemical Oxygen Demand) percentage.

These experiments were performed as a function of: polymeric ligands poly(ethylenimine) (PEI) and poly(vinyl alcohol) (PVA) addition and concentration; the contact time (effluent with polymeric ligands) and aqueous pH. The performance of the

polymeric ligands was evaluated by determining metals removal and Chemical Oxygen Demand (COD).

The preliminary tests results have showed that the best removals were reached with the M5 membrane and polymeric PVA. It should be pointed out that polymeric PEI was not applied in this stage.

The contact time influenced in a significant way the metals removal, mainly with relationship to the Fe. 54% and 83% of Fe removals were reached for 24 hours and 5 days contact time, respectively, under following conditions (polymeric PEI, pH=4 and M5 membrane). On the other hand, removals of 49% and 68% were reached for 24 hours and 5 days contact time, respectively, using PVA, pH=3 and M5 membrane.

The pH has significantly influenced metals removal, and using PEI and M5 membrane, pH range of 4-5, removals of 83% Fe, 46% Mg and 45% Ca were reached. For PVA and in the pH range of 4-6, the removals were of 68%, 39%, 51% for Fe, Mg and Ca, respectively.

The polymeric ligands concentration has also significantly influenced the COD and metals removal. Removals of 59% Fe, 48% Mg, 54% Ca and 56% COD were reached using 12 μ mol PVA concentration and pH=5. Removal values of 62% Fe, 39% Mg, 45% Ca and 51% COD were obtained working with 12 μ mol PEI concentration and pH=4.6.

After the preliminary tests parameters determination, complementary tests as a second stage were performed.

The complementary tests were accomplished in a tangential flow module. The parameters, temperature, pressure and tangential speed were studied. The influence of these parameters on the metals removal as flux permeate was evaluated in details.

The obtained results have showed that pressure and temperature have influenced metals removal in both systems (effluent + PEI and effluent + PVA). However, the tangential speed variation didn't present significant influence on metals removal.

In general, the process complexation/ultrafiltration was efficient for metals removal from TCF (Totally Chlorine Free) bleaching effluent.

The complexation/ultrafiltration process has increased the effluent final quality, compared to the ultrafiltration simple one.

With regard to the permeated flow, the best results were reached working with pressure of 3 bar, speed 0,8 m/s and temperature 50°C for both systems (effluent + PEI and effluent + PVA).

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	17
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 - A Indústria de Celulose e Papel	19
2.1.1 - Evolução do Branqueamento	20
2.1.1.1 - Branqueamento Totally Chlorine Free (TCF).....	21
2.1.2 - Legislação mais Rigorosa	22
2.1.3 - Fechamento de Circuitos numa Fábrica de Celulose e Papel.....	23
2.1.4 - Utilização de Agentes Quelantes	24
2.2 - Processos de Separação com Membranas (PSM).....	24
2.2.1 - Membranas	25
2.2.2 - Morfologia	26
2.2.3 - Materiais.....	27
2.2.3.1 - Alguns materiais utilizados na fabricação de membranas	27
2.2.4 - Técnicas de Preparo de Membranas Microporosas.....	29
2.2.4.1 - Síntese de Membranas Microporosas por Inversão de Fases.....	30
2.2.5 - Classificação das Membranas	32
2.2.6 - Características das membranas.....	33
2.2.6.1 - Espessura.....	35
2.2.6.2 - Porosidade.....	35
2.2.6.3 - Seletividade (diâmetro dos poros)	36
2.2.6.4 - Permeabilidade.....	39
2.2.7 - Fenômenos Evolvidos nos PSM.....	40
2.2.8 - Áreas e Aplicações de Processos de Separação por Membranas.....	43
2.3 - Aplicações de PSM em Tratamento de Efluentes	45
2.3.1 - Tratamento de Efluentes Municipais	45
2.3.1.1 - Reciclo e Reutilização de Água	45
2.3.1.2 - Reciclo de Efluentes	46
2.3.2 - Tratamento de Efluentes Industriais.....	47

2.3.2.1 - Banhos Galvanizados.....	47
2.3.2.2 - Recuperação de Produtos : Tinta em “Água Branca”	48
2.3.2.3 - Minimização de Rejeitos: Efluente Oleoso	49
2.3.2.4 - Tratamento de Resíduos: Lixiviação em Aterros	49
2.3.2.5 - Tratamento de Efluentes da Fabricação de Polpa e Papel.....	50
2.3.2.5.a - Tratamento do Efluente do Branqueamento.....	50
2.3.2.5.b - Tratamento do Efluente do Licor Negro Processo Kraft.....	50
2.3.2.5.c - Remoção de Resina dos Licores de Lavagem.....	52
2.4 - Processos Combinados de Complexação e Ultrafiltração.....	52
2.4.1 - Características e Aplicações dos Ligantes Poliméricos	53
2.4.2 - Aspectos Importantes nos Processos de Complexação/ Ultrafiltração	56
2.4.2.1 - Deformação de Macromoléculas	57
2.4.2.2 - Adsorção Polimérica.....	57
2.4.2.3 - Condições Hidrodinâmicas	58
2.4.2.4 - Regeneração do Polímero	58
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 - Materiais.....	60
3.1.1 - Coleta e Caracterização do Efluente.....	60
3.1.2 - Reagentes.....	60
3.1.3 - Materiais Poliméricos	61
3.1.4 - Equipamentos	61
3.2 - Métodos	61
3.2.1 - Preparação das Membranas	61
3.2.2 - Caracterização das Membranas.....	63
3.2.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
3.2.3 - Testes Preliminares.....	65
3.2.3.1 - Escolha da Membrana a Ser Utilizada.....	66
3.2.3.2 - Escolha do Tipo de Polímero	67
3.2.3.3 - Influência do Tempo de Contato na Remoção dos Poluentes.....	67
3.2.3.4 - Influência do pH na Remoção dos Poluentes	68
3.2.3.5 - Influência da Concentração dos Polímeros na Remoção dos Poluentes.....	68

3.2.4 - Testes Complementares	69
3.2.4.1 - Influência da Pressão X Velocidade X Temperatura	71
3.2.5 - Métodos Analíticos para Caracterização do Efluente e Acompanhamento do Processo	72
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 - Caracterização do Efluente	73
4.2 - Testes Preliminares.....	74
4.2.1 - Escolha da Membrana e dos Polímeros a Serem Utilizados.....	74
4.2.2 - Influência do Tempo de Contato na Remoção dos Poluentes	76
4.2.3 - Influência do pH na Remoção dos Poluentes	79
4.2.4 - Influência da Concentração dos Polímeros na Remoção dos Poluentes	84
4.3 - Testes Complementares	87
4.3.1 - Determinação do “Fouling” e da Polarização da Concentração	87
4.3.2 - Influência da Pressão de Operação sobre o Fluxo Permeado	92
4.3.3 - Influência da Temperatura sobre o Fluxo Permeado	95
4.3.4 - Influência da Velocidade Tangencial sobre o Fluxo Permeado.....	97
4.3.5 - Influência da Pressão de Operação sobre a Remoção dos Poluentes	100
4.3.6 - Influência da Temperatura de Operação sobre a Remoção de Poluentes	102
4.3.7 - Influência da Velocidade Tangencial sobre a Remoção de Poluentes	107
4.3.8 - Influência de Adição de Polímeros na Remoção dos Poluentes	110
4.3.8.1 - Remoção de Cor e Turbidez.....	110
5 - CONCLUSÕES	114
6 - SUGESTÕES	116
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
ANEXOS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma da Seqüência de Branqueamento TCF (Klabin-PR).....	21
Figura 2.2 - Representação Esquemática de Duas Fases Separadas por uma Membrana	26
Figura 2.3 - Seqüência de Etapas Envolvidas na Formação de Membranas por Imersão em Banho de Não Solvente	31
Figura 2.4 - Distribuição dos Diâmetros de Poros na Superfície de uma Membrana Hipotética de Microfiltração.....	36
Figura 2.5 - Características de Rejeição de Membranas de Ultrafiltração que Apresentam Curva de Corte Estreita e Curva de Corte Espalhada	38
Figura 2.6 - Queda do Fluxo Permeado com o Tempo.....	40
Figura 2.7 - Representação do Diferentes Tipos de Resistências ao Transporte de Massa em Processos com Membranas	42
Figura 2.8 - Esquema da Water Factory 21	46
Figura 2.9 - Esquema Típico de um Sistema de Osmose Inversa numa Oficina de Galvanização.....	48
Figura 2.10 - Representação Esquemática de um Processo de Complexação/ Ultrafiltração	53
Figura 2.11- Estrutura Idealizada do Complexo Polimérico Polietilenoamina com íons Cu(II)	54
Figura 3.1 - Condições Utilizadas no Preparo das Membranas.....	62
Figura 3.2 - Micrografia da Fratura - M4	64
Figura 3.3 - Micrografia da Fratura - M5	64
Figura 3.4 - Detalhe da Fratura - M5	64
Figura 3.5 - Detalhe da Região Esponjosa - M5	64
Figura 3.6 - Célula de Ultrafiltração Utilizada nos Ensaios Preliminares	65

Figura 3.7 - Esquema do Equipamento Piloto de Ultrafiltração Utilizado nos Ensaio Complementares.....	70
Figura 3.8 - Vista em Explosão Detalhando a Célula de Ultrafiltração.	70
Figura 3.9 - Disposição das Células de Ultrafiltração no Equipamento Piloto.	71
Figura 4.1- Influência do Tempo de Contato na Remoção de Metais e DQO - Sistema PVA.....	76
Figura 4.2 - Influência do Tempo de Contato na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	78
Figura 4.3 - Influência do pH de Operação sobre a Performance de Remoção de Metais e DQO Utilizando PVA	80
Figura 4.4 - Influência do pH sobre a Remoção dos Metais e DQO - Sistema PVA.....	81
Figura 4.5 - Influência do pH de Operação sobre a Performance de Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	82
Figura 4.6 - Influência do pH na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	83
Figura 4.7- Influência da Concentração de PVA sobre a Remoção De Metais e DQO.....	84
Figura 4.8 - Influência da Concentração de PEI sobre a Remoção de Metais e DQO.....	86
Figura 4.9 - Fluxo Permeado Versus Tempo para Água Pura à Diferentes Temperaturas	87
Figura 4.10 - Fluxo de Permeado Versus Tempo - Sistemas Puros.....	88
Figura 4.11 - Influência da Adição dos Polímeros no Fluxo Permeado do Efluente.....	89
Figura 4.12 - Fluxo Permeado Versus Tempo p/ Sistema PEI Operando Durante 6 Horas	90
Figura 4.13 - Fluxo Permeado Versus Tempo p/ Sistema PVA Operando Durante 6 Horas	91
Figura 4.14 - Influência da Pressão sobre o Fluxo Permeado - Sistema PEI	92

Figura 4.15 - Influência da Pressão sobre o Fluxo Permeado - Sistema PVA.....	93
Figura 4.16 - Influência da Temperatura sobre o Fluxo Permeado - Sistema PEI	95
Figura 4.17 - Influência da Temperatura sobre o Fluxo Permeado - Sistema PVA.....	96
Figura 4.18 - Influência da Velocidade sobre o Fluxo Permeado - Sistema PEI	98
Figura 4.19 - Influência da Velocidade sobre o Fluxo Permeado - Sistema PVA.....	99
Figura 4.20 - Influência da Pressão na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	100
Figura 4.21 - Influência da Pressão na Remoção de Metais e DQO - Sistema PVA.....	101
Figura 4.22 - Influência da Temperatura na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	103
Figura 4.23 - Influência da Temperatura na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	104
Figura 4.24 - Influência da Temperatura na Remoção de Metais e DQO - Sistema PVA.....	105
Figura 4.25 - Influência da Temperatura na Remoção de Metais e DQO - Sistema PVA.....	106
Figura 4.26 - Influência da Velocidade na Remoção de Metais e DQO - Sistema PEI	108
Figura 4.27 - Influência da Velocidade na Remoção de Metais e DQO - Sistema PVA.....	109
Figura 4.28 - Visualização do Efluente antes e após a Ultrafiltração com e sem Adição de PVA.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dimensão Aparente de Pequenas Partículas, Moléculas e Íons	34
Tabela 2.2 - Exemplos de aplicações de PSM	43
Tabela 2.3 - Processos de Separação com Membranas Comerciais	44
Tabela 2.4 - Remoção de Íons de Metais Pesados a partir de Vários Efluentes Industriais Sintéticos	55
Tabela 4.1 - Características Físico-Químicas do Efluente da 2ª Etapa de Quelação do Branqueamento TCF Utilizado Neste Trabalho.	93
Tabela 4.2 - Percentual de Remoção de Metais e DQO para cada Membrana Testada.....	95
Tabela 4.3 - Percentual de Remoção de Metais e DQO para cada Polímero Testado.....	95
Tabela 4.4 - Influência da Adição de Polímeros na Remoção de Metais e DQO.....	100
Tabela 4.5 - Influência da Utilização de PVA sobre a Remoção de Cor.....	102
Tabela 4.6 - Influência da Utilização de PVA sobre a Remoção de Turbidez.....	103

1 - INTRODUÇÃO

A indústria de polpa e papel está muito interessada hoje em dia em reduzir o seu consumo de água devido a três fatores básicos, as rigorosas legislações ambientais que começam a vigorar, a exigência de seus próprios clientes que começam a exigir das indústrias certificados como os da série ISO 14000 comprovando que estas apresentam uma política ambiental em seu sistema, e também por motivos econômicos já que a globalização hoje é uma realidade e a indústria que não se adequar a esta nova realidade, buscando ser competitiva e eficiente, tende a desaparecer do mercado.

Esse crescente interesse na melhoria dos processos, levou ao desenvolvimento de novas tecnologias de branqueamento, totally chlorine-free (TCF) e elementary chlorine-free (ECF), com isso a indústria de polpa e papel tem a chance de fechar seus circuitos de água, reduzir a toxicidade e a vazão de descarga de seus efluentes.

Em particular, os processos de branqueamento TCF que utilizam peróxido de hidrogênio e/ou ozônio como agentes principais de branqueamento, estão sujeitos ao efeito negativo causado pela presença de metais de transição que podem decompor o peróxido e o ozônio gerando radicais hidroxila, que são de baixa seletividade em relação à celulose (GRATZL, 1990 *apud* SILVA et al., 1997).

Os metais Mn, Cu, Co e Fe, que possuem uma atividade catalítica significativa, se encontram na polpa Kraft, ligados às hemiceluloses e grupos carboxílicos da celulose e lignina e devem ser removidos ou desativados por meio do uso de agentes quelantes, tais como EDTA ou DTPA. As autoridades ambientais estão preocupadas com os possíveis efeitos biológicos destes efluentes e, em alguns países, o uso de EDTA já é ou será proibido (LEITE, 1995).

A tecnologia de membranas é uma alternativa quando circuitos de água fechados desejam ser alcançados. Na indústria de polpa e papel, esta tecnologia pode ser usada por exemplo, para recuperação de químicos, remoção de lignina, tratamento de efluentes do estágio de branqueamento, tratamento da água branca gerada na fabricação de papel, limpeza do efluente total, etc. As membranas também podem ser utilizadas como uma espécie de “rim” nas fábricas para eliminar contaminantes a partir do sistema de circulação de água, buscando sempre redução do volume de efluente e diminuição do consumo de água.

Devido a grande versatilidade dos processos de separação por membrana, eles podem ser adequados de acordo com o grau de purificação desejado por meio da

escolha do tipo de membrana e processo mais conveniente tais como: micro-, ultra-, nanofiltração, osmose inversa, etc. Isto significa que o custo de purificação por meio da tecnologia de membranas é muito competitivo se comparado à outras tecnologias como por exemplo a evaporação (MÄNTTÄRI et al., 1997).

Durante os últimos anos um processo híbrido de complexação seguido por uma ultrafiltração, tem se mostrado como uma nova perspectiva para remover traços metálicos de efluentes industriais. Como os pesos moleculares desses íons metálicos, mesmo os que já foram quelados, não é suficiente para que eles sejam removidos eficientemente por ultrafiltração simples, deve-se primeiramente assegurar que estes tenham sido “envolvidos” por polímeros solúveis em água por meio de um processo de complexação. Assim os polímeros e seus complexos metálicos podem ser retidos por uma ultrafiltração, enquanto os íons metálicos não complexados passam através da membrana.

Este processo, chamado de complexação/ultrafiltração, está ganhando espaço devido principalmente a sua capacidade seletiva, que depende fundamentalmente da afinidade do polímero utilizado em relação ao íon que deseja-se purificar e/ou concentrar.

Com base nas constatações apresentadas na literatura, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a possibilidade da aplicação de um processo de complexação/ultrafiltração para remoção de poluentes do 2º estágio do branqueamento TCF da indústria Klabin fabricante de papel – Divisão Paraná. Este objetivo geral pode ser dividido em dois objetivos específicos:

- avaliar a influência de parâmetros como: tempo de contato, pH, tipo e concentração dos agentes complexantes, temperatura, pressão, velocidade tangencial e fluxo permeado;
- comparar a performance do processo de complexação/ultrafiltração com relação ao processo de ultrafiltração simples.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - A INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

As descargas líquidas das indústrias de celulose e papel representam um grave problema em termos de impacto ambiental, já que poucas indústrias têm tão altos requerimentos de água para seus processos de fabricação. O volume descarregado está, em média, entre 80 e 150 m³ por tonelada de produto acabado (GALVÃO et al., 1988 *apud* CAMMAROTA, 1991). Se for levado em consideração que a produção de papel mundial está acima de 280 milhões de toneladas (1995), a indústria de celulose e papel é uma fonte importante de descargas de efluentes (MACEDO et al., 1996).

A indústria de celulose e papel vem enfrentando grandes pressões de autoridades e grupos ecológicos devido às crescentes demandas por medidas de proteção ambiental. Muitos países implantaram leis com grandes restrições às descargas de substâncias poluentes no meio ambiente. Paralelamente, um dos grandes desafios das indústrias em geral e da indústria de celulose e papel em particular tem sido a redução da quantidade de efluentes líquidos gerados. Muito esforço vem sendo despendido neste campo objetivando um menor impacto ambiental e a adequação ao chamado “mercado verde”, bem como a solução dos problemas de localização, especialmente no que tange a problemas de abastecimento de água (SACON et al., 1996)

Além disso existe uma preocupação por parte dos consumidores, de que papéis branqueados possuem substâncias tóxicas. Um exemplo dessa preocupação foi a discussão sobre a presença de “dioxinas” quando utiliza-se gás cloro como agente branqueador, que levou muitos produtores de celulose a abandonarem a utilização de gás cloro no branqueamento, com a introdução da produção de celulose ECF (*Elemental Chlorine Free*).

Com os efeitos ambientais positivos da introdução de celulose ECF, era de se esperar que as autoridades, grupos ecológicos e consumidores ficassem satisfeitos e dessem à indústria de celulose uma certa paz. Entretanto, este não foi o caso. Surgiu uma demanda forte no mercado na direção do consumo de polpas produzidas sem nenhum produto químico contendo cloro. Como consequência desta demanda, muitos produtores, particularmente nos países nórdicos, passaram a produzir polpas TCF (*Totalty Chlorine Free*) com a utilização de agentes de branqueamento tais como: peróxido de hidrogênio e ozônio (LEITE, 1995).

Em função de todas estas transformações, principalmente o surgimento do conceito TEF (*Totally Effluent Free*), uma atenção especial começou a ser dada em relação aos elementos chamados não pertencentes aos processos. Assim, um novo campo de pesquisa vem surgindo a medida que se descobre a cada dia, as interferências que compostos como alumínio, magnésio, sílica, ferro, manganês, cloretos, potássio, fósforo e sódio acarretam ao processo (SACON et al., 1996).

2.1.1 - EVOLUÇÃO DO BRANQUEAMENTO

O primeiro processo de branqueamento de expressiva quantidade de fibras surgiu na Europa em meados do século XVIII. Consistia em submeter as fibras a uma exposição prolongada à luz solar, em presença de substâncias alcalina (como, por exemplo, cinza de madeira). A preparação do cloro, em 1774, por Scheele (químico sueco), possibilitou o desenvolvimento do primeiro agente de branqueamento a ser usado em escala industrial, o pó de branqueamento, obtido pela reação do cloro gasoso com cal. Os reatores evoluíram a partir de grandes tinhas de madeira para equipamentos que permitiram uma melhor mistura da pasta e reagentes, ao mesmo tempo em que reduziam a duração do tratamento. O quadro abaixo mostra o resumo da seqüência dos desenvolvimentos que foram efetivamente adotados.

1799	Pó de branqueamento (cloro + cal)
1804	Primeiro branqueamento com cloro, em escala industrial
1895	Reator “Bellmer” (tipo de tanque com agitadores estáticos)
1919	Obtenção do hipoclorito de cálcio, a partir do cloro líquido
1920	Purificação de pasta destinada à fabricação de nitrocelulose, utilizando hipoclorito
1925	Branqueamento contínuo, em equipamento vertical (torre de branqueamento)
1930	Obtenção de pasta branqueada até alvura 70%, por seqüência de branqueamento
1932	Pastas mecânicas branqueadas com ditionito
1940	Pastas mecânicas branqueadas com peróxido
1946	Dióxido de cloro usado em seqüência de branqueamento
1960	Obtenção de pasta sulfato branqueada até alvura 90%
1970	Designificação com oxigênio, em primeiro estágio
1975	Branqueamento por deslocamento para seqüência CEDED
1980	Uso de oxigênio na extração alcalina

Fonte (PHILIPP, & D'ALMEIDA, 1988)

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida. Os parâmetros usuais que medem a eficiência do branqueamento são as propriedades ópticas (alvura, opacidade e estabilidade de alvura), relacionadas com a absorção ou reflexão de luz.

O teor de lignina residual é usado para avaliar a intensidade da deslignificação nos estágios de pré-branqueamento, e indicar a quantidade de reagentes de branqueamento que será necessária nos estágios posteriores.

A viscosidade se relaciona com o grau de polimerização da celulose, e indiretamente, com a resistência do papel. Durante o branqueamento, geralmente ocorre uma degradação dos carboidratos, paralela à remoção e modificação da lignina. Portanto, é necessário que se estabeleça um ponto de equilíbrio entre todas as variáveis de controle do branqueamento (PHILIPP, & D'ALMEIDA, 1988).

2.1.1.1 - BRANQUEAMENTO TOTALLY CHLORINE FREE (TCF)

A produção de polpa Kraft branqueada sem cloro ou compostos clorados – Totally Chlorine Free (TCF) – tem-se ampliado em resposta ao aumento da demanda por este produto. O cloro é trocado por ozônio e peróxido de hidrogênio. A deslignificação com oxigênio é geralmente uma etapa essencial do processo de branqueamento TCF. Algumas fábricas utilizam ainda o ozônio como agente de branqueamento. A Figura 2.1 mostra a seqüência de branqueamento utilizado na indústria Klabin-PR, deve ser salientado ainda que a existem várias seqüências de branqueamento possíveis de serem aplicadas, dependendo das características dos processos de cada indústria.

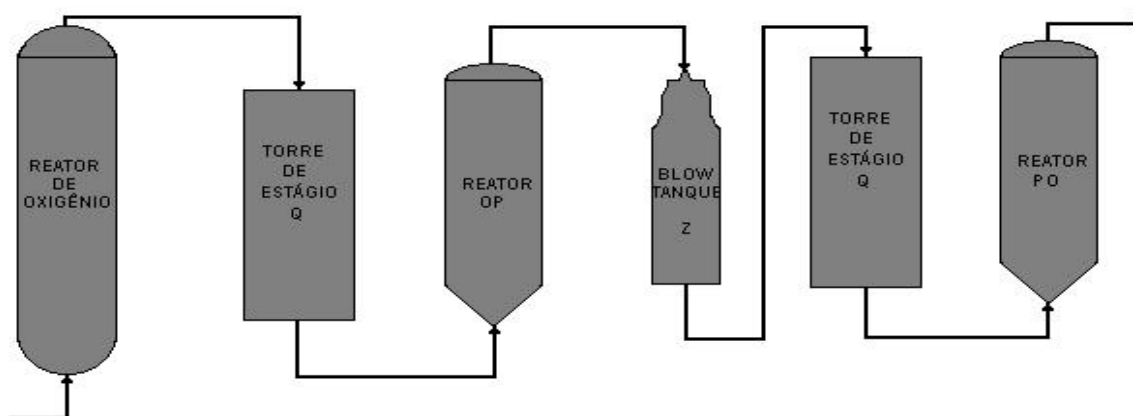


Figura 2.1 - Fluxograma da Seqüência de Branqueamento TCF (Klabin-PR)

O branqueamento TCF, como é feito atualmente, apresenta um consumo de água bastante alto. A maior parte dos efluentes provém de estágios com quelantes (Q) que são operados relativamente abertos a fim de remover, o máximo possível, os metais de transição que são prejudiciais ao estágio de branqueamento com peróxido. Os íons dos metais de transição (Mn, Cu, Fe, etc.) ligam-se com agentes quelantes, tais como EDTA ou DTPA. As autoridades ambientais estão preocupadas com os possíveis efeitos biológicos destes efluentes e, em alguns países, o uso de EDTA já é ou será proibido (LEITE, 1995).

Após uma década de debates, a controvérsia sobre a presença de compostos organo-clorados nos efluentes das plantas de branqueamento está começando a desaparecer. As fábricas agora estão levantando questões sobre os efluentes provenientes da produção de polpa TCF. Os agentes complexantes requeridos para o branqueamento TCF “desaparecerão” durante o tratamento do efluente? Como os efluentes combinados a partir do branqueamento TCF se comportarão nas plantas de tratamento diariamente? As fábricas de polpa TCF descartarão mais matéria orgânica e nutrientes – ou menos – se a planta e o tratamento forem levados em consideração? Qual o impacto ambiental destes agentes complexantes e por consequência deste “novo efluente” a partir do branqueamento TCF nos corpos receptores? (SAUNAMÄKI, 1995)

As respostas para estas e outras questões levantadas com as mudanças nos processos de branqueamento, só serão encontradas com as pesquisas ao longo do tempo e assim poderão ser feitas discussões e alterações com base em dados concretos.

2.1.2 - LEGISLAÇÃO MAIS RIGOROSA

Em dezembro de 1993, a EPA (Environmental Protection Agency), agência de proteção ambiental americana, propôs novas regras para controle de descargas líquidas e aéreas a partir das fábricas de polpa Kraft branqueada. Em adição ao requerimento da instalação de deslignificação com O_2 e 100% de substituição do Cl_2 , as novas regras da EPA também limitam a DQO (Demanda Química de Oxigênio), a cor, a quantidade de 16 compostos clorados, e total (AOX) na descarga de efluente. Em retribuição, a EPA irá abandonar o requerimento de monitoramento para compostos clorados quando o processo de branqueamento TCF for utilizado (DAHLMAN et al., 1995).

A EPA está tentando regulamentar a emissão de DQO no efluente geral da fábrica, após o tratamento, em cerca de 25,4 kg/ton. Além de possuir uma correlação positiva com vários efeitos tóxicos subletais, o parâmetro DQO dá uma idéia da perda de

rendimento em cada estágio de branqueamento, já que produtos de degradação de carboidratos e lignina contribuem para o mesmo (FOLKE, 1995 *apud* SILVA et al.,1997).

2.1.3 - FECHAMENTO DE CIRCUITOS NUMA FÁBRICA DE CELULOSE E PAPEL

Grandes alterações já têm sido observadas nas tecnologias de polpação e branqueamento de polpa Kraft, visando a redução do impacto ambiental causado pelos efluentes de uma fábrica de polpa branqueada. Alguns exemplos deste grande desenvolvimento tecnológico tem sido:

1. a utilização de madeiras mais jovens;
2. o uso de processos mais eficientes de descascamento, picagem e classificação de cavacos;
3. a melhoria das operações de depuração e lavagem da polpa;
4. o uso de procedimentos de polpação mais eficientes e seletivos;
5. o uso de deslignificação com oxigênio em um e dois estágios;
6. a completa substituição do cloro por peróxido de hidrogênio no branqueamento;
7. o branqueamento com ozônio e com peróxido de hidrogênio etc.

No entanto, tais alterações não parecem suficientes para atender às legislações governamentais e às exigências do grande público. O fechamento do circuito de águas nas fábricas de celulose e papel, em breve, será a nova exigência.

Com o rápido desenvolvimento das tecnologias de branqueamento ECF e TCF, a indústria de celulose tem tido a opção de fechar o circuito de águas na planta de branqueamento, fazendo com que todo ou parte de seu efluente seja reciclado para o ciclo de recuperação. Segundo PARKER, 1994, a operação em circuito fechado, juntamente com métodos eficientes de controle de efluentes aéreos, manejo adequado de resíduos sólidos e melhoramento florestal, faz da tecnologia TEF (Totally Effluent Free) um exemplo de desenvolvimento sustentável. (PARKER *apud* SILVA et al., 1997).

2.1.3.1 - UTILIZAÇÃO DE AGENTES QUELANTES

Os íons metálicos são, em geral, um problema para todos os processos que envolvem água. Geração de energia, detergentes para roupas, produtos de limpeza de casa e cosméticos, são apenas alguns dos mais diversos setores da indústria e produtos afetados pela presença destes íons.

Uma das dificuldades mais comuns é a precipitação de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Trocadores de calor podem rapidamente tornarem-se incrustados, tubos são bloqueados e válvulas emperram.

Existem muitas maneiras nas quais problemas deste tipo podem ser remediados, mas o “mascaramento” de íons por meios químicos tem provado ser, talvez, o mais eficiente. Isto envolve a redução da concentração de íons livres, dissolução de íons metálicos a um determinado grau – freqüentemente diminuído a uma fração muito pequena de suas concentrações iniciais – em que eles são incapazes de atuar como catalisadores ou participar em reações que conduzam à precipitação.

Agentes químicos de mascaramento devem de ser muito estáveis. Eles devem ser resistentes a ácidos, alcalis, agentes oxidantes e agentes redutores nas formulações em que eles são empregados, além disso, estes agentes ainda devem ser termicamente estáveis.

2.2 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação com membranas vêm, cada vez mais, se tornando importantes como alternativas aos processos convencionais de separação nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas e de alimentos (MAZID, 1988 *apud* PETRUS, 1997)

Diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos processos com membranas, ocorrido nos últimos 30 anos. Dentre eles pode-se citar o menor consumo energético em comparação aos processos de separação convencionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos sistemas com membranas serem mais compactos e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade.

Principais características dos Processos de Separação por Membrana (PSM):

↳ **Economia de Energia** – Os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos

energeticamente favoráveis. Esta é a razão pela qual o desenvolvimento desses processos coincide com a crise energética dos anos 70, devido ao elevado preço do petróleo na época.

↳ **Especificidade** – A seletividade é outra característica importante dos processos com membranas. Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, processos híbridos, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, têm se mostrado como a opção mais econômica e eficiente de separação.

↳ **Separação de Termolábeis** – Como, via de regra, os PSM, são operados a temperatura ambiente, fazendo com que estes possam ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termosensíveis. Por este motivo eles têm sido largamente empregados na indústria farmacêutica e de alimentos e, mais recentemente, como uma alternativa de “down stream processes” em biotecnologia.

↳ **Simplicidade de operação e de “Scale up”**- Ao contrário da maioria dos processos de separação, os processos com membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de “scale up”. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra (NÓBREGA et al.,1997).

2.2.1 - MEMBRANAS

É difícil encontrar-se uma definição exata de uma membrana, mas uma definição geral poderia ser: uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Deve-se notar que esta é uma definição macroscópica enquanto que a separação deve ser considerada em nível microscópico. A representação esquemática de um processo de separação com membrana é mostrado na Figura 2.2

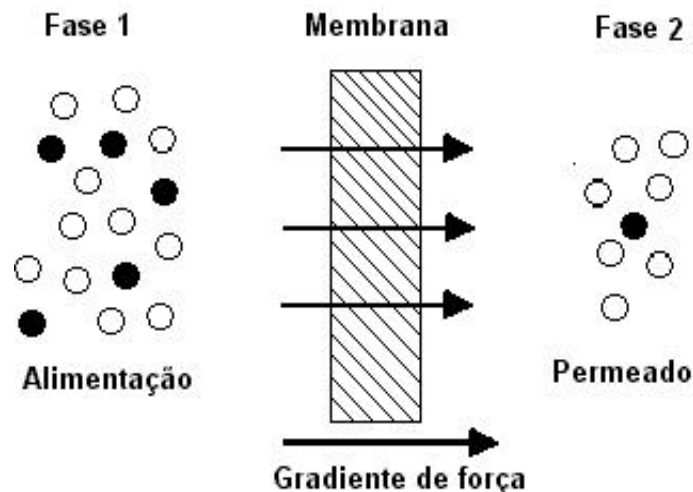


Figura 2.2 - Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana (MULDER, 1991)

A fase 1 é geralmente considerada como a alimentação ou “upstream”, enquanto a fase 2 é considerada o permeado ou “downstream”. A separação ocorre devido a membrana ter a capacidade de transportar um componente, a partir da mistura de alimentação, mais facilmente que qualquer outro componente ou componentes. Contudo, deve ser lembrado que, em geral, uma membrana não é uma barreira semi-permeável perfeita (ou ideal) (MULDER, 1991).

2.2.2 - MORFOLOGIA

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana em contato com a solução problema é que vão definir se uma membrana é porosa ou densa. Tanto as membranas densas como as porosas podem se isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta. (NÓBREGA et al., 1997)

2.2.3 - MATERIAIS

Membranas para processos que utilizam gradiente de pressão, osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, estão disponíveis num número de diferentes materiais incluindo polímeros, cerâmicas, vidro e metais. Nem todos os materiais podem ser utilizados em todos os processos, por exemplo, todas as membranas de osmose inversa são feitas geralmente a partir de polímeros, enquanto o vidro é limitado à faixa de ultrafiltração. (SCOTT & HUGHES, 1996)

Entre os polímeros mais utilizados para a preparação de membranas de micro e ultrafiltração estão: poliamida, polissulfona, polietersulfona, polieterimida, acetato de celulose e, mais recentemente, polifluoreto de vinilideno. Para a seleção do polímero mais adequado é importante o conhecimento de suas propriedades, da sua estrutura e massa molecular, solubilidade para um determinado solvente ou uma mistura de solventes. Além disso, são necessárias informações sobre a sua estabilidade química e suas propriedades térmicas (KESTING, 1985; *apud* PETRUS, 1997)

2.2.3.1 - ALGUNS MATERIAIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS

Acetato de Celulose. Este grupo de materiais foi um dos primeiros a ser usado para membranas e foi o material usado por LOEB e SOURIRAJAN em seus trabalhos pioneiros para produzir as primeiras membranas assimétricas de osmose inversa (SCOTT & HUGHES, 1996). As membranas foram formadas a partir de misturas de diacetato de celulose e triacetato de celulose pela técnica de inversão de fase. A vantagem do acetato de celulose (AC) é que ele é relativamente barato e possui caráter hidrofílico, o que resulta numa boa resistência ao “fouling” sob algumas circunstâncias, particularmente quando gorduras e proteínas estão presentes. O Acetato de Celulose apresenta alguns limites de resistência ao uso de soluções de cloro e hipoclorato, as quais freqüentemente são usadas para limpeza. Um exemplo da aplicação destas membranas é a concentração de suco de tomate, uma corrente de efluente que resulta a partir da fabricação de “amido” (starch) de tomates. O conteúdo de proteínas vegetais, que pode ser recuperado, obstrui as membranas não-celulósicas, mas fluxos aceitáveis podem ser mantidos com membranas de acetato de celulose.

A desvantagem é uma tendência á hidrólise fora de uma faixa estreita de pH e temperatura. Por exemplo, uma hidrólise rápida ocorre a valores de pH abaixo de 3, ou acima de 7, ou se a temperatura exceder 30 – 35°C. Micróbios podem destruir a membrana por digestão, por isso esta necessita de cuidados e atenção para as condições de limpeza e estoque.

Filmes Compostos de Poliamida – Estas membranas são usadas para osmose inversa e nanofiltração. O filme delgado é uma camada densa de poliamida de aproximadamente 0,1 mm, compacto, que é formado na superfície da membrana de ultrafiltração pela polimerização de dois ou mais monômeros *in situ*. O filme delgado tem uma resistência relativamente baixa ao fluxo, o que resulta num fluxo de água maior que as membranas de acetato de celulose, e a estabilidade química da membrana composta é consideravelmente melhor se comparado as membranas celulósicas. Geralmente uma faixa de pH de 2 – 12 pode ser utilizada para limpeza, e temperaturas de processo de até 70°C são possíveis.

A maior desvantagem destas membranas é sua baixa tolerância ao cloro. Em alguns casos, particularmente quando sistemas de limpeza com soda cáustica estão em uso, a concentração máxima tolerável é zero. Esta membrana pode ser facilmente obstruída. Por exemplo, um efluente da fabricação de café que foi concentrado com sucesso utilizando membranas de acetato de celulose, teve seu fluxo reduzido a zero com uma membrana composta de um filme de poliamida em menos de 12 horas (SCOTT & HUGHES, 1996).

Polisulfona – Este é um polímero de engenharia que pode ser usado para membranas de micro e ultrafiltração, com as membranas de ultrafiltração estando disponíveis com curva de corte de peso molecular nominal na faixa de 2 – 1000 kDa. As membranas de Polisulfona têm boa estabilidade química e de temperatura permitindo operações até 80°C, e toleram um pH a partir de 1,5 até 12 para limpeza. Além disso, apresentam alguma tolerância a agentes de oxidação tais como cloro. A exposição prolongada, ou contato com altas concentrações pode causar fissuras na membrana.

Polifluoreto de vinilideno (PVDF) – Este material é uma escolha popular para membranas de micro e ultrafiltração. Ele oferece limites de pH e temperatura similares aos da Polisulfona, mas tem uma elevada tolerância à agentes oxidantes tais como cloro. O PVDF está disponível como uma membrana anisotrópica formada por inversão de fase.

Recentemente, têm sido relatados preparos de membranas a partir de PVDF sulfonado (PVDFS), obtido através da reação com ácido sulfúrico, com vistas a conferir à membrana um caráter hidrofílico (MUNARI et al., 1983 *apud* PETRUS, 1997). Esta característica é importante quando se deseja filtrar soluções aquosas.

Um uso comum para este tipo de membrana é na clarificação de sucos de fruta, dos quais o de maçã é o mais comum. A limpeza para este tipo de aplicação será realizada com soda cáustica e hipoclorito de sódio, e a concentração de cloro deve ser mantida a 200 mg/L durante todo o ciclo de limpeza.

2.2.4 - TÉCNICAS DE PREPARO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS

O principal objetivo de se produzir membranas com estrutura microporosa, simétricas ou não, é obter uma barreira seletiva capaz de promover a separação com base na dimensão dos poros. A metodologia a ser utilizada para transformar um dado material em um meio poroso, com espessura relativamente pequena, depende da natureza do material e das características finais desejadas. As principais técnicas utilizadas industrialmente no preparo de membranas microporosas são:

Membranas Isotrópicas

INVERSÃO DE FASE

ESTIRAMENTO

SINTERIZAÇÃO

“TRACK ETCHING”

Membranas Anisotrópicas

✓ INVERSÃO DE FASE

Das técnicas apresentadas anteriormente, a mais utilizada no preparo da maioria das membranas comerciais disponíveis no mercado é a inversão de fase.

2.2.4.1 - SÍNTESE DE MEMBRANAS MICROPOROSAS POR INVERSÃO DE FASES

Este processo é caracterizado pela desestabilização de uma solução polimérica, que se consegue através da indução do estado de supersaturação na solução, pela adição de um outro componente, um não solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução. A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases, rica e pobre em polímero. No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema. Durante este processo, caso a transição vítrea da fase concentrada em polímero ocorra, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva à fixação da estrutura e a formação da membrana. Dependendo da natureza do sistema, pode ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação, ou até mesmo à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação. A competição destes fenômenos durante a separação de fases dará origem a diferentes tipos de membrana

Precipitação por Imersão

Nesta técnica um filme da solução polimérica é imerso num banho de precipitação contendo o não-solvente. A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho e do não solvente para a solução. Esta técnica permite uma grande flexibilidade, e portanto, variação na morfologia das membranas, dependendo da escolha do solvente e do não-solvente para o polímero. O preparo de membranas planas utilizando esta técnica é ilustrado Figura 2.3 :

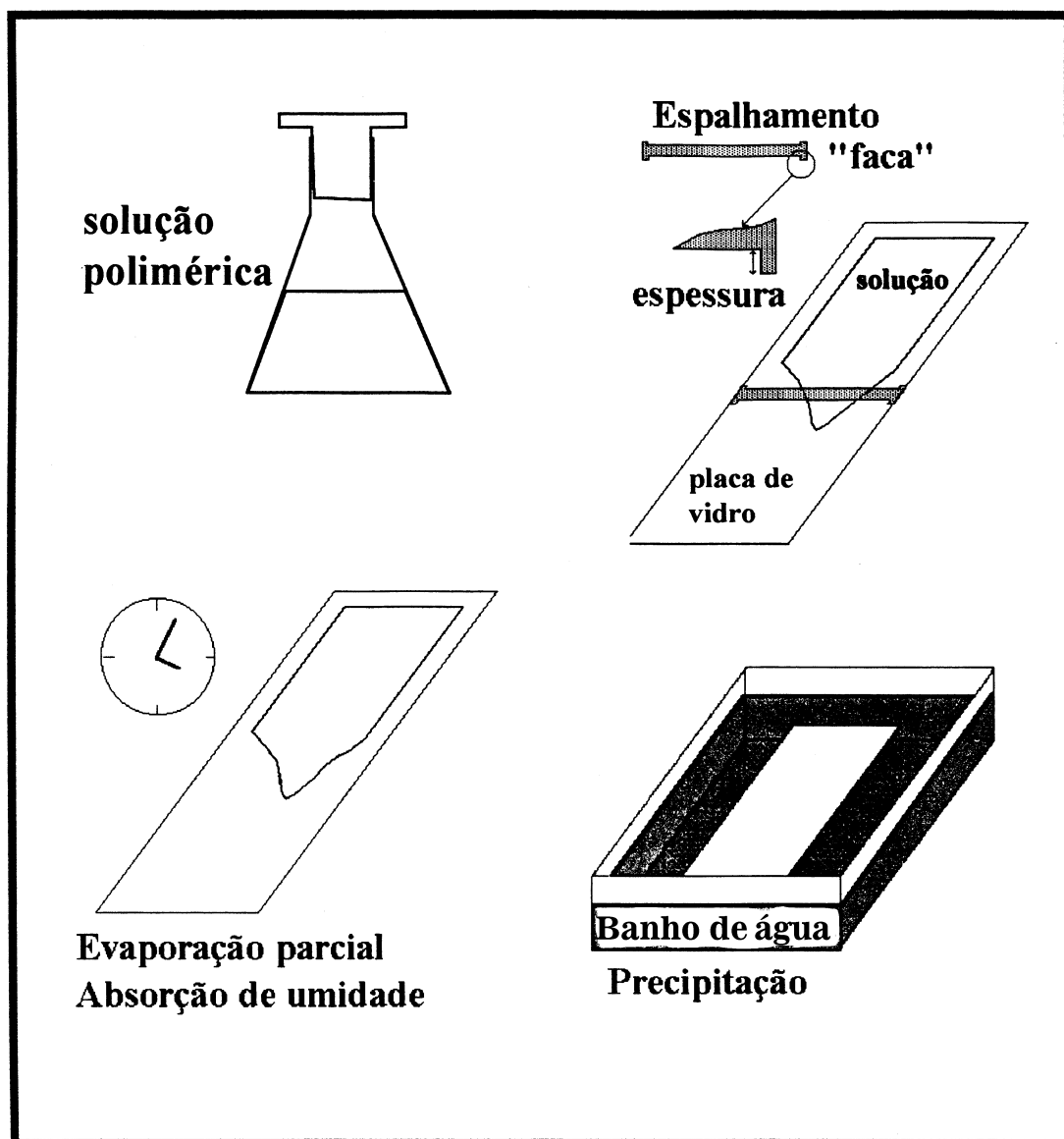


Figura 2.3 - Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não solvente (NÓBREGA et al., 1997)

Quando uma película de solução polimérica homogênea (gel viscoso) é imerso em um banho de coagulação (fonte externa de incompatibilidade) é provocado um desequilíbrio termodinâmico no sistema. O solvente sai e o precipitante entra no filme, devido à diferença de potencial químico, até atingir um novo equilíbrio. Tem-se, portanto um sistema ternário constituído de polímero-solvente-não solvente.

O banho de coagulação normalmente é constituído de água e o solvente do polímero deve ser miscível nesta para que seja induzida a difusão e a contra-difusão, gerando assim a formação dos poros da membrana.

No imediato instante à imersão, devido à grande diferença de potencial químico entre o filme polimérico e o solvente, ocorre uma separação de fase imediata na superfície do filme, seguida da coagulação do polímero. A fase anteriormente representada apenas por solvente, agora passa a ser uma rede polimérica. Entretanto, no interior do filme, a concentração do polímero está bem abaixo do limite para a separação de fases. Logo, a separação de fases e a coagulação ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Assim, é formada a pele filtrante, que é a porção funcional da membrana, com espessura entre 0,5 e 3,0 micra que serve, neste momento, como uma barreira limitante para retardar o fluxo de precipitante para dentro do solvente e de solvente para fora do filme polimérico.

Após algumas horas no banho de coagulação, para retirada completa do solvente, a membrana é seca e pode sofrer ou não pós-tratamento para alterar, de forma a realçar suas propriedades de retenção e permeabilidade.

Uma pequena alteração na composição da solução polimérica e/ou do banho de coagulação pode influenciar de maneira significativa a morfologia final da membrana e suas propriedades seletivas.

O pós-tratamento pode causar alterações de ordem macro ou micro estrutural das membranas, consequentemente modificando suas propriedades de transporte e seletividade. O aumento da hidrofiliabilidade de membranas também pode ser um exemplo do uso de pós-tratamento, através de reação química como a sulfonação ou utilizando-se de soluções surfactantes. Desta maneira, as propriedades de transporte em meio aquoso são melhoradas (PETRUS,1997).

Desta maneira, o mecanismo de formação de uma membrana polimérica está intimamente ligado ao seu comportamento funcional, podendo-se obter membranas com diferentes morfologias a partir da mesma solução polimérica e membranas com morfologias similares com soluções de diferentes polímeros. (CARDOSO et al., 1993 *apud* PETRUS,1997)

2.2.5 - CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas derivadas do acetato de celulose são mais sensíveis ao pH e temperatura. Muito utilizadas em osmose inversa, são conhecidas como sendo de 1ª

geração. As de 2ª geração são preparadas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, polietermida e polifluoreto de vinilideno. São mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e toleram muito bem, sem comprometimento de suas estruturas, temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C.

As membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos são classificadas como de 3ª geração. São utilizados pós muito finos, geralmente zircônia ou alumina (α ou γ), sinterizados entre si. A granulometria do pó aumenta da superfície filtrante em direção ao suporte, para garantir resistência mecânica e, da mesma forma que nas membranas orgânicas, não oferecem ou oferecem pouca resistência ao fluxo de solvente (PETRUS,1997)

2.2.6 - CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de mistura, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais.

O conhecimento da estrutura das membranas e sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornecendo informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação. A Tabela 2.1 apresenta a dimensão aparente de diferentes espécies presentes, por exemplo, em um processo fermentativo. Verifica-se que a dimensão aparente dessas espécies pode variar de algumas ordens de grandeza (10,000 a 0,2 nm).

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana, é necessária a sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. É necessário salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se usa a técnica da inversão de fase (membranas poliméricas), pode acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente a sua performance. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas como porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura, permeabilidade, com suas características de separação.

Tabela 2.1- Dimensão Aparente de Pequenas Partículas, Moléculas e Íons

Espécies	Faixa de Tamanho (nm)
Fungos e leveduras	1000 – 10000
Bactérias	300 – 10000
Emulsões de óleo	100 – 10000
Sólidos coloidais	100 – 1000
Vírus	30 – 300
Proteínas/Polissacarídeos (PM: 10^4 - 10^6)	2 – 10
Enzimas (PM: 10^4 – 10^5)	2 - 5
Antibióticos (PM: 300 – 1000)	0,6 – 1,2
Moléculas orgânicas (PM: 30 – 500)	0,3 – 0,8
Íons inorgânicos (PM: 10 – 100)	0,2 – 0,4
Água (PM: 18)	0,2

(BEATON & COOPER citado por NÓBREGA et al., 1997)

No caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição de tamanhos irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pelas membranas e quais poderão passar através de seus poros. Via de regra, para este tipo de membrana o material de que é feita a membrana pouca, ou nenhuma, influência tem na sua capacidade seletiva. Já no caso de membranas densas, como as utilizadas em separação de gases e pervaporação, a não existência de poros faz com que as características físico-químicas do material que constituem a membrana sejam determinantes em sua performance (NÓBREGA et al., 1997).

2.2.6.1 - ESPESSURA

A resistência ao fluxo de um solvente puro – água – se dá fundamentalmente na pele filtrante. A resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo e, portanto, menor a taxa de permeação.

As membranas utilizadas industrialmente, assim como as preparadas e utilizadas neste trabalho, apresentam ainda, um suporte macroporoso para aumentar a sua resistência, preparado a partir de outro material, no qual a membrana é depositada durante a sua fabricação. Esta nova resistência precisa ser considerada e sempre é inferior a da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso, funcionam como resistências decrescentes e em série.

A própria membrana pode servir como suporte quando for recoberta com outros polímeros para modificar a sua seletividade ou ainda a membrana pode ser impregnada com outro polímero (IWATA & MATSUDA, 1988 *apud* PETRUS, 1997).

2.2.6.2 - POROSIDADE

A porosidade não deve ser entendida como tamanho de poros e sim como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade” de vazios em sua estrutura (porosidade global). A porosidade pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pela filtrante) e, neste caso, será expressa em poros/cm^2 (densidade de poros). Pode, ainda, ser referida a toda a membrana e ser expressa como sendo $\{1 - (\text{densidade da membrana} / \text{densidade do polímero})\}$ e, neste caso, deve-se considerar a membrana sem o suporte.

Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Um aumento na porosidade superficial não implica necessariamente em redução nos níveis de retenção de macromoléculas, já que este aumento pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros. Desta forma, o termo porosidade deve ser empregado com cautela e seguido de maiores explicações.

A porosidade de uma membrana está diretamente relacionada com todo o processo utilizado na sua preparação ou em seu pós-tratamento, portanto é uma característica controlável.

2.2.6.3 - SELETIVIDADE (DIÂMETRO DOS POROS)

A determinação do diâmetro de poros de uma membrana é de importância para a sua caracterização. Não se pode falar em diâmetro de poros único. Existe de fato, uma certa distribuição normal, em torno de um diâmetro médio.

Tendo em vista que as membranas de micro e ultrafiltração apresentam uma distribuição de tamanho de poros elas podem reter de maneira distinta, solutos de pesos moleculares diferentes. O coeficiente de rejeição, R , de uma membrana para um dado soluto é definido pela relação:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

onde C_p e C_0 representam a concentração do soluto no permeado e na alimentação respectivamente. Por este motivo as membranas de ultrafiltração são caracterizadas através da chamada curva de corte, que relaciona o coeficiente de rejeição em função do peso molecular do soluto.

A Figura 2.4 mostra a distribuição dos diâmetros de poros na superfície de uma membrana hipotética de microfiltração.

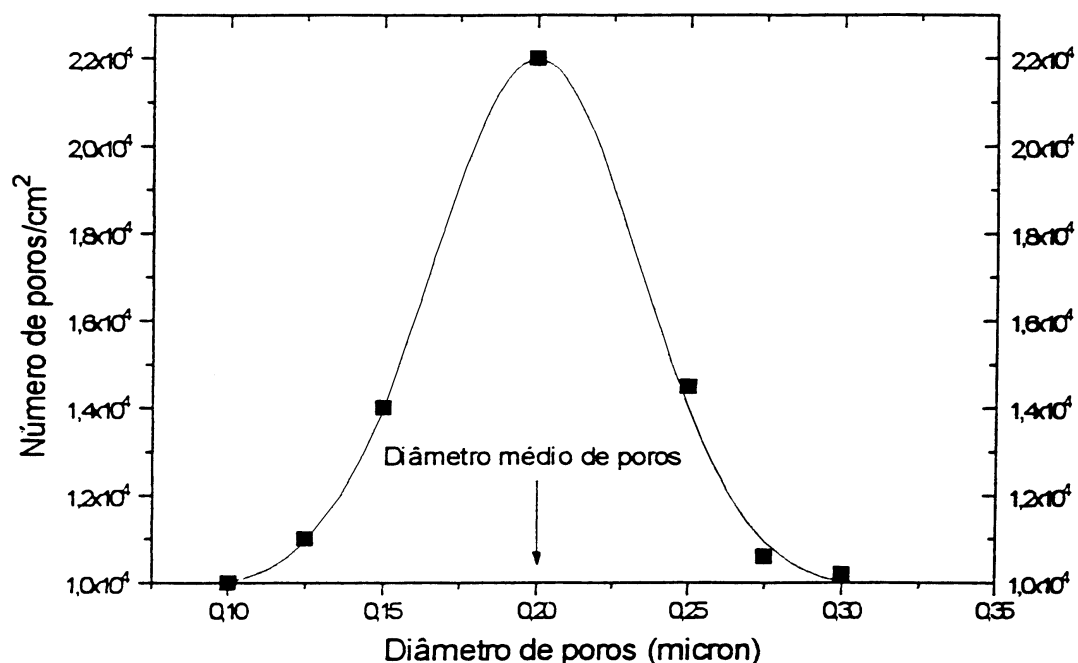


Figura 2.4 - Distribuição dos diâmetros de poros na superfície de uma membrana hipotética de microfiltração (PETRUS,1997)

Como a pele filtrante é a camada seletiva, é de interesse maior a determinação do perfil de poros nesta região. Membranas de ultrafiltração geralmente apresentam diâmetro médio de poros variando entre 10 e 500 Å (0,001 a 0,05 µm).

Não é uma tarefa muito fácil a determinação experimental, com precisão, do diâmetro médio dos poros de uma membrana. Os métodos mais utilizados são:

a – Medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura: A microscopia eletrônica é uma das técnicas que podem ser usadas para caracterização de membranas. Além disso a microscopia eletrônica tem sido muito utilizada na análise das subestruturas porosas das membranas assimétricas. O limite dos microscópios eletrônicos está por volta de 0,01µm (10nm) e por este motivo é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração (MULDER, 1991).

Após o registro da imagem obtida através de um microscópio eletrônico e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, pode-se medir o diâmetro dos poros na superfície com relativa facilidade. A técnica é limitada quando os poros são muito pequenos e com grande dispersão no tamanho, ou ainda, quando fraturas estão presentes na superfície, não significando necessariamente poros (PETRUS, 1997).

Quando a membrana (ou polímero) é colocado no microscópio eletrônico, a amostra pode ser queimada ou destruída, dependendo do tipo de polímero e da aceleração da voltagem empregada. Isto pode ser contornado cobrindo-se a amostra com uma camada condutora, freqüentemente uma camada fina de ouro.

b – Porosimetria pelo método da intrusão de mercúrio: A caracterização de meios porosos por intrusão de mercúrio é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca, em função da pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace que fornece uma relação entre o raio do poro (r_p) e a pressão aplicada (P) necessária para vencer a tensão superficial entre o líquido (mercúrio) e o material de que é feita a membrana, ou seja:

$$r_p = -\frac{2s \cos\theta}{P} \quad (1)$$

em que σ é a tensão superficial mercúrio/ar e θ é o ângulo de contato do mercúrio com o polímero. Como o mercúrio não molha o polímero, o ângulo de contato é maior que 90° e, conseqüentemente o $\cos\theta$ é negativo. Esta é a razão do sinal negativo na equação (1).

Como o volume de mercúrio pode ser medido com precisão, o método permite uma determinação precisa da distribuição de tamanho de poros da membrana. Deve ser salientado que este método apresenta restrições no caso da presença de poros pequenos, pois neste caso a pressão a ser aplicada deve ser muito alta e pode deformar a estrutura da membrana. O método só deve ser aplicado na caracterização de membranas simétricas e não exclui os poros não passantes (MULDER, 1991).

c- Rejeição de Solutos Polidispersos: Muitos fabricantes usam o conceito de “cut off” para caracterizar suas membranas de ultrafiltração. Cut-off ou corte da membrana é definido como o valor de peso molecular para o qual a rejeição da membrana é de 95%. Assim uma membrana de corte 40000 deve rejeitar pelo menos 95% das moléculas de peso molecular 40000. A partir de rejeições de solutos de diferentes pesos moleculares pode-se construir a curva de corte de uma membrana. A Figura 2.5 compara duas curvas de corte de membranas de ultrafiltração, uma que rejeita moléculas numa faixa estreita de peso molecular e outra numa faixa mais ampla de peso molecular.

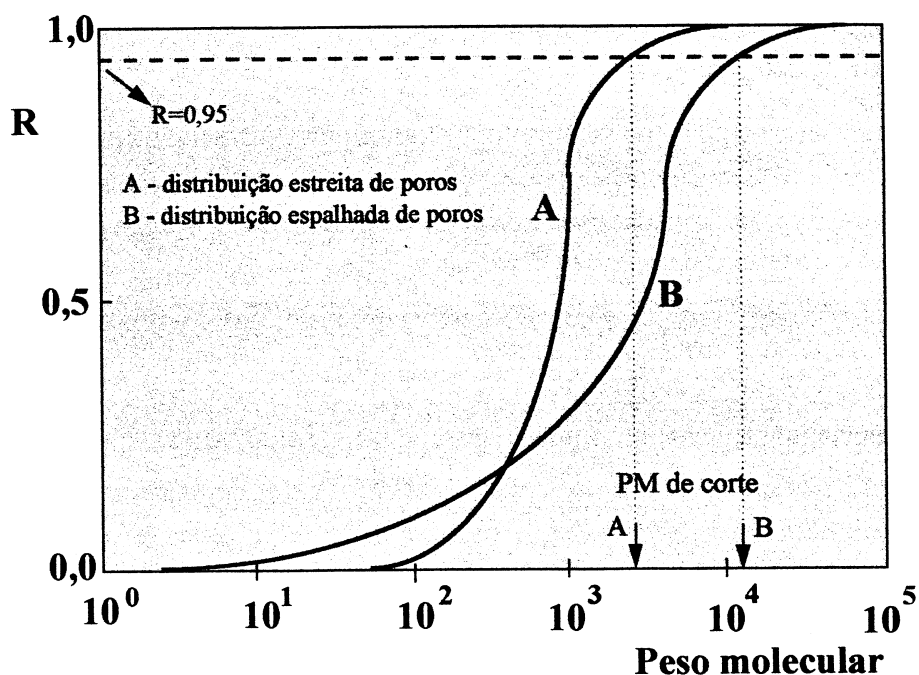


Figura 2.5 - Características de rejeição de membranas de ultrafiltração que apresentam curva de corte estreita e curva de corte espalhada (NÓBREGA et al., 1997)

Este método tem a vantagem de detectar somente os poros ativos da membrana e utilizar o próprio processo de ultrafiltração para a caracterização. Contudo, não é possível definir as características de separação de uma membrana por um único parâmetro, por exemplo, peso molecular do soluto. Outros parâmetros são igualmente muito importantes, tais como forma e flexibilidade do soluto macromolecular, suas interações com o material da membrana e, o fenômeno da polarização da concentração.

Esta técnica foi aprimorada por NÓBREGA et al., em 1989, os quais estabeleceram as condições de operação mais adequadas de ultrafiltração, para que o método da rejeição parcial de solutos polidispersos passasse a fornecer uma curva de corte que, de fato, representasse as características da membrana em questão. Reynolds elevado na corrente de alimentação da unidade de ultrafiltração e baixos fluxos permeados são as principais recomendações para se chegar a bons resultados (NÓBREGA,1997).

2.2.6.4 - PERMEABILIDADE

O tamanho dos poros de membranas microporosas pode ser estimado utilizando-se medidas de fluxo permeado através destas membranas. Admitindo-se que cada poro de uma membrana é similar a um capilar, o tamanho destes poros pode ser estimado pela equação de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{\epsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2)$$

em que :

J - é o fluxo permeado

$\epsilon = n \pi r^2$ – porosidade da membrana

η - viscosidade do penetrante

τ - tortuosidade

r – raio do poro

n – número de poros

Na equação (2), a permeabilidade, P , da membrana para o líquido em questão é definida como:

$$P = \frac{e.r^2}{8.h.t.\Delta x} \quad (3)$$

Esta abordagem depende do modelo escolhido e dos valores estimados para os parâmetros utilizados. Este modelo fornece um único valor para o produto ($n.r^4$) o que deixa o problema indeterminado, mesmo que a distribuição dos poros na membrana seja uniforme, pois um mesmo resultado poderá ser obtido através de um número grande de poros pequenos ou um número pequeno de poros grandes.

2.2.7 - FENÔMENOS ENVOLVIDOS NOS PSM

Um dos grandes problemas que ocorrem na operação de sistemas de separação com membranas, cuja força motriz é a diferença de pressão é a redução do fluxo permeado com o tempo. Este fenômeno é transiente e acompanhado por um decréscimo na rejeição de solutos e a sua estabilização, caso ocorra, pode demorar alguns minutos ou até vários dias. A Figura 2.6 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo em PSM.

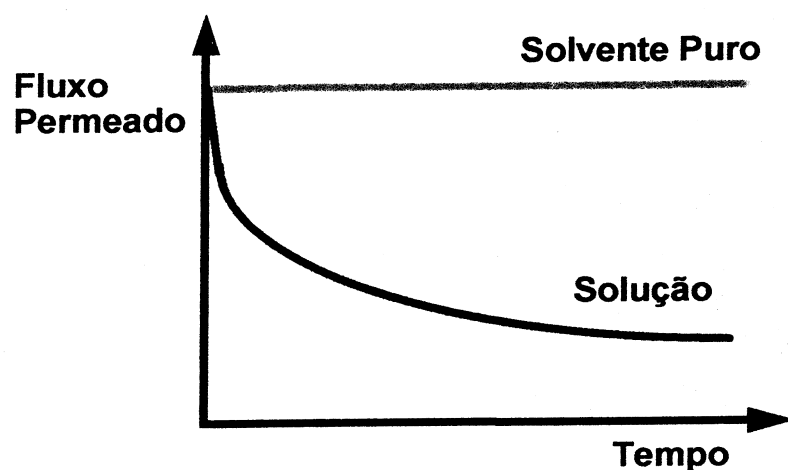


Figura 2.6 - Queda do Fluxo Permeado com o Tempo (MULDER, 1991)

O grau com que ocorre este fenômeno depende fortemente do tipo de problema de separação envolvido. Em particular, na micro e ultrafiltração o declínio do fluxo é muito grande, chegando a 5% do fluxo de água pura.

Este declínio do fluxo com o tempo pode ser causado por vários fatores, tais como polarização da concentração, adsorção, formação de camada gel e bloqueio dos poros. Todos estes fatores formam resistências adicionais, pelo lado da alimentação, ao

transporte através da membrana. Portanto a equação do fluxo permeado através da membrana pode ser escrita como:

$$\text{Fluxo} = \frac{\text{Força Motriz}}{\text{Viscosidade} \cdot \text{Resistência Total}} \quad (4)$$

No caso da micro, ultra e nanofiltração esta relação pode ser expressa da seguinte maneira:

$$J = \frac{\Delta P}{h \cdot R_{\text{total}}} \quad (5)$$

em que: $R_{\text{total}} = R_m + R_a + R_p + R_g + R_{pc}$

Sendo: η - viscosidade do permeado

R_m – resistência intrínseca da membrana

R_a – resistência devido a adsorção

R_b – resistência devido ao bloqueio dos poros

R_g – resistência devido a camada gel

R_{pc} – resistência devido ao fenômeno de polarização da concentração

As várias resistências descritas na Figura 2.7, contribuem em diferentes níveis para a resistência total (R_{tot}). No caso ideal, somente a resistência da membrana (R_m), está envolvida. Como a membrana tem a capacidade de ser seletiva, haverá um acúmulo de moléculas retidas próximas a superfície da membrana. Isto resultará numa região (ou camada) altamente concentrada próxima a membrana e esta região causará uma resistência adicional ao transporte de massa, conhecida como resistência devido a polarização da concentração, R_{pc} . Deve-se salientar que o fenômeno de polarização da concentração sempre ocorrerá e é inerente aos processos de separação com membranas.

A concentração de moléculas de soluto acumuladas pode tornar-se tão alta que uma camada gel pode ser formada por precipitação de macromoléculas sobre a membrana, o que acarretaria numa resistência adicional, R_g , que provoca uma perturbação no funcionamento hidrodinâmico do sistema. Isto acontece principalmente quando as soluções de alimentação contém proteínas.

Esta camada gel atinge, sob condições operacionais constantes, um estado de equilíbrio dinâmico onde as partículas são agregadas e desagregadas à uma mesma taxa. Pela alteração das condições operacionais, principalmente pelo aumento da velocidade tangencial, parte desta camada de gel pode se deslocar junto com a solução circulante. Por esse motivo, o gel parece ser formado, segundo teorias mais recentes, por uma parte móvel e outra estacionária, fortemente aderida à superfície da membrana (TARLETON & WAKEMAN, 1993 *apud* PETRUS, 1997).

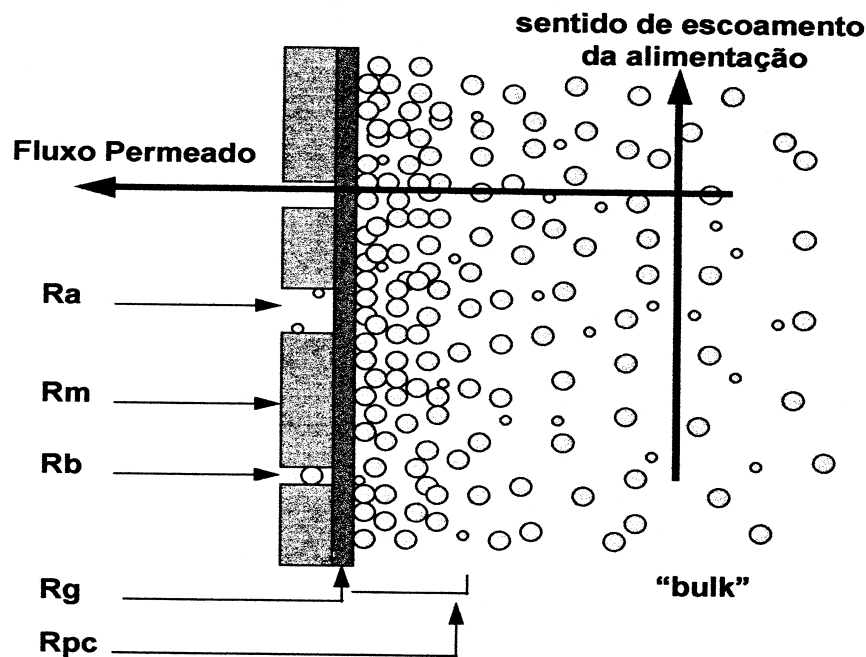


Figura 2.7 - Representação do Diferentes Tipos de Resistências ao Transporte de Massa em Processos com Membranas (PETRUS,1997)

No que diz respeito à macromoléculas, não é possível evitar a formação da camada gel que passa a ter o efeito de uma segunda membrana aderida à primeira. O controle desta camada pode ser feito, assim como na polarização da concentração, através de baixa pressão e turbulência ou ainda no material que constitui a membrana.

Em função das propriedades físico-químicas tanto da membrana como dos solutos em contato com esta, pode ocorrer um fenômeno de adsorção sobre a superfície da membrana assim como dentro de seus poros. Além disso, o grau de adsorção é função direta da concentração de soluto na interface membrana/solução, ou seja, quanto maior o fenômeno de polarização da concentração, maior será a adsorção. Novamente a consequência será um aumento na resistência ao transporte de massa, alterando as características de transporte da membrana. Pode-se imaginar que a membrana original foi trocada por outra mais fechada, ou de maior resistência. Esta resistência adicional é representada por R_a (PETRUS, 1997).

2.2.8 - ÁREAS E APLICAÇÕES DE (PSM)

O avanço no conhecimento fundamental sobre transferência de massa e interações entre as espécies e a membrana, bem como, o desenvolvimento de sofisticados polímeros e a evolução nas técnicas de síntese de membranas, permitiram a viabilidade destes processos em nível industrial, tornando-os competitivos e abrindo novos campos de aplicação.

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade como na indústria química, na quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, e na área médica, com a hemodiálise e a dosagem controlada de remédio, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia, farmacêutica, tratamento de águas e efluentes industriais e municipais. Na Tabela 2.2 são apresentados exemplos de aplicações nas áreas mencionadas acima.

Tabela 2.2- Exemplos de aplicações de PSM

ÁREA	APLICAÇÕES
QUÍMICA	• Quebra do azeótropo benzeno/hexano • Fracionamento CO₂/CH₄ • Recuperação de H₂ – Síntese da Amônia
BIOTECNOLOGIA E FARMACÊUTICA	• Separação de substâncias termoláveis • Purificação de enzimas • Esterilização de meios de fermentação
ALIMENTÍCIA E BEBIDAS	• Concentração de soro de queijo • Concentração de suco de frutas • Clarificação de vinhos e cervejas
TRATAMENTOS DE ÁGUAS	• Dessalinização de águas • Desmineralização de águas para caldeiras • Água ultrapura para indústria eletrônica
TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS E ESGOTOS SANITÁRIOS	• Recuperação de índigo-Têxtil • Recuperação íons metálicos-Couro • Tratamento águas-Papel Celulose
MEDICINA	• Rim artificial – Hemodiálise • Ar enriquecido em oxigênio • Dosagem controlada de remédios

Fonte: NÓBREGA et al., 1997

Em todos os processos de separação com membranas o transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido a existência de uma força motriz. Na maioria dos processos com membranas esta força motriz se resume numa diferença de pressão, P , de concentração (atividade, a), temperatura ou potencial elétrico do componente entre os dois lados da membrana. De uma maneira geral, a pressão, a concentração e a temperatura podem ser englobados em um único parâmetro conhecido como potencial químico, uma vez que: $\mu = \mu(T, P, a)$. Na Tabela 2.3 são apresentados os principais processos de separação com membranas comerciais, o tipo de força motriz empregada bem como alguns exemplos de aplicação.

Tabela 2.3- Processos de Separação com Membranas Comerciais

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MAT. RETIDO	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
Microfiltração	ΔP (0,5-2atm)	Mat. Susp., Bactérias PM>500.000	Água e sól. dissolvidos	• Esterilização bacteriana • Concentração células • Oxigenação de Sangue
Ultrafiltração	ΔP (1 - 7 atm)	Colóides, Macromoléc PM>5000	Água (solv.) Sais solúveis ↓PM	• Recuperação proteínas • Recuperação pigmentos • Recuperação de óleos
Osmose inversa	ΔP (7-60 atm)	Todo mat. solúvel e/ou suspensão	Água (solvente)	• Dessaliniz. de águas • Concentr. sucos frutas • Desmineraliz. de águas
Diálise	ΔC	Moléculas de PM>5000	Íons e orgânicos ↓PM	• Hemodiálise • Recuper. De NaOH
Eletrodiálise	ΔV	Macromoléc. e compostos não iônicos	Íons	• Concentr. sol. Salinas • Purificação de águas
Permeação de gases	$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás (-) permeável	Gás (+) permeável	• Recuperação de H_2 • Separação CO_2/CH_4 • Fracionamento do Ar
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido (-) permeável	Líq. (+) permeável	• Desidratação de álcoois • Elimin. de VOC da água

Fonte: Nóbrega et al, 1997

2.3 - APLICAÇÕES DE PSM EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

2.3.1 - TRATAMENTO DE EFLUENTES MUNICIPAIS

2.3.1.1 - RECICLO E REUTILIZAÇÃO DE ÁGUA

O crescimento da população e o desenvolvimento econômico em áreas com fontes de água escassas e/ou inadequadas têm resultado num aumento no interesse pela sua reutilização e reciclo. A reutilização de água é definida como o uso de efluentes tratados para propósitos como por exemplo irrigação. Reciclo de água é definido como o uso de efluentes como matéria-prima no tratamento para água potável (GALLAGHER *apud* HUGUES E SCOTT, 1999).

A reutilização de água para irrigação de plantações e parques é largamente praticada hoje nos EUA. Alguns estados têm imposto regulamentações firmes sobre a qualidade dos efluentes os quais podem ser usados neste método. Por exemplo, para pulverizar plantações de alimentos na Califórnia é requerido conteúdos de coliformes fecais abaixo de 2.2/100ml, na Flórida é requerido que não seja detectável coliformes fecais enquanto no Arizona os limites na contagem para entrada de vírus deve ser menor que um UFC por 40 L. Nos EUA, estes limites são geralmente encontrados por filtração do efluente seguido por cloração. O uso de luz ultravioleta para desinfecção de efluentes também está crescendo.

Oposto a esta prática, o uso de membranas de micro e ultrafiltração como artifício de filtração nos processo de tratamento de efluentes tem despertado grande interesse. As membranas promovem uma barreira física aos microrganismos e a qualidade do permeado não depende do nível de sólidos suspensos na entrada. Em contraste, filtros de areia operam com mecanismos probabilísticos para captura e podem ser subjugados pela forte turbidez na alimentação. A capacidade superior de remoção de sólidos na filtração com membranas também auxilia operações efetivas de UV e/ou desinfecção com cloro. A microfiltração é usada com sucesso para tratamento terciário em sistemas simples operando em estágio único no modelo “dead end” ou com baixas velocidades “cross-flow” (GALLAGHER *apud* HUGUES E SCOTT, 1999).

2.3.1.2 - RECICLO DE EFLUENTES

As aplicações mais avançadas no reciclo de efluentes estão em estágio de demonstração e plantas piloto. Richardson & Argo (1977), Allen & Elser (1979), Argo & Montes (1979), e Nusbaum & Argo (1984) *apud* WINSTON & SIRKAR, 1992, relataram sobre o sucesso do uso de osmose inversa no tratamento do efluente municipal através da planta Water Factory 21 na cidade de Orange, Califórnia, no qual 57000 m³/dia são tratados num processo em série juntando clarificação e sedimentação, stripping de amônia, adsorção com carbono ativado, osmose inversa e cloração; estes passos estão mostrados na Figura 2.8. O efluente tratado é usado para recarregar o solo por injeção direta.

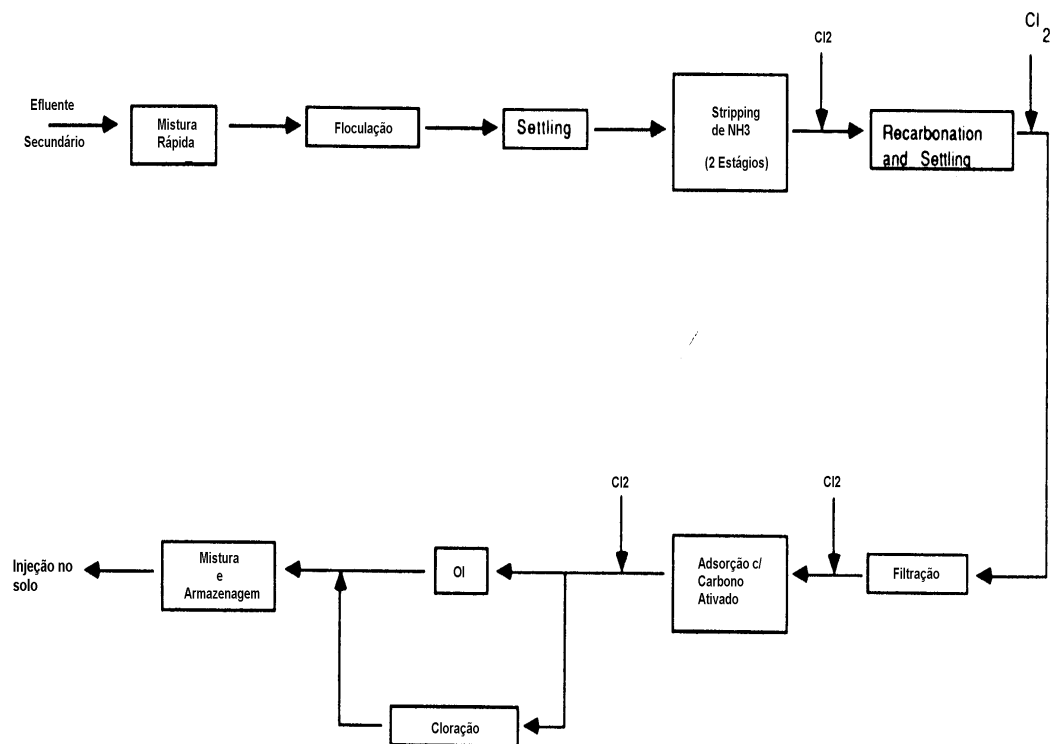


Figura 2.8 - Esquema da Water Factory 21 (adaptado por Nusbaum e Argo 1984)

O sistema de osmose inversa na planta é usado primeiramente para reduzir os STD (sólidos totais dissolvidos) no efluente, os quais estão na faixa de 1100 a 1400mg/L. Para membranas de acetato de celulose operando em pressões acima de 4.1MPa (600Psi) as rejeições de STD foram de 85% a 88% e a remoção média de DQO foi de 89%. Esta planta tem sido operada desde 1976 e tem promovido um grande número de

informações sobre a prática de avanços neste tipo de processo, mostrando que é viável o tratamento de efluentes municipais e identificando alguns problemas que ocorrem.

Parece apropriado que no futuro as plantas de reciclo de efluentes incluirão micro ou ultrafiltração como um pré-tratamento para a osmose inversa. O uso de filtração com membranas permite uma grande faixa de opções para reutilização a serem consideradas, incluindo a injeção da água no solo e água com alta qualidade para processos industriais (ex. água de alimentação para boiler). Os custos de recuperação são favoráveis se comparados com processos como dessalinização da água do mar, e consequentemente, estes processos são apropriados pois aumentam a adsorção em regiões com deficiência de águas puras.

2.3.2 - TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

2.3.2.1 - BANHOS GALVANIZADOS

Muitos dos efluentes e águas de processos em indústrias de galvanização contém metais pesados. Estes metais podem ser removidos, recuperados, ou reciclados para o meio e assim minimizando os gastos. Em muitas situações a osmose inversa aparece como uma alternativa atrativa às tecnologias convencionais (ex. precipitação, troca iônica, complexação, adsorção e operações eletroquímicas) (WINSTON & SIRKAR, 1992).

A osmose inversa é um processo aceito para recuperar água de enxágüe e assim esta pode ser reciclada. Recuperações acima de 95% têm sido obtidas com separações de muitas espécies de metais presentes na águas de lavagem alimentadas. GODSMIGH et al., (1977) relataram o tratamento de água de enxágüe a partir de banhos de níquel em galvanização usando membranas de fibra-oca e encontraram altas rejeições de níquel, sólidos totais e condutividade. A Figura 2.9 mostra um esquema típico de um sistema de osmose inversa numa oficina de galvanização (GODSMIGH et al., *apud* WINSTON & SIRKAR, 1992).

KAMIZAWA et al., 1978 relataram o sucesso na recuperação de ouro galvanizado do efluente de enxágüe usando membranas de poliamidas aromáticas. SPATZ (1979) relatou o uso de osmose inversa para recuperar níquel dos banhos de galvanização. Recuperação de água de 97% foi encontrada. A água permeada foi usada nas operações de enxágüe e o concentrado foi reciclado de volta ao banho de galvanização, resultando numa significativa economia nos custos devido a redução do consumo de níquel e do

custo para o tratamento do rejeito (KAMIZAWA et al., 1978 e SPATZ, 1979 *apud* WINSTON & SIRKAR, 1992).

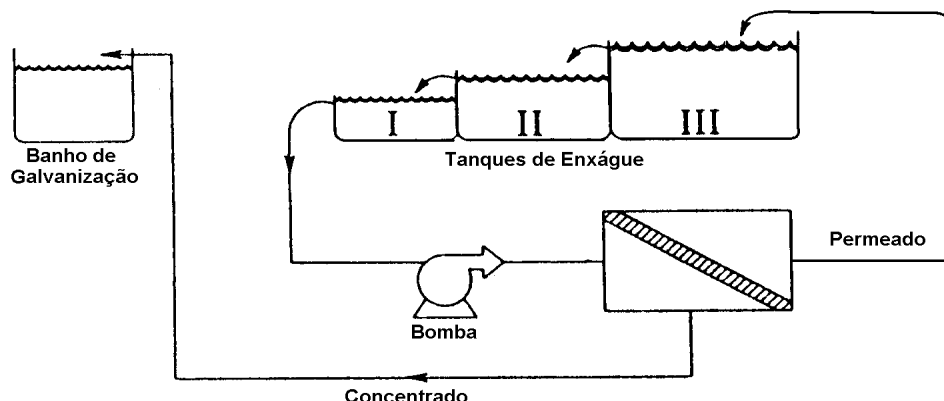


Figura 2.9 - Esquema típico de um sistema de osmose inversa numa oficina de galvanização (WINSTON & SIRKAR, 1992)

A eletrodialise também pode ser usada para tratar efluentes da indústria de galvanização. Comparada a osmose inversa a eletrodialise tem a vantagem de ser capaz de utilizar membranas termo e quimicamente mais estáveis, mais ainda, os processos podem ocorrer à elevadas temperaturas e em soluções com pH muito baixo ou alto. A desvantagem da eletrodialise é que apenas componentes iônicos podem ser removidos e aditivos, usualmente presentes num banho galvânico, não podem ser recuperados.

2.3.2.2 - RECUPERAÇÃO DE PRODUTOS : TINTA EM “ÁGUA BRANCA”

Na produção de tinta, uma grande quantidade de sólidos suspensos carregados no efluente é produzida quando a lavagem dos tanques é feita. Este rejeito, geralmente chamado “água branca”, apresenta-se como o efluente de principal problema, em termos de controle, para os fabricantes de tinta. As soluções convencionais envolvem floculação seguida por separação gravitacional e um aterro de rejeito sólido, ou evaporação que é uma solução de custo relativamente alto.

A ultrafiltração pode ser usada para produzir concentrado com 40% de sólidos pesados que pode ser reciclado ou vendido com tinta. Problemas com pigmentos coloridos faz com que o concentrado deva ser usado com um grau relativamente baixo de tinta, mas o valor dos produtos recuperados faz com que o processo seja ainda economicamente atrativo (SCOTT & HUGHES, 1996).

2.3.2.3 - MINIMIZAÇÃO DE REJEITOS: EFLUENTE OLEOSO

Uma grande classe de indústrias produz emulsões óleo-água estáveis com rejeitos derivados de máquinas refrigerantes e outros lubrificantes consumidos.

Estes rejeitos que contêm óleo na faixa de 3-5% são difíceis de tratar e em muitos casos necessitam de serviços especializadas para serem retirados, através de craqueamento ácido ou tratamentos químicos similares. Os volumes produzidos numa única indústria tende a ser relativamente baixo e como resultado os custos de transporte e manuseio são grandes na equação geral dos custos.

A ultrafiltração com membranas é usada com sucesso e assim concentrando o rejeito em aproximadamente 40% em óleo. A redução do volume de rejeito resultante leva a uma redução drástica no custo.

O permeado deste processo, apesar de relativamente alto em DQO pode ser usualmente enviado para um esgoto, desde que os volumes envolvidos sejam extremamente baixos. A soma do custo de tratamento das cargas de efluentes com membranas é quase sempre bem menor que o transporte dessas cargas.

2.3.2.4 - TRATAMENTO DE RESÍDUOS: LIXIVIAÇÃO EM ATERROS

Os aterros produzem efluentes muito fortes, quando chove a lixiviação carrega contaminantes orgânicos e inorgânicos. Esta lixiviação pode ser coletada e tratada. Em muitos casos, há dificuldade em transportá-la para uma estação de tratamento municipal e soluções alternativas de descarte devem ser encontradas.

Uma opção é usar osmose inversa para produzir um permeado mais limpo e um pequeno volume de concentrado. Esta tecnologia é muito praticada no continente europeu, em particular na Alemanha, Holanda e Suécia. Usualmente osmose inversa em dois estágios é necessária para alcançar a pureza requerida do permeado.

O principal problema está relacionado com o destino a ser dado ao concentrado. A tendência nestas aplicações é usar pressões muito altas conduzindo à recuperações tão elevadas quanto possíveis, minimizando ao máximo o volume de concentrado. Em alguns casos 95-98% de recuperação é alcançada. Uma vez minimizado o volume de concentrado, este pode ser praticamente evaporado, produzindo por fim um pó seco (SCOTT & HUGHES 1996).

2.3.2.5 - TRATAMENTO DE EFLUENTES DA FABRICAÇÃO DE POLPA E PAPEL

O uso potencial da tecnologia de membranas na indústria de polpa e papel parece ser tão grande quanto o volume de água processado dentro destas indústrias. Contudo, as aplicações comerciais ainda são poucas. É provável que existam somente três instalações, em escala industrial, trabalhando continuamente na indústria de polpa e papel. Destas instalações conhecidas, duas estão trabalhando com plantas de ultrafiltração em grande escala para o tratamento dos efluentes da planta de branqueamento e um é usado para a recuperação de lignosulfonatos.

Um grande número de investigações sobre o tratamento de efluentes com ultrafiltração estão em progresso na indústria de polpa e papel Swedish. Um trabalho amplo de desenvolvimento tem sido realizado sobre os efluentes das plantas de branqueamento. Como resultado destes, uma grande planta piloto foi recentemente instalada numa fábrica de polpa sulfato Swedish. Outras áreas onde a ultrafiltração foi, ou está sendo avaliada são, o tratamento de químicos a partir do efluente de polpa termomecânica, o tratamento da água branca proveniente das máquinas de papel e a retirada de resina dos licores de lavagem (JÖNSSON & TRÄGÅRDH,1990).

2.3.2.5.a - TRATAMENTO DE EFLUENTES DO BRANQUEAMENTO

O processo mais comum de processamento de polpa, o processo Kraft ou sulfato, produz uma polpa que em muitos casos têm de ser branqueada. O branqueamento têm como função a remoção de uma grande parte da lignina que ainda está presente na polpa conferindo cor à esta. O processo com cloração e extração alcalina ainda é o mais utilizado neste branqueamento.

Alguns processos para tratamento dos efluentes do branqueamento têm sido descritos como, adsorção, troca iônica, osmose inversa e ultrafiltração.

O tratamento do efluente do branqueamento através da osmose inversa mostrou produzir um permeado com alta pureza. As rejeições de componentes orgânicos e inorgânicos ficaram acima de 90% para concentrações de sólidos totais na faixa de 5-30 g/L. Devido ao custo do equipamento de alta pressão e os baixos fluxos permeados, pode-se concluir que a osmose inversa, até o presente, não é economicamente viável para o tratamento de efluentes do branqueamento.

Uma unidade de ultrafiltração têm sido operada, numa planta de processamento de polpa Kraft na Suécia, desde 1978 com resultados muito satisfatórios. Esta unidade tem capacidade de 500 m³ / dia e é equipada com módulos placa plana. O efluente do primeiro estágio de extração é alimentado à unidade de ultrafiltração numa temperatura de 60° C. O fluxo permeado foi mantido em 150 L/hm² e a unidade é operada com uma taxa de recuperação de aproximadamente 95%. O permeado é de excelente qualidade, contendo somente cerca de 5% da quantidade original das substâncias corantes da alimentação.

Uma unidade em escala industrial para concentração dos efluentes do estágio-E tem sido operada no Japão desde 1981 como uma substituição do processo convencional de precipitação “lime”. A capacidade é de 110000 toneladas de polpa branqueada. Membranas de polisulfona são utilizadas e a área de membrana total é de 672 m². A limpeza é feita uma vez por dia. Na planta 104 m³/h de efluente branqueado é tratado, resultando em 13 m³/h de concentrado que é retornado ao sistema de recuperação, existe ainda a opção de uma evaporação convencional e/ou combustão deste concentrado. O permeado pode ser parcialmente reciclado como água de lavagem mas a maior parte é descartada. Durante o primeiro ano de operação a redução de DQO no permeado foi de 82%, a redução de cor 94%, e a redução de sólidos suspensos 100%. O primeiro conjunto de membranas tinha uma vida útil de 18 meses. O custo de operação da planta de ultrafiltração atingiu aproximadamente 2,5-3,0 dólares por tonelada de polpa produzida (AFONSO e PINHO, 1992).

2.3.2.5.b - TRATAMENTO DO LICOR NEGRO DO PROCESSO KRAFT

O processo Kraft é hoje, o processo de processamento de polpa dominante no mundo inteiro. A partir dos digestores e dos sistemas de lavagem das polpas, o licor negro é evaporado e queimado em caldeiras de recuperação gerando energia e reciclando os produtos químicos para o “make up” do licores “fresco” para os digestores. A combustão dos compostos orgânicos da corrente de soda é uma parte muito importante deste processo, assim como a correspondente energia gerada é uma grande contribuição para o balanço de energia da indústria (AFONSO e PINHO, 1992).

A lignina que aparece como uma lignina álcali no licor negro Kraft é um componente valioso podendo ser usada por exemplo para fabricação de adesivos, entre outras utilidades. O fracionamento do licor negro Kraft também pode ser feito através da ultrafiltração, de maneira semelhante ao fracionamento do licor sulfito esgotado (JÖNSSON & TRÄGÅRDH, 1990).

2.3.2.5.c - REMOÇÃO DE RESINAS DOS LICORES DE LAVAGEM

O progressivo fechamento dos sistemas de licor de lavagem, fábrica MoDo AB Domsjö com processo sulfito (Suécia), resultou no surgimento de resinas nos licores de lavagem. Após um trabalho de desenvolvimento amplo, encontrou-se que estas resinas podem ser removidas por ultrafiltração. Uma planta de ultrafiltração foi então colocada em operação em maio de 1985, na fábrica Domsjö.

A planta de ultrafiltração tratava 120 m³/dia de efluente contendo 0,3-0,6% de resina, 1,6-2,6 de sólidos totais e 20-25 mg/L de fibra. Mais de 90% das resinas e 100% das fibras foram contidas na corrente de concentrado.

Antes de entrar na planta de ultrafiltração o efluente era passado através de uma grade de 4mm e um filtro de 1 mm. O permeado era enviado de volta para o sistema de lavagem de licor. O concentrado era tratado com sulfato de sódio e centrifugado. A fração pesada, que continha 80% de resina, era incinerada numa caldeira de recuperação (JÖNSSON & TRÄGÅRDH, 1990).

2.4 - PROCESSOS COMBINADOS DE COMPLEXAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO

Em muitos casos deseja-se remover certas espécies químicas seletivamente a partir de uma mistura multi-componente. Por exemplo, quando constituintes altamente tóxicos ou valiosos, como certos íons metálicos, são removidos a partir de um efluente industrial contendo estes íons em concentrações baixas.

A ultrafiltração pode ser aplicada com eficiência e de maneira econômica quando combinada com complexantes macromoleculares solúveis em água, que irão ligar-se seletivamente a certos íons metálicos ou grupos de íons. O princípio deste processo, que foi sugerido pela primeira vez por A. S. Michaels (1968), é mostrado esquematicamente na Figura 2.10. A solução contendo o íon metálico a ser removido, numa mistura com outros sais, é alimentada num reator contendo uma solução de 5 a 10%, em peso, de um agente quelante macromolecular o qual irá ligar-se seletivamente ao íon metálico. A solução que é retirada do reator é então filtrada através de uma unidade de ultrafiltração que retém completamente o complexo macromolecular, mas não rejeita qualquer sal ou outros componentes de baixo peso molecular (STRATHMANN, 1980).

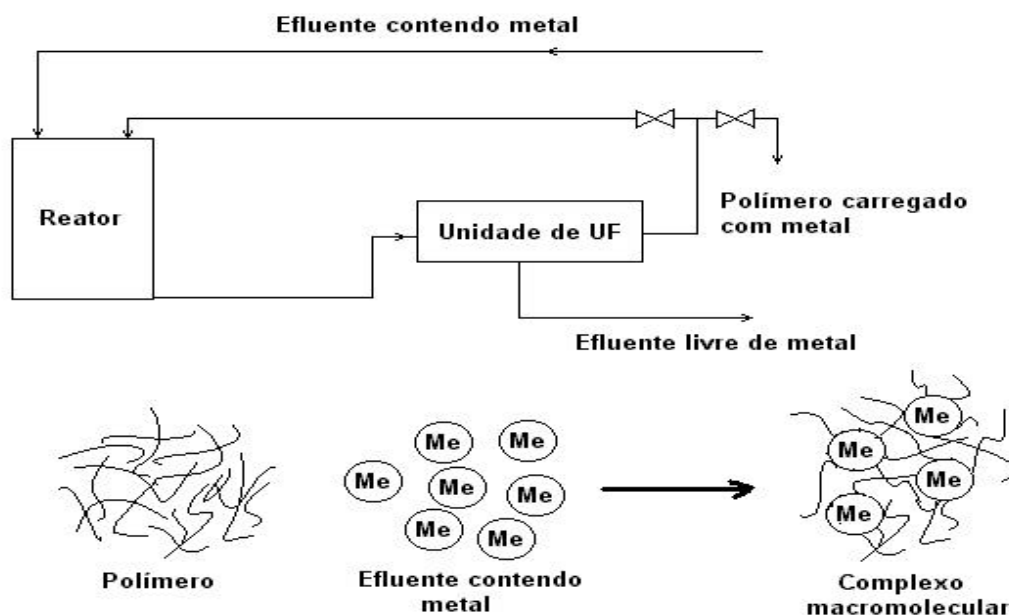


Figura 2.10 - Representação esquemática de um processo de complexação/ultrafiltração (STRATHMANN, 1980)

2.4.1 - CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DOS LIGANTES POLIMÉRICOS

Durante os últimos anos, ligantes poliméricos (polieletrólitos) têm mostrado ser substâncias poderosas para remover traços de metais a partir de efluentes industriais através de ultrafiltração (UF). As vantagens deste método são a alta seletividade da separação, devido ao uso de ligantes seletivos, e o baixo requerimento de energia envolvido na ultrafiltração.

O polietilenoamina (PEI), uma amina polimérica, tem sido muito usado em vários estudos como um ligante “complexante”, assim como uma fonte versátil de derivados quelantes para remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas por meio de complexação-UF. Em adição à capacidade de quelação, o PEI exibe um alto conteúdo de grupos funcionais, boa solubilidade em água, e estabilidade química, todas estas características particulares deram a ele uma utilização certa para processos que baseiam-se na complexação seguida de uma UF (JUANG & CHEN, 1996).

As moléculas de PEI formam complexos com íons metálicos em soluções aquosas (Figura 2.11). Já foi demonstrado que este polímero pode ser usado de forma efetiva para concentração seletiva de microcomponentes da água do mar, onde as concentrações de metais alcalinos e alcalinos terrosos eram muito mais elevadas do que as dos íons de metais de transição (PETROCHENKOVA et al., *apud* GECKELER e VOLCHEK, 1996).

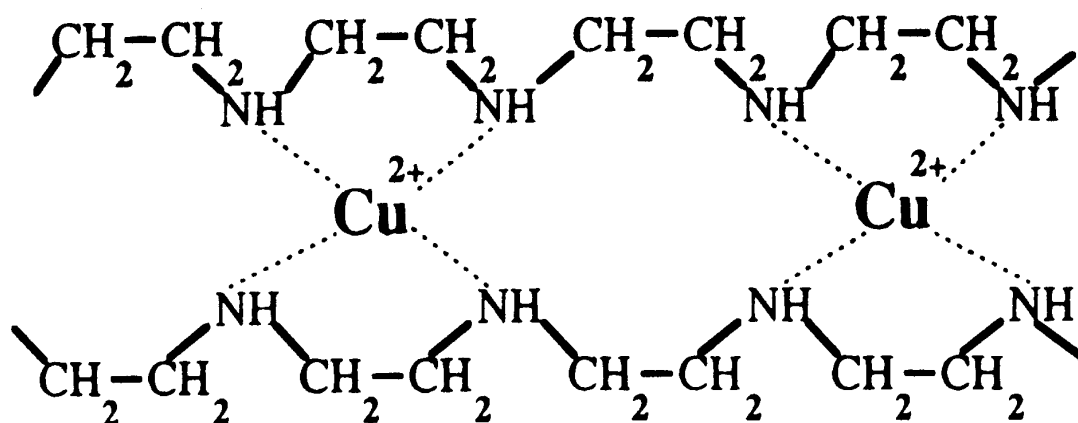


Figura 2.11 - Estrutura idealizada do complexo polimérico polietilenoamina com íons Cu(II) (GECKELER e VOLCHEK, 1996)

De uma maneira geral, existem três classes principais de polímeros que podem ser utilizados em processos de complexação/ultrafiltração:

- Polímeros básicos, como polietilenoamina e outros polímeros que contenham grupos amino e imino, estão disponíveis comercialmente e além disso são baratos. Como já mencionado, o PEI demonstra boa seletividade em relação a íons de metais de transição.
- Polímeros ácidos como o ácido poliacrílico, ácido polivinilsulfônico, e outros. Estes polímeros são geralmente baratos e possuem baixa toxicidade. Contudo, quando é necessária uma separação de íons metálicos a partir de uma solução multicomponente, freqüentemente existe uma baixa seletividade do íon metálico desejado.
- Polímeros neutros comerciais tais como, poliglicol, poliálcool, polióxido, etc., geralmente não formam compostos estáveis com íons metálicos e não podem ser utilizados para separação.

STRATHMANN et al., (1980), utilizando processo de complexação/diafiltração, obtiveram bons resultados na remoção de vários íons de metais pesados a partir de efluentes industriais sintéticos. Estes resultados estão demonstrados na Tabela 2.4 .

Tabela 2.4- Remoção de íons de metais pesados a partir de vários efluentes industriais sintéticos

Metal	Solução	Conc. da Alimentação (ppm)	Conc. do Filtrado (ppm)	Agente Complexante
Cd	Complexo-NTA	100	0,5	PEI
Cd	Complexo-CN	30	0,1	PIA
Au	Complexo-CN	20	0,1	QPEI
Zn	Zn ⁺⁺	50	0,1	PIA
Ag	Complexo-S ₂ O ₃	40	0,2	PIA
Cu	Cu-EDTA	4	0,2	PEI

FONTE: STRATHMANN et al., (1980)

PEI – Polietilenoamina

PIA – Ácido Poliminoacético

PTU - Politioureia

QPEI - Polietilenoamina Quaternada

NTA – Ácido Nitrilotriacético

JUANG & CHEN (1996), estudaram as constantes de ligação do PEI com íons metálicos e íons metálicos quelados em soluções aquosas por meio de ultrafiltração e chegaram a conclusão que a remoção de quelados Cu-EDTA foi mais efetiva do que a remoção de Cu-NTA, sendo esta diferença função da natureza de suas ligações com o PEI. Foi mostrado também que a eficiência na remoção de quelados de Cu(II) aumenta com o pH, mas diminui levemente quando o pH está acima da faixa de 4-5. JUANG & CHEN (1997), também demonstraram que a rejeição de íons metálicos diminuía na seguinte ordem: Cu(II) > Co(II) > Ni(II) > Zn(II), sequência essa que é exatamente oposta a do coeficiente de rejeição de íons metálicos na presença de agentes quelantes (no caso EDTA e NTA).

GECKELER & VOLCHEK, (1996) estudaram a remoção de substâncias de baixo peso molecular utilizando ultrafiltração em conjunto com polímeros solúveis em água e concluíram que a técnica de complexação-ultrafiltração pode ser um método competitivo no futuro, se dois problemas básicos forem resolvidos: a) Projeto e preparo de agentes de ligação poliméricos com as propriedades desejadas. b) a criação de uma técnica aceitável para a regeneração do polímero utilizado.

RUMEAU et al., (1992), estudaram as aplicações de processos acoplados de complexação/ ultrafiltração para remoção e/ou concentração de cátions metálicos, atingindo resultados satisfatórios e discutindo a aplicação deste processo em tratamento de águas ou efluentes. Eles mostraram que, para obter-se uma separação completa de um determinado cátion a partir de solução contendo apenas dois cátions, seria necessário operar-se numa faixa de pH tal que, o coeficiente de rejeição do primeiro cátion esteja próximo de 1 e que o do segundo próximo a zero. Também foi mostrado que a eficiência de separação de cátions, coeficiente de rejeição, a partir de soluções puras, é diferente de quando estes estão em soluções multicomponentes. Um dos motivos que pode levar a esta diferença é a o fato de que, para determinado ligante polimérico, alguns metais (por exemplo Ni^{+2} e Cd^{+2}) não possuem constantes de estabilização de seus complexos suficientemente diferentes para seja permitida a separação, ou seja, o polímero tem “afinidade igual” por ambos cátions metálicos, o que dificulta a separação efetiva de um e não do outro. Deve-se notar que a busca por outro ligante polimérico pode permitir que esta mesma separação agora possa acontecer, desde que para este certo ligante polimérico, as constantes de estabilização dos complexos destes metais sejam diferentes o suficiente.

2.4.2 - ASPECTOS IMPORTANTES NOS PROCESSOS DE COMPLEXAÇÃO/ULTRAFILTRAÇÃO

Nos processos de separação com membranas acoplados a técnica de complexação com polímeros, a membrana é justamente a barreira que retém todo o polímero e seus complexos e permite a passagem de todos os componentes não complexados pelo polímero (no caso de soluções).

Por esse ponto de vista, o tamanho dos poros da membrana é o parâmetro mais importante e não o material de que esta é feita nem a sua forma. Certamente as propriedades de superfície do material de que é feita a membrana pode influenciar o

processo de separação se uma interação entre o polímero solúvel e a membrana ocorrer. Contudo, existem certos aspectos que são específicos para os processos de separação com membrana que utilizam polímeros solúveis em água e que consequentemente afetam a eficiência da separação.

2.4.2.1 - DEFORMAÇÃO DE MACROMOLÉCULAS

Todas as membranas comerciais de ultrafiltração têm uma característica, já discutida anteriormente, chamada curva de corte e esta curva é determinada, em muitos casos, usando proteínas que possuem moléculas com forma predominantemente esférica e uma estrutura não flexível. Os polímeros hidrofílicos sintéticos que são freqüentemente utilizados em processo de complexação-ultrafiltração, contudo, possuem geralmente estruturas flexíveis que, sob certas condições hidrodinâmicas, podem mudar sua forma esférica para uma elipse ou para um cilindro fino possibilitando que estes passem através da membrana, como se seus pesos moleculares fossem menores que a curva de corte nominal desta membrana. Por isso, esta característica, curva de corte, deve ser usada com cautela e somente para avaliar a capacidade de retenção da membrana. Geralmente, os valores de retenção dos agentes poliméricos ligantes e seus complexos com os metais desejados, devem ser determinados experimentalmente em cada caso.

2.4.2.2 - ADSORÇÃO POLIMÉRICA

Polímeros solúveis em água tendem a ser adsorvidos sobre superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas desde que estes polímeros tenham partes polares e apolares. A adsorção polimérica induz a formação de uma camada sobre a superfície da membrana e dentro de seus poros. Isto resulta num aumento da característica de retenção e num decréscimo do fluxo permeado. O efeito de adsorção pode ser tão forte que membranas de ultrafiltração podem ser transformadas em ultrafiltros.

Um grande esforço para modificar membranas de microfiltração, para posterior uso em processos acoplados com complexação, foi feito muito recentemente. Foi antecipado que tais membranas teriam uma alta capacidade de retenção típica da ultrafiltração e um alto fluxo permeado característico da microfiltração. De fato, a alta retenção do polímero e dos complexos polímero-metal foram obtidos. Um aumento na retenção foi acompanhado, porém, por uma queda brusca no fluxo permeado, que cai de $18 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $18,9 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ após a adsorção acontecer. Com isso, foi concluído

que elevados fluxos permeados deveriam ser sacrificados para obter-se uma retenção satisfatória.

2.4.2.3 - CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS

Em todos processos de separação com membranas recomenda-se manter alta velocidade do fluxo ao longo da membrana. A velocidade elevada diminui o efeito da polarização da concentração, pois diminui o acúmulo de soluto próximo a membrana, melhorando a separação.

A diferença entre a pressão sobre o lado da alimentação e o lado do permeado da membrana é o gradiente de força do processo de separação. Elevadas diferenças de pressão acarretam em elevados fluxos permeados. Quando soluções de polímeros com macromoléculas flexíveis são ultrafiltrados, como no caso de processos de complexação combinados com ultrafiltração, elevados fluxos podem causar a deformação das cadeias poliméricas, resultando num “by pass” de macromoléculas através dos poros. Uma pressão de operação adequada, do ponto de vista bons fluxos permeados e retenções aceitáveis, deve ser determinada experimentalmente.

2.4.2.4 - REGENERAÇÃO DO POLÍMERO

Os processos de ultrafiltração combinados com complexação tornam-se mais economicamente atraentes quando o polímero complexante pode ser regenerado, liberando o metal retirado e utilizando o polímero novamente. Existem três métodos principais para regeneração de agentes poliméricos conhecidos a partir da literatura:

a) Regeneração Química – a regeneração química baseia-se na mudança de pH do concentrado seguido pela separação do polímero do metal complexado. O concentrado é então filtrado novamente. Desta vez, somente o polímero será retido pela membrana, enquanto que o metal passa através desta depositando-se no permeado. Por exemplo, o ácido poliacrílico foi regenerado a partir do seu produto com o ferro, cálcio e manganês usando acidificação a pH=2 e então reutilizado como agente complexante. Verificou-se que as propriedades do ácido poliacrílico não variam significativamente após 4 ciclos de regeneração numa sequência de complexação-ultrafiltração-regeneração.

b) Regeneração eletroquímica- baseia-se na eletrólise do concentrado resultando numa deposição do metal que estava complexado, sobre um eletrodo, enquanto que o agente polimérico permanece na solução. Nenhuma separação extra é necessária, e os metais são recuperados numa forma muito pura. Foi reportado que agentes complexantes utilizados em processos de ultrafiltração foram regenerados e reutilizados muitas vezes. Nenhuma mudança nas propriedades ligantes dos polímeros foi observada. A regeneração eletroquímica apresenta um consumo maior de energia que a regeneração química.

c) Regeneração Térmica- a regeneração térmica também é, em princípio, possível se o complexo polímero-metal for capaz de ser separado através do aquecimento do concentrado. Recentemente, estudos termogravimétricos foram reportados, sobre sistemas de polietilenoamina/ metais de transição. Contudo, este princípio é possível somente em pouquíssimos casos e além disso, não há nenhuma aplicação prática até agora (GECKELER & VOLCHEK, 1996).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente caracterizado e utilizado neste trabalho foi coletado no segundo estágio do branqueamento TCF da Indústria Klabin Fabricadora de Papel e Celulose – Divisão Paraná – PR, o ponto de coleta está representado no anexo II.

Este efluente não possui características constantes, pelo contrário, estas variam consideravelmente de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada e o fim a que o produto será destinado.

Como já mencionado acima, este efluente era coletado após o segundo estágio de queação antes da etapa de branqueamento PO (Peróxido/Oxigênio), sendo este armazenado em galão plástico e conservado sob refrigeração a 4° C.

Uma primeira caracterização foi feita determinando-se o teor de DQO, Sólidos Totais, Sólidos Fixos, Sólidos Voláteis, Turbidez, Sulfetos e metais.

3.1.2 - REAGENTES

- ❖ DMF - N'N'Dimetilformamida - C_3H_7NO
- ❖ Ácido nítrico - HNO_3
- ❖ Hipoclorito de sódio - $NaOCl$
- ❖ Cloreto de lítio – $LiCl$
- ❖ $NaOH$

3.1.3 - MATERIAIS POLIMÉRICOS

- ❖ PVDF - Polifluoreto de vinilideno
- ❖ PEI - Polietilentoamina
- ❖ PVP - Polivinilpirrolidona
- ❖ PVP40 - Polivinilpirrolidona(40)
- ❖ PVA - Álcool Polivinílico
- ❖ PVPP - Polivinil Polipirrolidona

3.1.4 - EQUIPAMENTOS

- ✓ Espectrofotômetro de absorção atômica modelo VARIAN 10 PLUS
- ✓ Espectrofotômetro HACK DR2010
- ✓ pHmetro
- ✓ Célula de ultrafiltração de fluxo perpendicular
- ✓ Módulo de ultrafiltração de fluxo tangencial
- ✓ Balança digital
- ✓ Potenciômetro da marca Orion modelo 520^A
- ✓ Espectrofotômetro UV/visível de varredura digital marca CELM, modelo E225-D

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

Todas as membranas foram preparadas a partir de uma solução homogênea contendo o polímero PVDF e um solvente para este. Foi adicionado aditivo não poliméricos como o LiCl em concentrações variadas, buscando modificar as

características das membranas. A Figura 3.1 mostra a seqüência que foi utilizada no preparo de todas as membranas utilizadas neste trabalho.

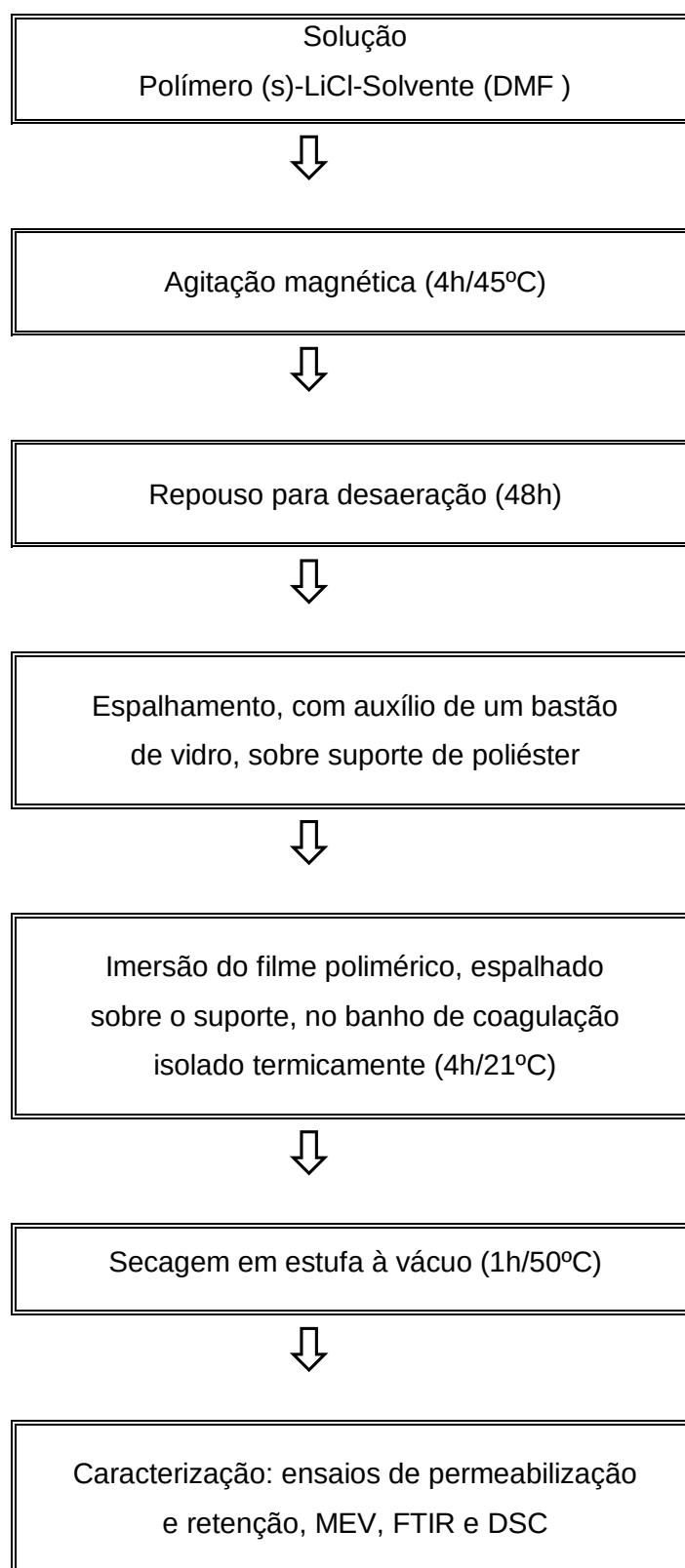


Figura 3.1 - Condições utilizadas no preparo das membranas PETRUS (1997)

3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

A variação nas espessuras das membranas foi controlada através da espessura do fio de náilon utilizado como "guia" no espalhamento da solução polimérica sobre o suporte de poliéster. A caracterização das membranas foi feita para se obter informações sobre as suas propriedades físicas e características morfológicas, além do desempenho quanto à permeabilidade e retenção de solutos. As seguintes técnicas foram utilizadas:

3.2.2.1 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A limitação da microscopia ótica foi superada pelo uso do microscópio eletrônico de varredura, onde um feixe eletrônico de intensidade variada fez a varredura da superfície da amostra. Para observação da seção transversal das membranas ou dos filmes e para perfeita manutenção de suas estruturas internas, os materiais foram cuidadosamente fraturados em nitrogênio líquido.

Todas as microfotografias das fraturas das membranas foram apresentadas sem o suporte de poliéster-polipropileno, devido a impossibilidade de fraturá-lo, mesmo à temperaturas próximas a -160°C . Durante o congelamento, as membranas foram descoladas do suporte. A metalização foi feita pelo recobrimento da amostra com uma fina camada de ouro (± 350 Angstroms) para posterior observação e registro. As fotos foram obtidas através de impressora térmica e gravadas em "compact disc" para posterior análise mais detalhada, através de uma estação de tratamento de imagens.

Estas análises foram realizadas no laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

As Figuras 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 apresentam as micrografias das membranas M4 e M5.

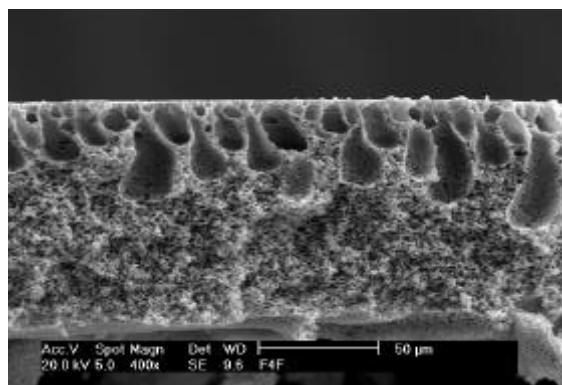


Figura 3.2 - Micrografia da Fratura - M4

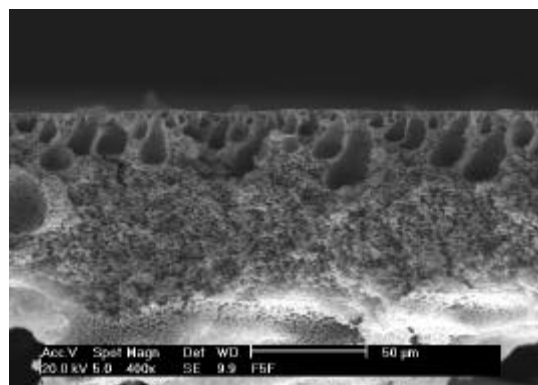


Figura 3.3 - Micrografia da Fratura- M5

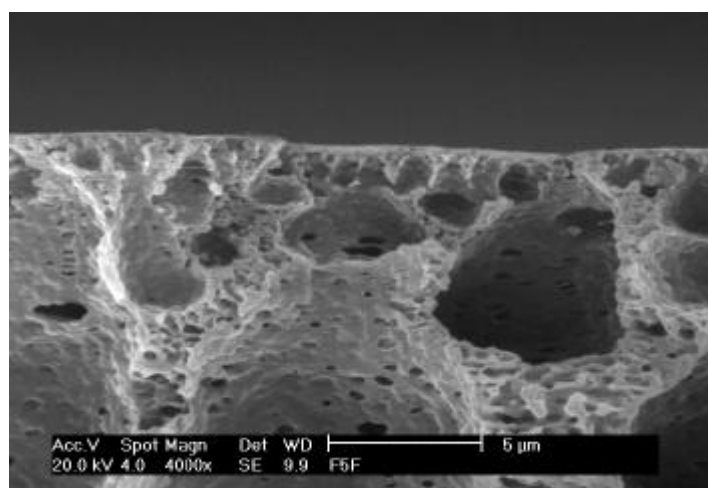


Figura 3.4 - Detalhe da Fratura - M5

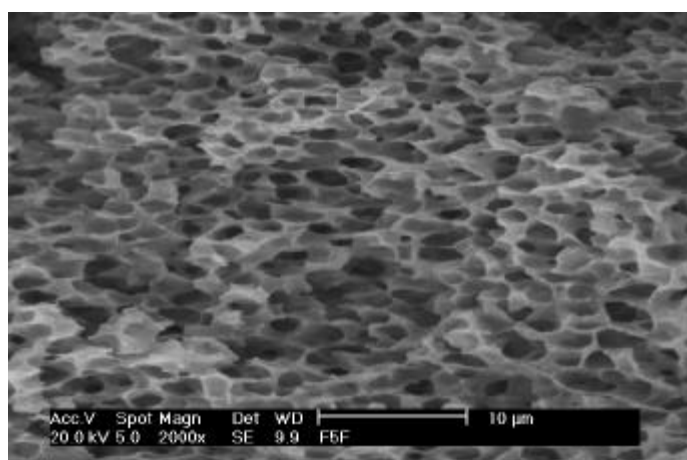


Figura 3.5 - Detalhe da Região Esponjosa - M5

3.2.3 - TESTES PRELIMINARES

Estes testes tiveram como objetivo determinar alguns parâmetros preliminares tais como: a membrana a ser utilizada, o pH ou uma faixa deste, polímero ou polímeros a serem usados, o tempo de contato destes polímeros com o efluente e suas concentrações.

Nestes ensaios utilizou-se a célula de filtração apresentada na Figura 3.6, com capacidade para 150 cm³ e confeccionada em aço inoxidável AISI 316. Esta célula permite, caso seja necessário, a coleta simultânea do permeado e concentrado para determinação do fluxo de permeado e determinação dos níveis de retenção.

Para todos os testes preliminares realizados, utilizou-se um volume de 100mL de efluente, sendo este volume adicionado num erleymeier de 250mL e sempre que fosse necessário agitação os erleymeiers eram colocados num shake numa rotação de 100 rpm em temperatura ambiente.

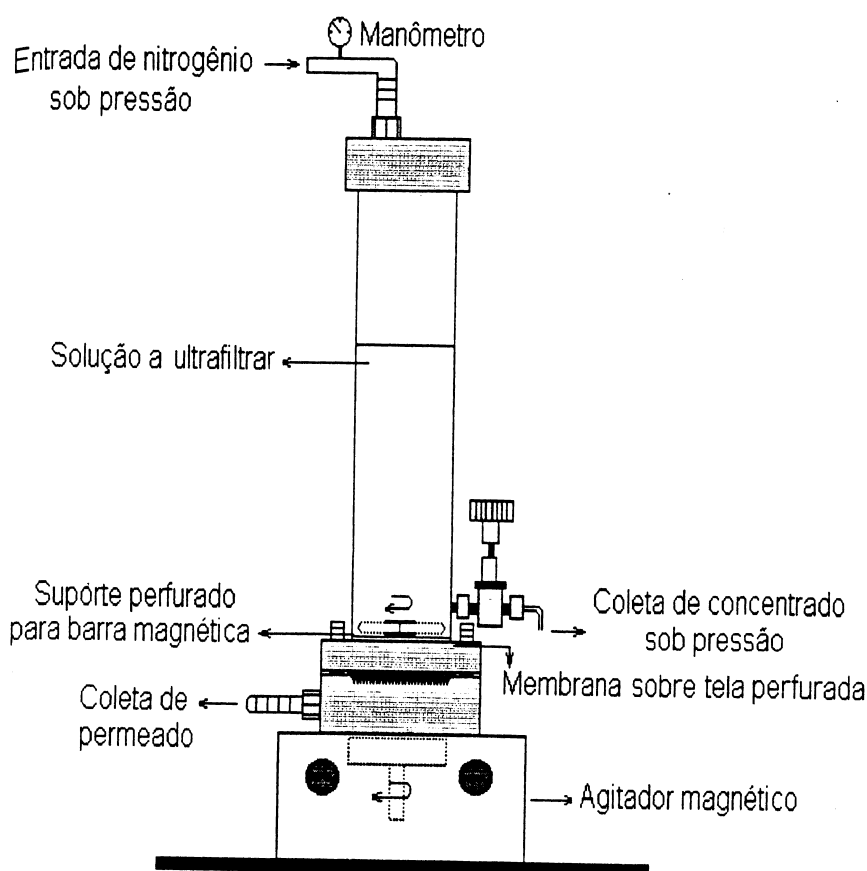


Figura 3.6 - Célula de ultrafiltração utilizada nos ensaios preliminares (PETRUS, 1997)

Devido a pouca literatura disponível sobre a utilização de polímeros como PVA (Álcool polivinílico), PEI (Polietilentoamina), PVP (Polivinilpirrolidona), PVP40 (Polivinilpirrolidona(40)) e PVPP (Polivinil Polipirrolidona) na remoção de metais a partir de efluentes do branqueamento, alguns parâmetros iniciais tiveram de ser arbitrados, para que o trabalho pudesse ser iniciado.

3.2.3.1 - ESCOLHA DA MEMBRANA A SER UTILIZADA

Para escolha da membrana a ser utilizada na seqüência do trabalho preparou-se um série de amostras do efluente, onde foram fixados todos outros parâmetros (pH, pressão, tipo de polímero, concentração do polímero e tempo de contato) variando-se apenas a membrana a ser utilizada (M4,M5, M6, M15,M19).

As composições das membranas utilizadas foram as seguintes:

- M4 - 18% de PVDF
- M5 - 20% de PVDF
- M6 - 20% de PVDF s/ LiCl
- M15 - 20% PVDF/2.0% de PMMA/1.0% de PVP
- M19 - 20% PVDF/0.05% de PVP

Após as corridas, eram coletas amostras do permeado e em seguida feitas as análises para determinação dos coeficientes de remoção de metais e DQO, os quais indicariam a membrana a ser selecionada.

O polímero utilizado nestes ensaios foi o PVA (Álcool Polivinílico) numa concentração de 1,5%, sendo adicionado ao efluente na relação de 10% em volume. A escolha do polímero, PVA para seleção da membrana a ser utilizada, foi apenas devido a sua disponibilidade imediata para utilização, pois outros polímeros que também foram testados não estavam disponíveis neste momento.

3.2.3.2 - ESCOLHA DO TIPO DE POLÍMERO

Nesta etapa, já de posse de outros tipos de polímeros, determinou-se quais os polímeros a serem empregados nas etapas seguintes do trabalho. Para avaliação e escolha do tipo de polímero ou polímeros a serem utilizados, trabalhou-se de maneira semelhante à etapa de seleção da membrana, com a diferença de que os parâmetros fixados nesta fase foram pH, pressão, concentração dos polímeros e tempo de contato, variando-se então apenas o tipo de polímero (PEI, PVA, PVP, PVP40, PVPP).

Como já citado acima, estas concentrações de polímeros tiveram de ser arbitradas, pois a falta de informações sobre o uso destes polímeros e em que concentrações dificultou esta etapa. Dentre os polímeros empregados neste tipo de processo, o mais divulgado atualmente é o PEI (Polietilenoamiano) mas, mesmo este é geralmente em soluções ou efluentes sintéticos.

Da mesma maneira como na etapa anterior, de seleção da membrana, após as corridas eram coletadas amostras do permeado e em seguida feitas as análises para determinação dos coeficientes de remoção de metais e DQO para que fosse então selecionado o polímero ou polímeros a serem utilizados.

3.2.3.3 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Após a seleção da membrana e dos polímeros a serem utilizados, partiu-se para a determinação do tempo de contato (entre os polímeros e o efluente). Através de experimentos onde eram fixados todos os parâmetros (pH, concentração dos polímeros, pressão e os demais já selecionados), variou-se apenas os tempos de contato (24 horas, 72 horas e 5 dias). Para isso, os polímeros em quantidades pré-determinadas eram adicionados ao efluente, e mantidos a temperatura ambiente com agitação constante pelo tempo que era desejado.

Seguindo o mesmo sistema das etapas anteriores, após as corridas eram coletadas amostras do permeado e em seguida feitas as análises para determinação dos coeficientes de remoção de metais e DQO, a partir destes resultados foi especificado o tempo de contato.

3.2.3.4 - INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Os ensaios realizados para escolha do pH foram realizados mediante a fixação dos parâmetros pressão e concentração dos polímeros, além dos demais parâmetros já determinados, e variando-se o pH das amostras do efluente (2, 3, 4, 5, 7, 9, 10).

Para variação do pH das amostras do efluente (já contendo os polímeros em suas concentrações estipuladas) adicionava-se ácido nítrico para tornar o pH mais ácido e hidróxido de sódio para torná-lo mais alcalino.

Através do mesmo procedimento utilizado nas etapas anteriores, após cada uma das corridas, eram coletas amostras do permeado e em seguida feitas as análises para determinação dos coeficientes de remoção de metais e DQO, a partir destes resultados foi determinado o pH a ser utilizado nos ensaios complementares.

3.2.3.5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS POLÍMEROS NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Esta seqüência de ensaios foi realizada paralelamente a determinação do pH (ou faixa de pH). Para isso, os polímeros à várias concentrações eram adicionados as amostras do efluente e deixados pelo tempo de contato já estipulado. Como já foi citado acima, devido a esta etapa ter sido realizada em paralelo com a de escolha do pH, quando era fixado o pH variava-se a concentração de polímeros e vice-versa.

Para estas corridas utilizou-se três concentrações diferentes para cada tipo de polímero (4, 8 e 12 μmol) na faixa de pH já citada anteriormente.

Repetindo-se o procedimento das etapas anteriores, após cada uma das corridas, eram coletas amostras do permeado e em seguida feitas as análises para determinação dos coeficientes de remoção de metais e DQO, através destes resultados selecionou-se a concentração de polímeros a ser utilizada na próxima fase.

3.2.4 - TESTES COMPLEMENTARES

De posse dos parâmetros definidos nos testes preliminares passou-se a fase de testes complementares, na qual foram avaliados outros parâmetros, como pressão, temperatura, velocidade tangencial.

Numa primeira etapa dos testes complementares foram realizados testes com água pura, efluente puro e soluções dos polímeros nas concentrações utilizadas nos testes anteriores. Esta primeira etapa dos testes complementares teve como objetivo determinar o grau da polarização da concentração e as resistências que compõe o “fouling”, e a influência destes sobre a queda do fluxo permeado com o tempo.

Para estes ensaios, utilizou-se o equipamento representado na Figura 3.7, construído em aço inoxidável AISI 316.

Este módulo posto em funcionamento através de uma bomba helicoidal de deslocamento positivo que era acionada por um motor com variador de velocidade. O controle conjunto deste variador de velocidade com a válvula micrométrica permitia trabalhar-se com velocidades tangenciais distintas a pressão constante e pressões diferentes a velocidade constante.

O equipamento ainda dispunha de um banho termostatizado com circulação de água através de uma camisa no tanque de alimentação, este banho permitiu trabalhar-se com temperaturas de processo variáveis, fixando-as no nível desejado. A célula de ultrafiltração utilizada neste equipamento foi confeccionada em acrílico. Os detalhes desta célula são mostrados na Figura 3.8.

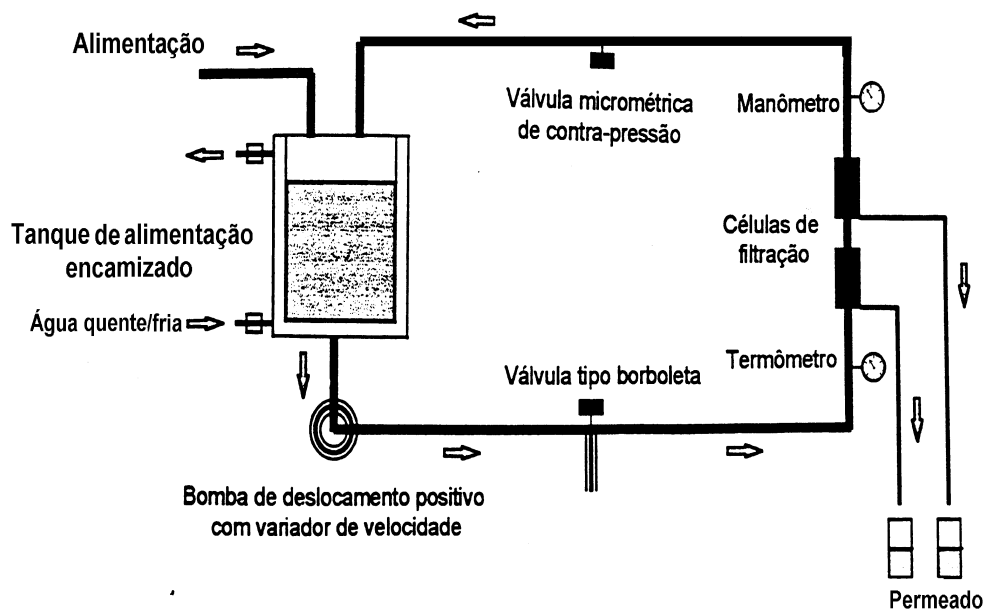


Figura 3.7 - Esquema do equipamento piloto de ultrafiltração utilizado nos ensaios complementares (PETRUS,1997)

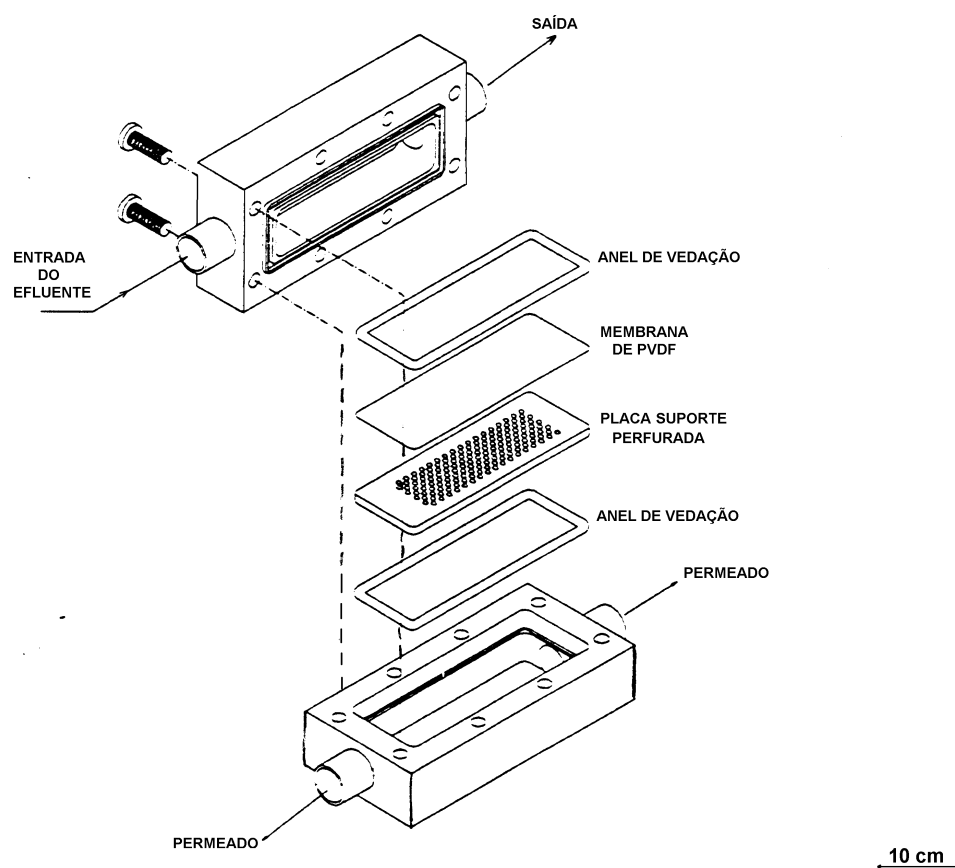


Figura 3.8 - Vista em explosão detalhando a célula de ultrafiltração (PETRUS,1997)

Em todas as corridas realizadas no equipamento piloto, foram utilizadas duas células idênticas de filtração, simultaneamente, e dispostas em série, com membranas de um mesmo lote. A disposição destas células esta representada na Figura 3.9.

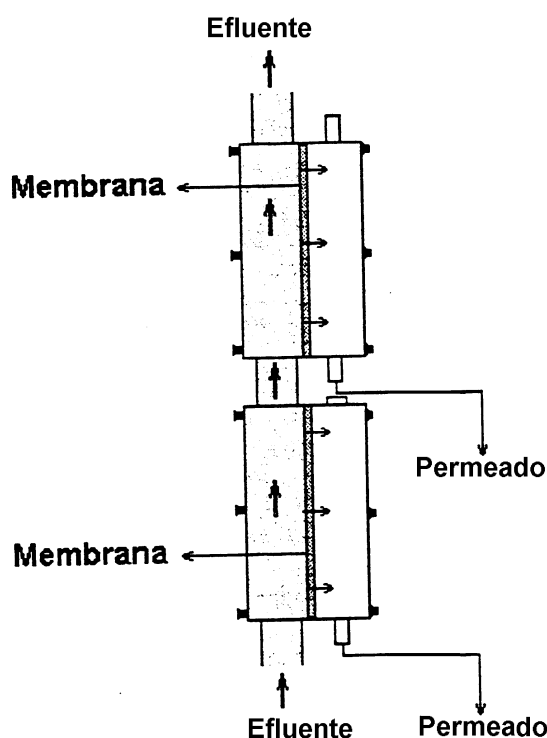


Figura 3.9 - Disposição das células de ultrafiltração no equipamento piloto (PETRUS,1997)

3.2.4.1 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO X VELOCIDADE X TEMPERATURA

Nestes ensaios utilizou-se o equipamento piloto variando-se a pressão em 1, 2, e 3 bar e a velocidade tangencial em 0,5 e 0,8 m/s, todas estas variações efetuadas à diferentes temperaturas.

Paralelamente a determinação da influência da pressão e da velocidade, foi investigada a importância da temperatura (principalmente em termos de fluxo permeado) utilizando-se uma variação de temperatura de 20, 35 e 50° C.

As amostras do permeado de cada célula eram coletadas e pesadas, separadamente, em balança analítica eletrônica, com precisão de 0,001g, para determinação do fluxo permeado médio e para posterior realização das análises. Desta maneira, foram obtidos dados de permeação com maior confiabilidade, já que as condições de temperatura, pressão e velocidade tangencial eram praticamente as

mesmas em cada célula. A partir dos resultados das amostras que foram coletadas durante cada corrida, pode-se determinar a influência destes dois parâmetros na remoção dos metais complexados, cor, turbidez, DQO e fluxo permeado.

3.2.5 - MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE E ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO

As metodologias analíticas utilizadas neste trabalho encontram-se no Anexo 1.

❖ Demanda Química de Oxigênio

A DQO foi determinada de acordo com o micro-método, segundo metodologia descrita por TAVARES (1992).

❖ Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis

Foram determinados segundo metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989) - 17ª Edição.

❖ Sulfetos

Foram determinados pelo método iodométrico, segundo metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989) - 17ª Edição.

❖ pH

Foi utilizado um potenciômetro.

❖ Cor e Turbidez

Para as análises de cor e turbidez foi utilizado um espectrofotômetro UV/visível de varredura digital.

❖ Determinação de metais

Para determinação dos metais foi utilizada a espectrofotometria de absorção atômica.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do tratamento do efluente da 2ª etapa de quelação do branqueamento TCF, através do processo de ultrafiltração com ajuda de complexantes. Este capítulo está dividido basicamente em duas partes, conforme a seqüência de metodologia mostrada no capítulo anterior: a primeira parte consta da apresentação dos resultados dos testes preliminares e a segunda apresenta os resultados dos testes complementares.

Entretanto, primeiramente será apresentada uma caracterização físico-química do efluente utilizado.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores obtidos na caracterização físico-química do efluente da 2ª etapa de quelação do branqueamento TCF utilizado neste trabalho. Deve-se salientar que estes valores podem variar consideravelmente devido as mudanças inerentes ao processo industrial.

Tabela 4.1 - Características Físico-químicas do Efluente da 2ª Etapa de Quelação do Branqueamento TCF Utilizado neste Trabalho*.

CARACTERÍSTICAS	CONCENTRAÇÕES
DQO	1400
Sólidos Suspensos Totais	420
Sólidos Suspensos Voláteis	356
Sólidos Suspensos Fixos	64
Cálcio	65
Magnésio	1,620
Manganês	1,545
Fe	1,200
pH	4,7
Cu	0,011
Turbidez	0,5
Sulfetos	13,18

* Todos os valores estão em mg/L, exceto pH.

4.2 - TESTES PRELIMINARES

Para escolha da membrana e dos polímeros que seriam utilizados ao longo deste trabalho foi necessário arbitrar alguns parâmetros que mais tarde seriam investigados, como o tipo de polímero e sua concentração, pH, pressão e tempo de contato.

Devido a pouca informação disponível na literatura sobre a utilização do PVA como agente complexante desenvolveu-se uma série de experimentos para que pudessem ser obtidos dados específicos sobre a performance deste polímero. Por esta razão a discussão dos resultados obtidos utilizando PVA fica limitada basicamente à comparação com os resultados obtidos com PEI, uma vez que este é um dos polímeros mais utilizados em trabalhos de complexação ultrafiltração.

4.2.1 - ESCOLHA DA MEMBRANA E DOS POLÍMEROS A SEREM UTILIZADOS

Nesta primeira etapa, para determinação da membrana a ser utilizada, investigaram-se 5 tipos de membrana (M4, M5, M6, M15 e M19) e quatro tipos de polímeros (PVP, PVP40, PVPP, PVA). Deve-se salientar que, a opção pelo uso destas membranas e polímeros foi apenas devido à disponibilidade destes quando do início do trabalho. O polímero PEI utilizado mais adiante neste estudo ainda não estava disponível. Após duas horas de operação foi coletada uma amostra do filtrado para determinação da remoção de metais e DQO.

Os resultados dos testes para determinação da membrana a ser utilizada estão dispostos na Tabela 4.2 que traz o percentual de remoção de metais e DQO para cada membrana testada. As condições sob as quais estes testes foram realizados são:

100 mL efluente

+ 10 % em volume de uma solução de PVA à 1.5%

pH = 2

P = 3 bar

Tempo de contato 2 dias (entre polímero e efluente)

Tabela 4.2 - Percentual de Remoção de Metais e DQO para cada Membrana Testada.

Membrana	Ferro	Magnésio	Cálcio	DQO
M4	40%	34%	31%	43%
M5	43%	33%	36%	45%
M6	36%	32%	31%	40%
M15	31%	27%	30%	33%
M19	30%	29%	27%	36%

Os resultados dos ensaios em que foram variados os tipos de polímeros estão apresentados na Tabela 4.3, que traz o percentual de remoção de metais e DQO obtidos com cada polímero testado. As condições sob as quais estes testes foram realizados são:

100 mL efluente

Membrana M5

pH = 2

P = 3 bar

Tempo de contato de 2 dias entre polímero e efluente

Tabela 4.3 - Percentual de Remoção de Metais e DQO para cada Polímero Testado.

Polímero	Ferro	Magnésio	Cálcio	DQO
PVP	35%	24%	31%	39%
PVA	46%	35%	29%	46%
PVPP	36%	27%	32%	36%
PVP40	29%	30%	27%	36%

Como pode ser verificado através da análise das Tabelas 4.2 e 4.3, os melhores resultados foram encontrados quando trabalhou-se com a membrana M5 e o polímero PVA. Deve-se apenas salientar que, as demais membranas e polímeros testados foram

descartados apenas sob estas condições de operação (acima referidas), podendo existir outras condições experimentais em que estes polímeros e membranas possam ser testados e por fim utilizados.

Deve ser realçado que, dos metais analisados, o Fe (assim como o Mn, que nesta etapa ainda não podia ser analisado por problemas técnicos) é o de maior importância, pois este é um catalisador da decomposição dos agentes de branqueamento peróxido de hidrogênio e/ou ozônio o que contribui para a queda na eficiência do processo de branqueamento TCF.

4.2.2 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Para verificar a influência do tempo de contato entre o polímero e o efluente, na eficiência de remoção de metais e DQO, trabalhou-se com três tempos de contato distintos, 24 horas, 72 horas e 5 dias.

A Figura 4.1 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, pH= 3, [PVAI]= 8 μ mol, P=3 bar.

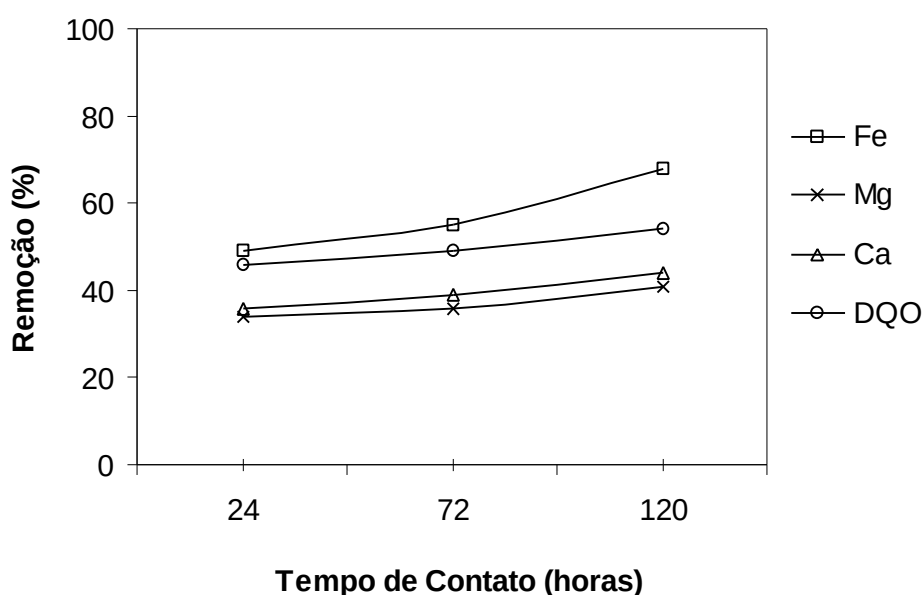


Figura 4.1 - Influência do tempo de contato na remoção de metais e DQO – sistema PVA

Através dos dados apresentados na Figura 4.1 pode-se verificar uma influência significativa na remoção de metais quando há variação do tempo de contato do polímero com o efluente. Porém, esta influência torna-se desprezível quando utilizaram-se tempos menores que 72 horas, ou seja, os valores de remoção de metais para tempos de contato de 24 e 72 horas não apresentaram diferenças consideráveis.

Elevando-se o tempo de contato (de 24 horas → 120 horas) nota-se uma variação importante nos valores de remoção de metais, principalmente com relação ao Fe (de 49%→68%), o que pode indicar que um melhor nível de complexação, do polímero com os metais quelados presentes no efluente, deve ocorrer quando utilizaram-se elevados tempos de contato, (acima de 72 horas).

O aumento nas remoções de Ca (de 36%→41%) e de Mg (de 34%→ 44%) devido à elevação do tempo de contato (de 24 horas → 120 horas) pode estar relacionado com alguma possível interação do polímero com estes metais, e que esta interação só ocorre após longos períodos de contato entre eles.

Outra hipótese estaria relacionada ao efeito que polarização da concentração promove, aumentando a resistência a passagem do fluxo permeado através da membrana, (o que constitui um dos grandes problemas dos processos de separação por membranas em geral), causando um aumento na concentração de polímero próximo a superfície da membrana que poderá ter como consequência, um acréscimo da resistência à passagem de partículas através da membrana, inclusive os metais quelados presentes.

Além disso, a DQO também sofreu influência positiva na sua remoção devido ao aumento do tempo de contato, ou seja ocorreu uma remoção mais acentuada quando utilizaram-se tempos de contato mais elevados. Esta influência positiva pode estar relacionada com o aumento na remoção de partículas que conferem DQO ao efluente e que após tempos de contato longos (120 horas) estas partículas conseguem ser removidas. Uma variação de 46%→54% na remoção de DQO foi alcançada quando variou-se o tempo de contato de 24 horas→120 horas.

No caso específico do PVA, após cada ultrafiltração verifica-se a formação de uma camada gel, constituída do próprio polímero, que deve ser entendida como uma nova barreira ao fluxo permeado através da membrana. Esta espécie de “segunda membrana” pode estar adsorvida sobre a superfície da membrana e/ou penetrar nos poros provocando um bloqueio parcial ou total destes.

A Figura 4.2 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, pH= 4, [PEI]= 8 μ mol, P=3 bar.

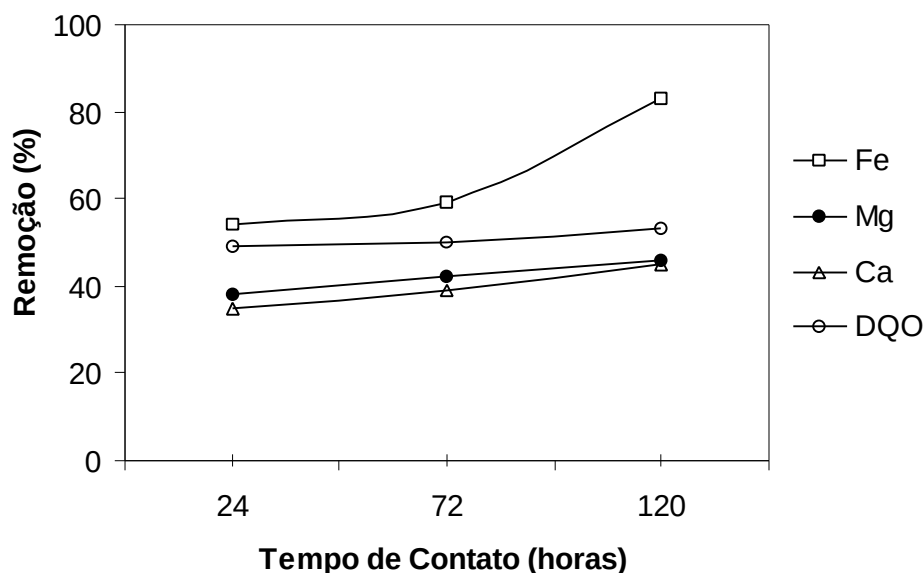


Figura 4.2 - Influência do tempo de contato na remoção de metais e DQO - sistema PEI

Pode-se notar na Figura 4.2, da mesma forma que na Figura 4.1, que a remoção dos metais sofre uma influência positiva com o aumento do tempo de contato, ou seja, ocorre um aumento da remoção de metais a medida que eleva-se o tempo de contato. Para tempos menores que 72 horas o acréscimo na remoção de metais é pouco sentido, a influência torna-se mais visível quando trabalha-se com tempos de contato acima de 72 horas.

Variações de remoção na faixa de 54% → 83% para o Fe e de 50% → 53% para DQO foram alcançados quando variou-se o tempo de contato de 24 horas → 120 horas. Portanto, observa-se uma melhor performance de remoção de metais e DQO utilizando-se tempos de contato mais elevados, (acima de 72 horas).

Embora os melhores resultados tenham sido obtidos com tempos de contato de 120 horas, optou-se pela utilização de um tempo de contato menor, 24 horas, tanto para o PEI como para o PVA. Esta opção buscou uma aproximação maior de um sistema operando industrialmente, pois a utilização de tempos de contato elevados, por exemplo 120 horas, torna-se inviável para qualquer indústria principalmente a de celulose e papel

que possui um elevado consumo de água e consequentemente uma elevada descarga de efluente.

Este parâmetro não é muito abordado na literatura, sendo que um dos poucos artigos que expressa claramente o tempo de contato utilizado é o descrito por JUANG & CHEN, 1997, que utilizaram em seu trabalho tempos de contato de 5 dias. O polímero utilizado foi o PEI. Apesar de ser mencionado o tempo de contato utilizado, os autores não fazem qualquer comentário ou discussão sobre o motivo que os levaram à escolher este tempo específico de 5 dias, entre o polímero e as soluções de EDTA-Cu e NTA-Cu que foram ultrafiltradas.

4.2.3 - INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Para avaliar a influência do pH de operação sobre a performance dos polímeros (PEI e PVA) com relação a remoção de metais e DQO, trabalhou-se com 7 valores distintos de pH. Entende-se como pH de operação o valor de pH do efluente, ajustado antes da adição dos polímeros, para que estes ficassem em contato com o efluente no tempo de contato necessário.

Deve ser salientado que nesta etapa o tempo de contato estava sendo determinado simultaneamente. Os parâmetros já fixados eram, a membrana (M5) e os polímeros (PEI e PVA). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Na Figura 4.3 estão apresentados os dados utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 120 horas, $P = 3$ bar e $[PVA] = 8 \mu\text{mol}$.

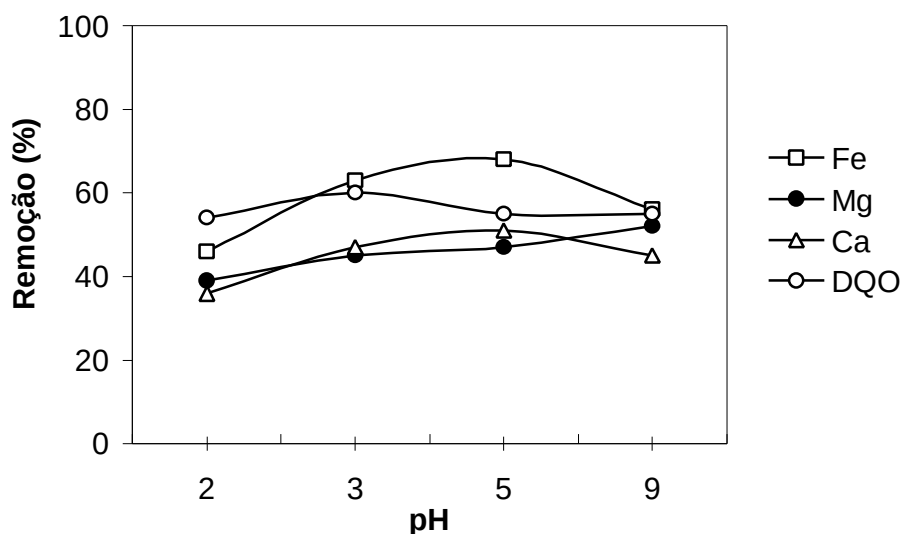


Figura 4.3 - Influência do pH de operação sobre a performance de remoção de metais e DQO utilizando PVA

O pH é um dos parâmetros de maior importância quando utilizam-se processos de complexação/ultrafiltração. A discussão sobre a sua influência na performance dos polímeros quanto a remoção de metais e DQO torna-se complicada a medida que, para o caso do PVA por exemplo, os dados na literatura são muito restritos impossibilitando conclusões mais precisas sobre os resultados obtidos.

Esta falta de dados disponíveis na literatura, principalmente no que diz respeito a utilização do PVA para remoção de metais em processos de complexação/ultrafiltração, fez com que se tornasse necessária uma faixa de variação de pH a mais ampla possível, para que desta maneira, pudesse ser avaliado e construído um perfil de variação da remoção de metais como função do pH. Assim pode-se analisar nesta faixa de pH (que variou de 2-9) a influência deste, na remoção de metais e DQO, quando utilizou-se o polímero PVA.

Como pode ser verificado na Figura 4.3, uma remoção de 68% de Fe foi alcançada quando trabalhou-se com pH em torno de 5, o que indica que este seria o melhor pH para a complexação dos metais quelados (no caso específico o Fe), trabalhando-se com o polímero PVA nas condições de operação estabelecidas anteriormente (membrana M5, tempo de contato 120 horas, $P = 3$ bar, $[PVA] = 8 \mu\text{mol}$).

Com relação a influência do pH na remoção dos metais Ca e Mg nada pode ser concluído com certeza, devido à grande variação que os valores de remoção destes metais sofreram ao longo da faixa de variação do pH estudada.

Devido ao valor determinado ótimo (pH=5) estar próximo de 4,7 (valor de pH do efluente quando é coletado no processo), optou-se por trabalhar no pH do próprio efluente, o que eliminaria uma etapa de ajuste de pH em um processo de tratamento industrial. Esta opção visou novamente uma simplificação do processo, tornando-o mais rápido, gastando menos reagente e com uma etapa a menos no seu funcionamento.

A Figura 4.4 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, P= 3 bar, [PVA]= 8 μ mol.

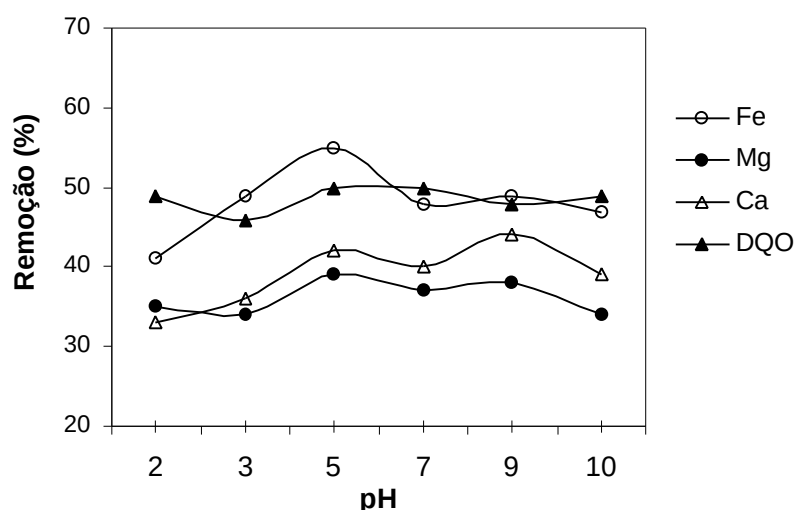


Figura 4.4 - Influência do pH sobre a remoção dos metais e DQO – sistema PVA

Na Figura 4.4 pode-se notar que a faixa de pH entre 4-5 continua sendo a melhor faixa de remoção dos metais (apesar de ocorrer uma leve tendência à melhor remoção de Ca no pH em torno de 9) mesmo quando diminui-se o tempo de contato, 120 horas→24 horas. Contudo a diminuição do tempo de contato, acarretou numa queda da remoção de metais no geral, o que já era esperado, principalmente com relação a remoção de Fe que apresentou uma variação significativa com o aumento do tempo de contato (ver Figura 4.1).

Comparando-se com os valores de remoção entre os dados representados nas Figura 4.3 e 4.4, na qual a diferença está apenas no tempo de contato, têm-se uma queda na remoção de 68% → 55% com relação ao Fe, quando o tempo de contato foi

reduzido de 120 horas → 24 horas. Esta queda confirma a dependência do nível de remoção de metais com o tempo de contato, principalmente com relação aos metais que dependem diretamente da reação de complexação, no caso específico o Fe.

A Figura 4.5 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 120 horas, $P = 3$ bar, $[PEI] = 8 \mu\text{mol}$.

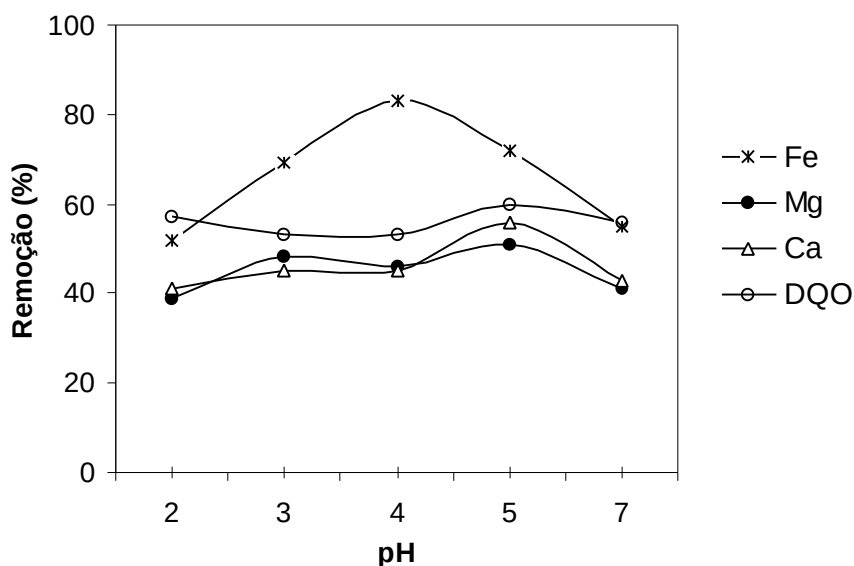


Figura 4.5 - Influência do pH de operação sobre a performance de remoção de metais e DQO - sistema PEI

A Figura 4.5 mostra que o pH influencia de forma significativa a remoção de metais e DQO, o que já era esperado devido ao processo possuir uma etapa de complexação dos metais quelados pelo agente complexante (no caso o polímero PEI).

Pode-se observar ainda a existência de uma faixa de pH entre 4-5, na qual foi alcançada a melhor remoção de metais, destacando-se salientada uma remoção de 83% de Fe. Esta mesma faixa de pH foi encontrada, como ótima, por JUANG & CHEN (1997) utilizando o polímero PEI para retenção de quelados de Cu (EDTA-Cu e NTA-Cu) em soluções.

A queda significativa na remoção de Fe para valores de $\text{pH} < 3$ pode ser atribuída à quebra dos complexos PEI com este metal, como foi demonstrado para complexos de Cu(II) nestes pHs (ZEZIN et al., 1997 *apud* JUANG & CHEN, 1996).

Deve ficar claro que a afinidade do agente complexante pode variar dependendo tanto do metal a ser complexado como do agente quelante ao qual este metal está ligado

(ex.: NTA, EDTA, DTPA,...). Esta variação na afinidade do agente complexante, pode trazer como consequência uma mudança na faixa ótima de pH, mesmo trabalhando-se com um mesmo polímero, basta que haja uma mudança do metal a ser complexado ou do agente quelante ao qual este metal estiver ligado.

Paralelamente, verifica-se que o nível de remoção de DQO variou ao longo da faixa de pH estudada. Como esta variação aparentemente não obedece um padrão, torna-se difícil uma conclusão precisa da forma como a remoção de DQO é afetada pela variação do pH, tanto no sistema que utilizou o polímero PEI como no sistema com polímero PVA.

A Figura 4.5 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $P = 3$ bar, $[PEI] = 8 \mu\text{mol}$.

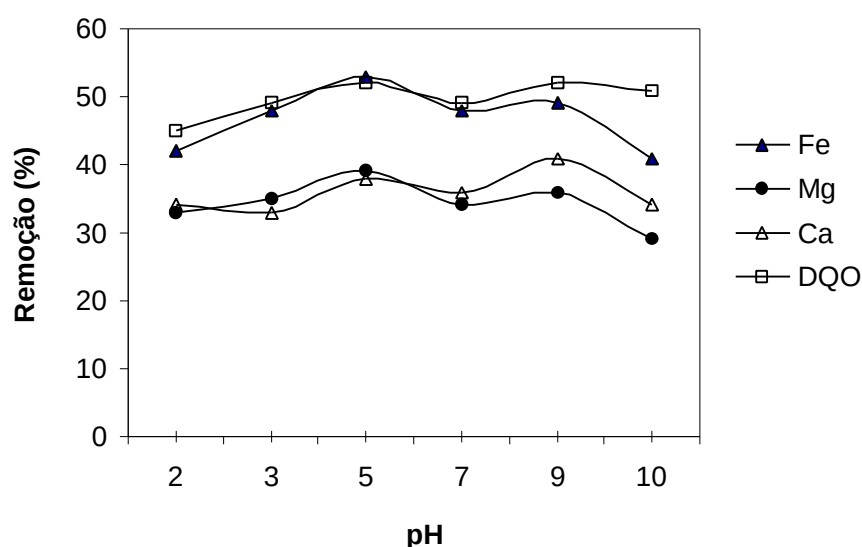


Figura 4.6 - Influência do pH na remoção de metais e DQO – sistema PEI

Através da Figura 4.6 verifica-se que a influência do pH na variação de remoção de metais é menor quando utiliza-se tempo de contato 24 horas, ou seja, a faixa de pH mais apropriada não fica tão nítida se comparada a faixa obtida com tempo de contato de 120 horas. Contudo, pode-se admitir que a melhor faixa de pH continua sendo entre 4-6, principalmente tomando-se como base a remoção de Fe, remoção esta que atingiu seu valor máximo (53%) no pH=5.

Comparando-se com os valores de remoção representados nas Figura 4.5 e 4.6, na qual a diferença entre estes reside apenas no tempo de contato, têm-se uma queda

na remoção de 83% → 53% com relação ao Fe, quando o tempo de contato foi reduzido de 120 horas → 24 horas. Esta queda na remoção de Fe devido à redução do tempo de contato, vêm a fortalecer a importante relação que existe entre o grau de remoção dos metais complexados com o nível de complexação alcançado, que está fortemente ligado ao tempo de contato, ou seja, elevando-se o tempo de contato entre o polímero e os metais quelados, presentes no efluente, aumenta-se o nível de complexação que por sua vez conduz à um aumento da remoção dos metais.

4.2.4 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS POLÍMEROS NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

Para determinação da concentração de polímero a ser utilizada e sua influência sobre a performance dos polímeros (PEI e PVA), trabalhou-se com 3 valores distintos de concentração (4, 8 e 12 μmol). Deve ser salientado que nesta etapa, para cada valor de concentração foram utilizados três valores de pH, dentro da faixa ótima já determinada. Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.7 e 4.8.

A Figura 4.7 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, P= 3 bar, pH= 5.

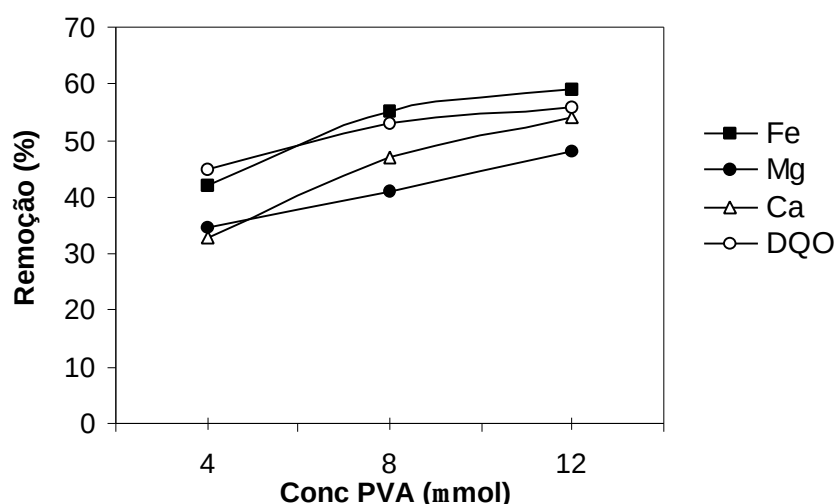


Figura 4.7 - Influência da concentração de PVA sobre a remoção de metais e DQO

Na Figura 4.7 pode-se verificar que o aumento na concentração de PVA, de 4 μmol → 12 μmol , conduziu a um aumento significativo na remoção de metais. Este

aumento pode ter sido causado pelo aumento de partículas de PVA em contato com os metais quelados presentes no efluente, o que conduz à uma elevação do grau de complexação e tem como efeito direto o aumento da remoção de metais.

Por outro lado, o aumento da concentração de polímero pode ocasionar um aumento da resistência relacionada a polarização da concentração, que por sua vez, pode colaborar com o aumento da remoção de metais. Assim como a polarização da concentração, as resistências que compõem o “fouling” também podem sofrer uma elevação devido ao aumento da concentração de polímero, principalmente a resistência relacionada com a camada gel, que é formada quando utiliza-se o polímero PVA. Esta espécie de “segunda membrana” que é formada pode estar adsorvida sobre a superfície e/ou penetrar nos poros da membrana original provocando um bloqueio parcial ou total destes, o que pode ter como consequência o aumento da remoção dos metais.

NUORTILA-JOKINEN & NYSTRÖM (1996) obtiveram melhores reduções de DQO (Demanda Química de Oxigênio), COT (Carbono Orgânico Total), açúcar e traços aniônicos, quando utilizaram condições de pH ácido e membranas abaixo de 150kDa. Os autores atribuíram como causas mais prováveis, a este resultado, o aumento da camada de polarização da concentração formada sobre a superfície da membrana e o aumento do “fouling” neste pH.

Paralelamente a este possível aumento da remoção de metais devido a formação desta camada gel, está uma queda brusca no fluxo permeado através da membrana, dependendo da necessidade ao qual este processo visar atender, deve-se buscar a minimização deste efeito.

Com relação a remoção de DQO ocorreu um aumento razoável da remoção devido ao aumento na concentração de PVA, passando de 45%→57% o que também deve estar associado ao fenômeno do aumento da formação da camada gel e consequentemente um aumento da remoção de partículas menores que possam contribuir com a concentração de DQO.

A Figura 4.8 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, P= 3 bar, pH= 4,6.

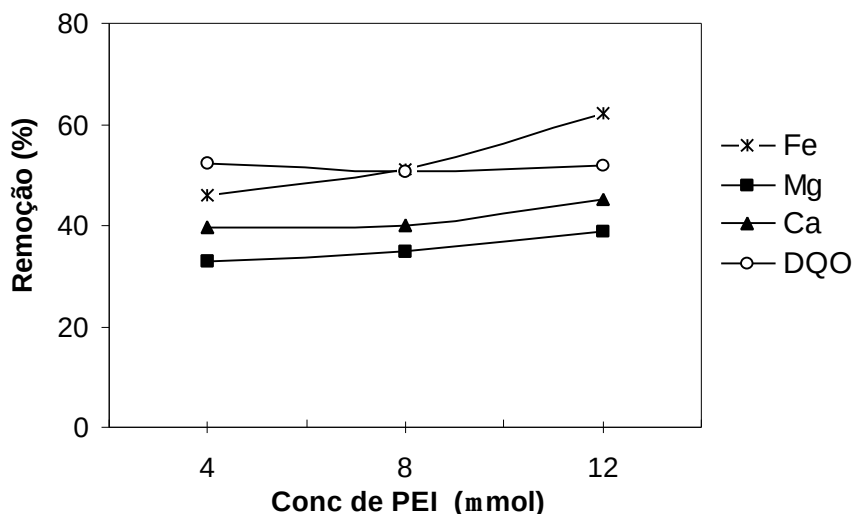


Figura 4.8 - Influência da concentração de PEI na remoção de metais e DQO

A Figura 4.8 mostra que o aumento na concentração de PEI, de 4 μmol $\rightarrow$ 12 μmol , acarretou num pequeno aumento da remoção dos metais. O fato do aumento na remoção de metais ter sido pequeno, pode indicar que a concentração de 12 μmol é a máxima concentração de PEI que pode ser adicionado ao efluente e ainda assim provocar um aumento na remoção dos metais. Logo, qualquer valor acima deste indica um desperdício de material que não exercerá sua principal função de complexação.

Já a remoção de DQO não foi afetada pelo aumento na concentração de PEI, mantendo uma remoção média de aproximadamente 51%. Isto pode indicar que o aumento da concentração de PEI não levou a um aumento significativo das resistência da membrana, (a formação de uma segunda membrana) o que poderia explicar a manutenção do nível de remoção de DQO.

4.3 - TESTES COMPLEMENTARES

4.3.1 - DETERMINAÇÃO DO “FOULING” E DA POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

O parâmetro fluxo permeado é de vital importância nos processos de separação por membranas, pois ele pode determinar se a implementação de um determinado processo é ou não economicamente viável, principalmente no caso de indústrias que trabalham com processos contínuos e com altas vazões de operação.

A Figura 4.9 mostra o fluxo permeado com o tempo utilizando-se água pura a 3 diferentes temperaturas (20, 35 e 50°C), membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=3 bar e v=0,8 m/s.

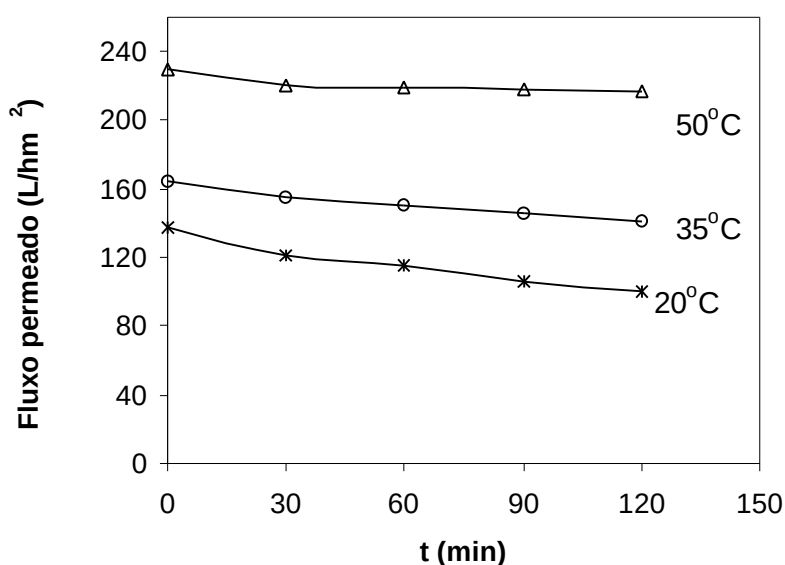


Figura 4.9 - Fluxo permeado versus tempo para água pura a diferentes temperaturas

Como pode ser visualizado na da Figura 4.9, que o aumento da temperatura induziu a um aumento significativo do fluxo permeado da água, sendo os valores médios dos fluxos permeados 116 , 151 e 220 L/h.m² para as temperaturas de 20°C, 35°C e 50°C, respectivamente.

A Figura 4.10 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se água pura, efluente puro e soluções de PEI e PVA (ambas na concentração de $12\mu\text{mol}$), sob as seguintes condições de operação: membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $T=50^{\circ}\text{C}$ e $v=0,8\text{ m/s}$.

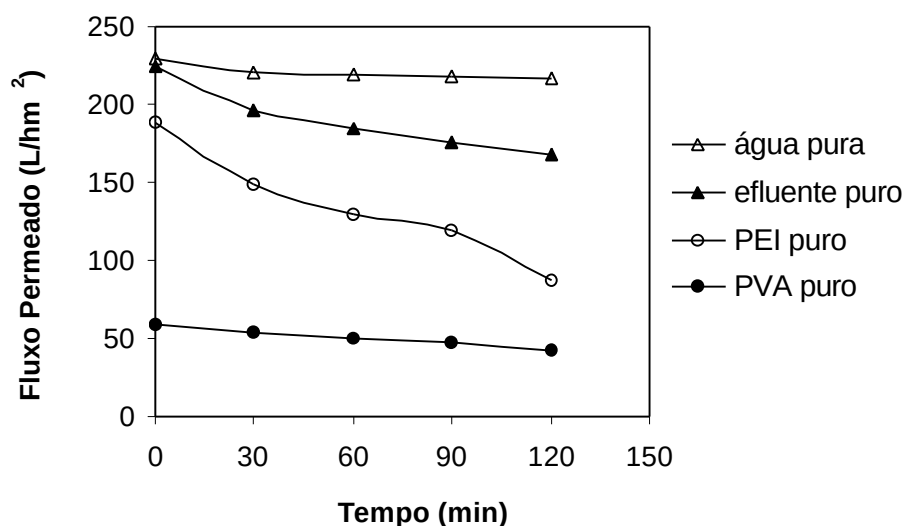


Figura 4.10 - Fluxo de permeado versus tempo – sistemas puros

Por meio da Figura 4.10 pode-se obter o perfil das quedas do fluxo permeado para os quatro sistemas, água pura, efluente puro, solução de PEI e solução de PVA. Assim pode-se avaliar a resistência da membrana ao fluxo permeado para cada sistema atuando isoladamente.

Foram alcançados valores de fluxo permeado médio da ordem de 220 L/h.m^2 para água pura, 189 L/h.m^2 para efluente puro, 102 L/h.m^2 para solução de PEI e de 41 L/h.m^2 para solução de PVA. Estes valores mostram a existência de uma queda razoável no fluxo do efluente se comparado com o fluxo da água pura.

Pode-se verificar também que ocorre uma diferença significativa na queda do fluxo permeado médio entre os polímeros PEI e PVA (aproximadamente 50%). Como as soluções dos polímeros foram testadas nas mesmas concentrações as quais serão adicionadas ao efluente, pode-se prever uma queda acentuada no fluxo permeado deste, quando forem adicionados os polímeros.

A Figura 4.11 mostra a influência da adição dos polímeros sobre o fluxo permeado do efluente, ambos polímeros foram adicionados na concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3\text{ bar}$, $v=0,8\text{ m/s}$ e $T=50^\circ\text{C}$.

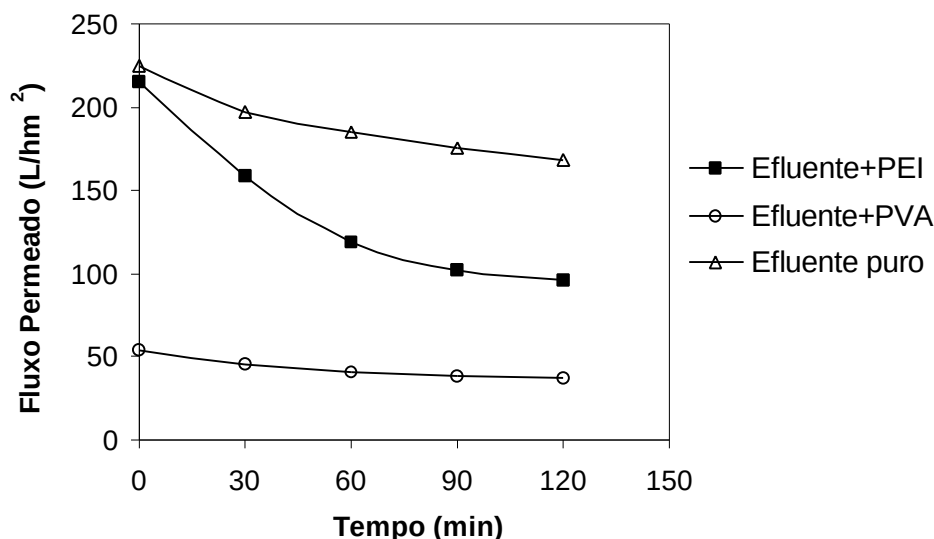


Figura 4.11 - Influência da adição dos polímeros no fluxo permeado do efluente

Por meio da Figura 4.11 pode-se avaliar a influência da adição dos polímeros sobre a queda do fluxo permeado do efluente. Assim pode-se visualizar e estimar o ganho de resistência ao fluxo permeado causado pelo polímero em contato com o efluente, ou seja, quanto cada polímero contribuiu para o aumento da resistência ao fluxo permeado do efluente.

Os dados apresentados na Figura 4.11 confirmam queda acentuada no fluxo permeado do efluente, devido a adição dos polímeros, queda esta que é mais crítica com relação ao polímero PVA. Os valores de queda do fluxo permeado do efluente foram de $189\text{ L/h.m}^2 \rightarrow 138\text{ L/h.m}^2$ quando adicionou-se PEI e uma queda do fluxo de $189\text{ L/h.m}^2 \rightarrow 43\text{ L/h.m}^2$ adicionando-se o polímero PVA ao efluente.

A Figura 4.12 apresenta os resultados do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PEI numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $T=50^\circ\text{C}$ e $v=0,8\text{ m/s}$. Este sistema foi mantido operando durante 6 horas continuamente.

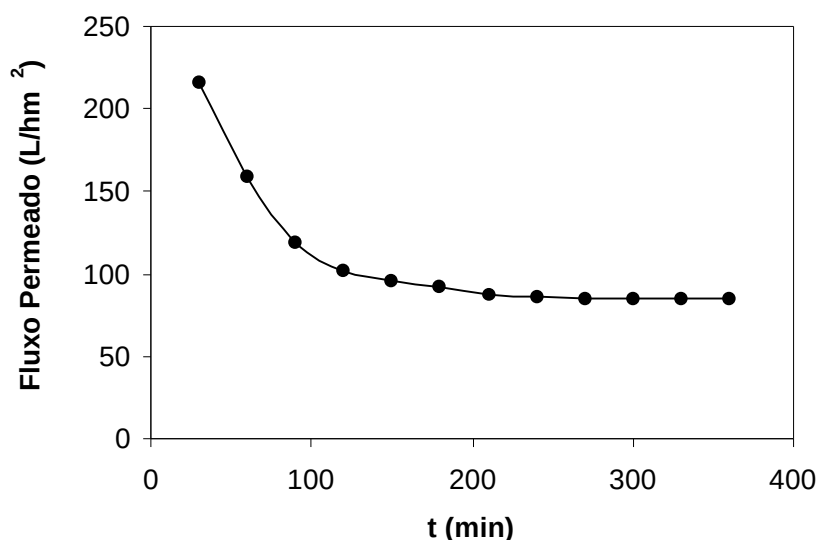


Figura 4.12 - Fluxo permeado versus tempo p/ sistema PEI operando durante 6 horas

Como pode ser observado na Figura 4.12, a queda do fluxo permeado com o tempo é mais crítica durante as primeiras duas horas de operação. Após este tempo, o sistema começa a atingir seu ponto de estabilidade, ou seja, a queda no fluxo permeado encontra seu ponto de equilíbrio, que neste caso foi aproximadamente 85L/h.m² e com um fluxo permeado médio de 108 L/h.m².

Como a queda do fluxo permeado ocorre ao longo das duas primeiras horas de operação, pode-se concluir que os fenômenos responsáveis pelo aumento da resistência ao fluxo permeado através da membrana, polarização da concentração e “fouling”, atuam ao longo deste período de operação, o que explicaria a forte queda do fluxo permeado durante esta faixa inicial de duas horas de funcionamento do módulo.

A Figura 4.13 apresenta os resultados da queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PVA numa concentração de 12μmol, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, T=50°C, v=0,8 m/s. Este sistema foi mantido operando durante 6 horas continuamente.

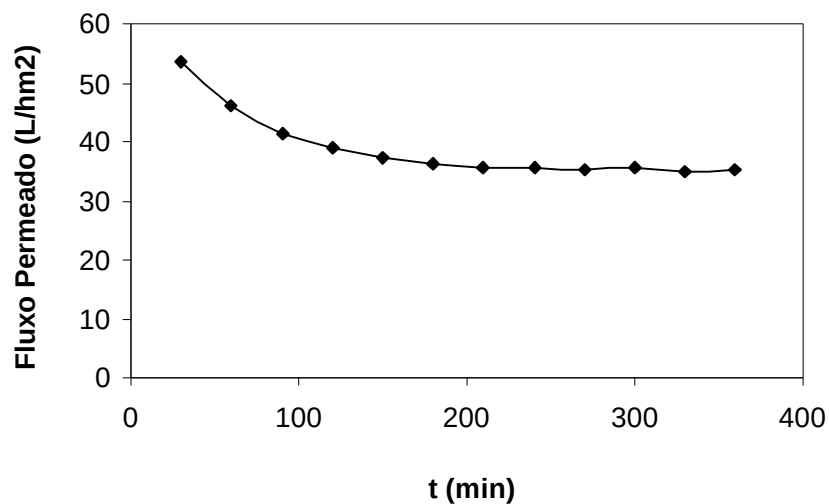


Figura 4.13 - Fluxo permeado versus tempo p/ sistema PVA operando durante 6 horas

Como pode ser observado através da Figura 4.13, a queda do fluxo permeado com o tempo para o sistema PVA não possui uma etapa mais crítica durante as primeiras horas de operação, como no caso do sistema PEI. Contudo, o fluxo permeado inicial é baixo, o que demonstra que o efeito das resistências ao fluxo, polarização da concentração e “fouling” agem mais intensamente durante os primeiros instantes de operação. Isto explicaria porque o fluxo permeado inicial do sistema PVA é menor do que o fluxo do sistema PEI.

Esta operação contínua durante 6 horas com os dois sistemas (PEI e PVA), teve como objetivo principal, prever o possível comportamento do processo de complexação/ultrafiltração com respeito a uma operação de maior porte que necessitasse de um tempo de funcionamento mais elevado. Através deste procedimento de 6 horas pode-se estimar, ainda que de forma modesta, como seria a eficiência da operação de complexação/ultrafiltração caso esta fosse aplicada a um processo em nível industrial. Esta estimativa seria, basicamente, função da remoção e do fluxo permeado médio obtido após este determinado tempo de operação.

4.3.2 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO SOBRE O FLUXO PERMEADO

Para avaliar a influência da pressão de operação sobre o fluxo permeado trabalhou-se com 3 valores distintos de pressão (1, 2 e 3 bar) para cada polímero. Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.14 e 4.15.

A Figura 4.14 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PEI numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $T=50^{\circ}\text{C}$ e $v=0,8\text{ m/s}$.

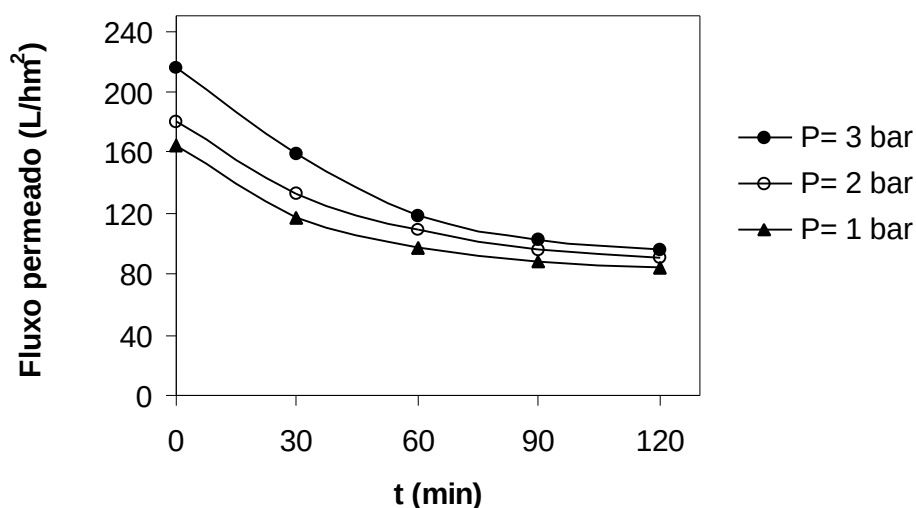


Figura 4.14 - Influência da pressão sobre o fluxo permeado – sistema PEI

Na Figura 4.14 pode-se observar que a pressão exerce uma grande influência sobre a queda do fluxo permeado com o tempo. Devido a forma como as curvas (para pressões de 1 e 2 bar) se apresentam, pode-se assumir que a pressão age de forma semelhante, ao longo do tempo, sobre o fluxo permeado através da membrana, ou seja, as quedas do fluxo são, aparentemente, proporcionais ao longo do tempo para estas pressões.

Para a pressão de 3 bar o fluxo permeado inicial (215L/h.m^2) é consideravelmente maior se comparado aos fluxos permeados iniciais nas pressões mais baixas 162L/h.m^2 para pressão de 2 bar e 132L/h.m^2 para pressão de 1 bar.

Paralelamente, a queda do fluxo permeado com o tempo é maior utilizando-se a pressão de 3 bar, $215\text{L/h.m}^2 \rightarrow 95\text{L/h.m}^2$ equivalente a 56% de queda do fluxo inicial,

enquanto a queda do fluxo para pressões mais baixas foi de $180\text{L/h.m}^2 \rightarrow 91\text{L/h.m}^2$ (equivalente a 49% do fluxo inicial) para pressão de 2 bar e de $164\text{L/h.m}^2 \rightarrow 83\text{L/h.m}^2$ (equivalente a 49% do fluxo inicial).

A Figura 4.15 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PVA numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $T=50^\circ\text{C}$ e $v=0,8\text{ m/s}$.

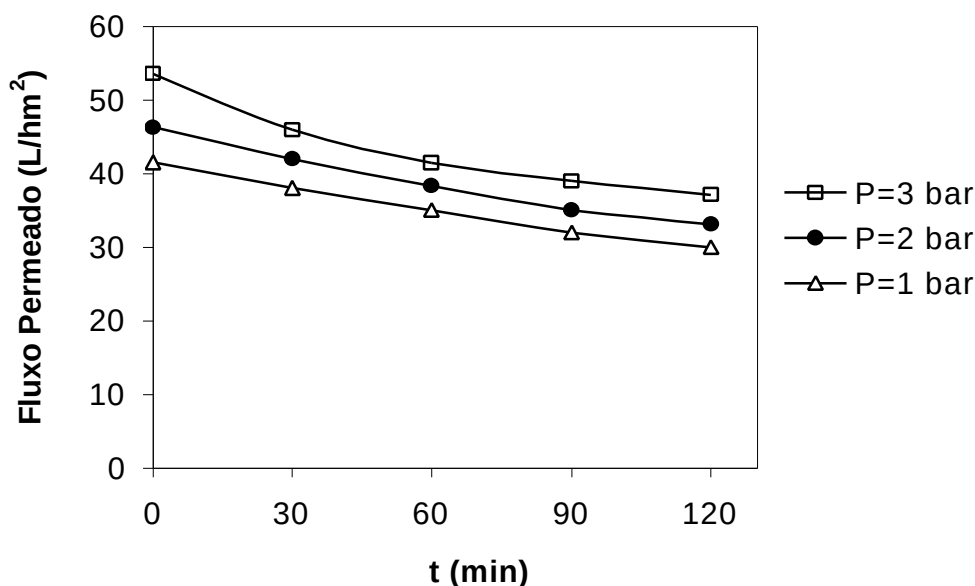


Figura 4.15 - Influência da pressão sobre o fluxo permeado – sistema PVA

Como pode ser observado na Figura 4.15 o fluxo permeado do efluente, quando adicionado o polímero PVA, sofre uma influência positiva devido a variação da pressão, com isso, o fluxo permeado médio aumenta a medida que eleva-se a pressão de operação.

Porém, o comportamento da taxa de queda do fluxo permeado é semelhante para as diferentes pressões, ou seja, as curvas que representam a queda do fluxo permeado, para as três pressões, possuem inclinações parecidas. Este comportamento pode ser verificado quando compara-se as variações encontradas na queda do fluxo permeado com o tempo, $53\text{L/h.m}^2 \rightarrow 37\text{ L/h.m}^2$ para pressão de 3 bar, de $46\text{ L/h.m}^2 \rightarrow 33\text{ L/h.m}^2$ para pressão de 2 bar e de $41\text{L/h.m}^2 \rightarrow 30\text{ L/h.m}^2$ utilizando-se pressão de 1 bar. Estas quedas representam 30%, 28% e 27% dos fluxos permeados iniciais nas respectivas pressões 1,2 e 3 bar, indicando que existe uma queda percentual média dos fluxo permeados em torno de 28%.

Deve-se ressaltar que para o sistema efluente + PEI, não existe uma similaridade na queda percentual do fluxo permeado entre as três pressões de operação. Quando a pressão foi elevada de 2 bar $\rightarrow$ 3 bar, a queda percentual do fluxo permeado aumento de 49% $\rightarrow$ 56%, indicando que os fenômenos responsáveis pelo aumento da resistência (polarização da concentração e “fouling”) atuam de forma mais intensa à pressão de 3 bar.

Comparando-se os dois polímeros a influência da variação de pressão sobre a queda do fluxo permeado com o tempo, pode-se notar que o grau de influência é maior quando trabalha-se com o polímero PEI, principalmente em pressões mais elevadas (3 bar). Este maior grau de influência pode ser claramente observado através das percentagens de queda do fluxo inicial, 56% para o PEI e 30% para o PVA.

Esta queda mais acentuada do fluxo permeado com o tempo quando utiliza-se o polímero PEI, pode estar relacionada com um possível aumento do efeito de polarização da concentração com o decorrer do tempo. Este processo causaria um aumento na resistência de fluxo permeado através da membrana devido ao aumento da concentração de partículas sobre a superfície da membrana, paralelamente o aumento das resistências que compõem o fenômeno “fouling” também deve ocorrer, o que contribuiria para um diminuição maior do fluxo permeado.

Quando utiliza-se PVA, a queda no fluxo permeado sofre uma menor influência devido a variação de pressão. Esta queda não tão acentuada, pode estar relacionada com o baixo fluxo permeado obtido através da membrana (se comparado ao fluxo da água pura) quando utiliza-se este polímero.

O que pode estar acontecendo, no caso do polímero PVA, é que tanto a polarização da concentração como o fenômeno do “fouling” ocorrem com mais ênfase nos primeiros instantes de funcionamento do módulo levando a um fluxo permeado inicial já muito baixo, que pode estar relacionado á formação de camada gel (do próprio polímero) sobre a superfície da membrana e que é visível a olho nu, após cada etapa de ultrafiltração. Esta camada gel pode ter como efeito um aumento na resistência à passagem de partículas através da membrana, formando de uma espécie de “segunda membrana” depositada sobre a membrana real, criando uma resistência a mais à passagem do fluxo permeado.

Mesmo com a queda do fluxo permeado com o tempo ter maior influência quando utilizou-se o polímero PEI, deve-se notar que o fluxo permeado médio do sistema efluente + PEI (138 L/h.m²) é maior que o fluxo permeado médio do sistema efluente +

PVA (43 L/h.m^2), sob as mesmas condições de operação (concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $T=50^\circ\text{C}$ e $v=0,8 \text{ m/s}$).

4.3.3 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O FLUXO PERMEADO

Para avaliação da influência da temperatura sobre o fluxo permeado, para ambos sistemas (PEI e PVA), trabalhou-se com 3 valores distintos de temperatura (20 , 35 e 50°C). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.16 e 4.17.

A Figura 4.16 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PEI numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3 \text{ bar}$ e $v=0,8 \text{ m/s}$.

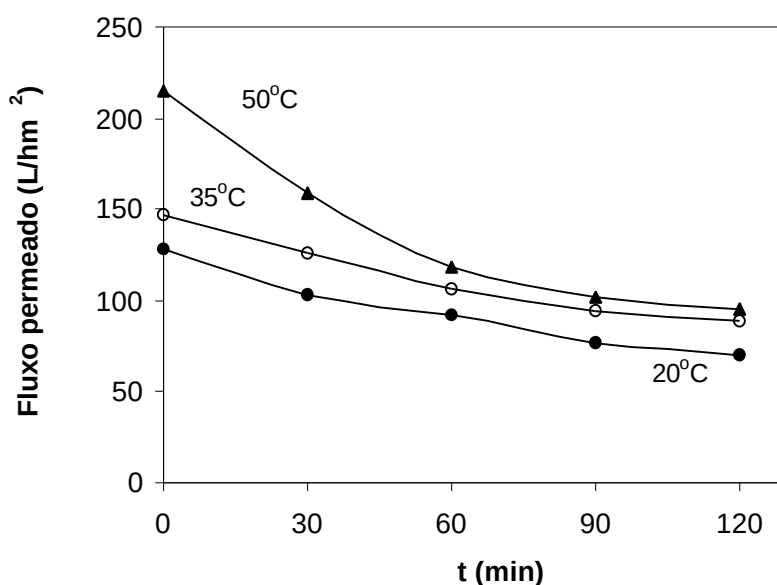


Figura 4.16 - Influência da temperatura sobre o fluxo permeado - sistema PEI

Na Figura 4.16 pode-se observar um aumento no fluxo permeado médio (efluente + PEI) à medida que a temperatura aumenta, $94,1$, $112,6$ e $140,6 \text{ L/h.m}^2$ para temperaturas de 20 , 35 e 50°C , respectivamente.

Paralelo a este aumento do fluxo médio ocorre uma queda maior no fluxo permeado quando eleva-se a temperatura de $35 \rightarrow 50^\circ\text{C}$ o que pode ter como causa o aumento da polarização da concentração devido a um possível aumento do grau de complexação do polímero com os metais presentes o que levaria a um crescimento da

zona de concentração próximo à membrana. Este aumento no grau de polarização da concentração têm como efeito direto um aumento da resistência a passagem de fluxo através da membrana.

Outros fatores que podem estar ocorrendo e contribuindo com a queda do fluxo permeado são a adsorção e/ou o bloqueio dos poros da membrana relacionados à um possível aumento da flexibilidade que o polímero pode apresentar em temperaturas mais elevadas. Este polímero estando mais “flexível” têm uma tendência de penetrar com mais facilidade nos poros da membrana ou ficar adsorvido sobre a mesma, ambos fenômenos conduzem a uma queda do fluxo permeado, e dependendo da forma com que o grau de flexibilidade deste polímero varie com a temperatura, esta queda do fluxo permeado pode ser mais ou menos afetada pela variação de temperatura.

Deve ser salientado que o aumento da temperatura que ocasionou um aumento do fluxo permeado, deve estar relacionado com a maior difusividade das moléculas do polímero através da membrana e da redução da viscosidade da solução.

A Figura 4.17 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PVA numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3$ bar e $v=0,8$ m/s.

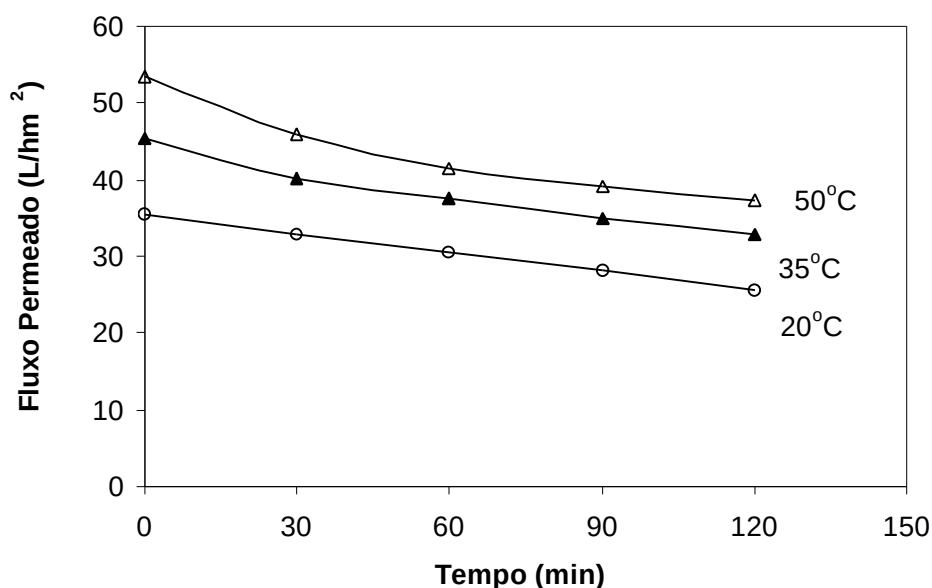


Figura 4.17 - Influência da temperatura sobre o fluxo permeado – sistema PVA

Na Figura 4.17 pode-se notar que existe uma certa relação entre o aumento da temperatura e o aumento do fluxo permeado (efluente + PVA). Os fluxos permeados médios obtidos com a variação da temperatura de $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 50^{\circ}\text{C}$ foram de 30, 38 e 43 L/h.m^2 respectivamente, o que mostra um aumento do fluxo permeado médio com a elevação da temperatura.

Embora ocorra um aumento no fluxo permeado médio devido a elevação temperatura, deve-se observar que a queda fluxo permeado é mais acentuada a medida que ocorre um aumento de temperatura. Foram verificadas quedas de fluxo permeado da ordem de $35\text{L/h.m}^2 \rightarrow 25\text{L/h.m}^2$ para temperatura de 20°C , de $45\text{L/h.m}^2 \rightarrow 32\text{L/h.m}^2$ para temperatura de 35°C e de $53\text{L/h.m}^2 \rightarrow 37\text{L/h.m}^2$ para temperatura de 50°C , o que corresponde a 27, 28 e 30% dos fluxos permeados iniciais.

Portanto, pode-se notar que os fenômenos responsáveis pela queda do fluxo permeado com o tempo, devido a variação de temperatura, agem de forma semelhante ao longo da faixa de temperatura estudada. Aparentemente, a temperatura de 50°C tende a ser mais sensível a ação destes fenômenos.

Estes fenômenos são análogos aos discutidos para o sistema PEI, ou seja, um aumento da resistência relacionada à polarização da concentração, devido a um possível aumento do grau de complexação do polímero com os metais presentes no efluente. Paralelamente, a ocorrência de uma maior flexibilidade que polímero possa apresentar em temperaturas mais elevadas, conduziria a um aumento das resistências que compõem o “fouling” com efeito direto na redução do fluxo permeado.

4.3.4 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE TANGENCIAL SOBRE O FLUXO PERMEADO

Para avaliação da influência da velocidade sobre o fluxo permeado, para ambos sistemas (PEI e PVA), trabalhou-se com 2 valores distintos de velocidade tangencial (0,5 e 0,8m/s). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.18 e 4.19.

A Figura 4.18 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PEI numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3$ bar e $T=50^\circ\text{C}$.

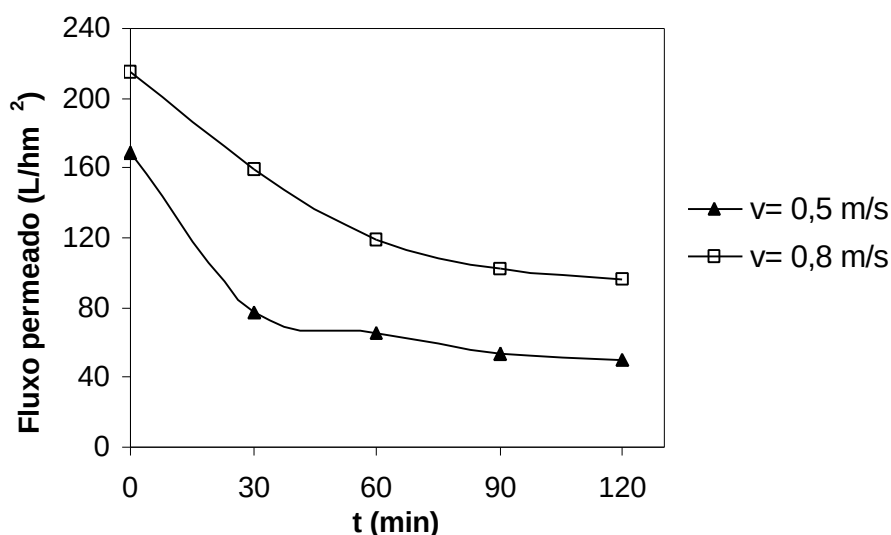


Figura 4.18 - Influência da velocidade sobre o fluxo permeado – sistema PEI

Os dados apresentados na Figura 4.18 revelam que o aumento da velocidade tangencial acarretou num aumento do fluxo permeado médio (efluente + PEI), $82,9 \text{ L/h.m}^2$ para velocidade de $0,5 \text{ m/s}$ até $140,3 \text{ L/h.m}^2$ para velocidade de $0,8 \text{ m/s}$.

Este aumento pode ser explicado pela diminuição da resistência devido a polarização da concentração, pois o aumento da velocidade faz com que haja um arraste maior das partículas próximas a superfície da membrana o que por sua vez induz a um aumento do fluxo permeado.

Não só a resistência devido a polarização da concentração tende a diminuir com o aumento da velocidade, o efeito das resistências que compõem o “fouling” também devem ter seu efeito reduzido com a elevação da velocidade, o que pode explicar a elevação do fluxo permeado quando ocorre aumento da velocidade tangencial.

A Figura 4.19 mostra a queda do fluxo permeado com o tempo utilizando-se PVA numa concentração de $12\mu\text{mol}$, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3$ bar e $T=50^\circ\text{C}$.

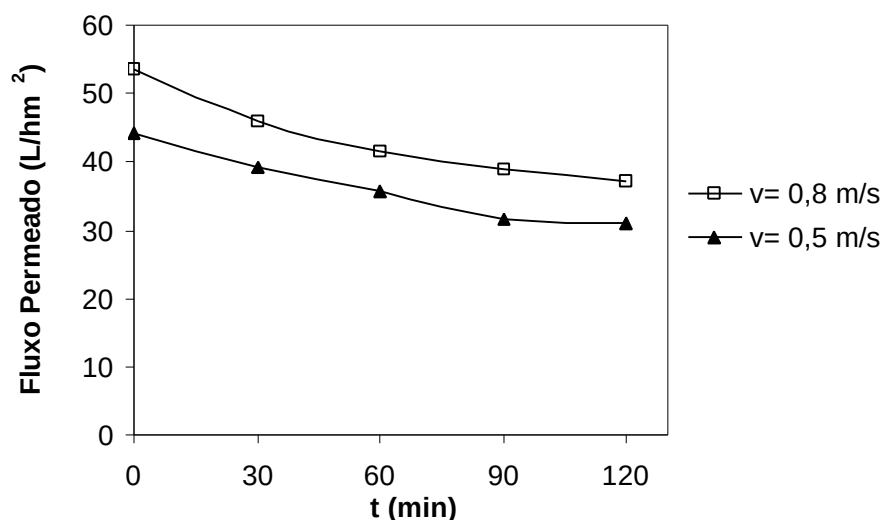


Figura 4.19 - Influência da velocidade sobre o fluxo permeado – sistema PVA

Na Figura 4.19 pode-se verificar um aumento do fluxo permeado médio (efluente + PVA) com o aumento da velocidade tangencial, de 36,3 L/h.m² para velocidade de 0,5 m/s até 46,3 L/h.m² para velocidade de 0,8 m/s. De forma análoga ao que ocorre no sistema efluente + PEI o aumento da velocidade levou a uma diminuição da resistência ao fluxo permeado relacionada a concentração por polarização.

As resistências relacionadas ao “fouling” também devem ter seus valores reduzidos a medida que a velocidade tangencial é elevada, pois a resistência a passagem de partículas através da membrana deve diminuir, já que o arraste de partículas é maior devido ao aumento da velocidade, ocasionando uma elevação no valor do fluxo permeado.

Calculando-se as resistências iniciais e finais para cada velocidade, verifica-se que ocorre um aumento de 31% da resistência quando trabalha-se com a velocidade de 0,8 m/s e de 30% quando diminui-se a velocidade para 0,5 m/s. Com isso, observa-se que o aumento da resistência ao fluxo permeado foi muito próximo para ambas velocidades.

4.3.5 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE OPERAÇÃO SOBRE A REMOÇÃO DOS POLUENTES

Para a verificação da influência da pressão de operação em ambos os casos (PEI e PVA), trabalhou-se com 3 valores distintos de pressão (1, 2 e 3 bar). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.20 e 4.21.

A Figura 4.20 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, 50° C e $v = 0,8$ m/s.

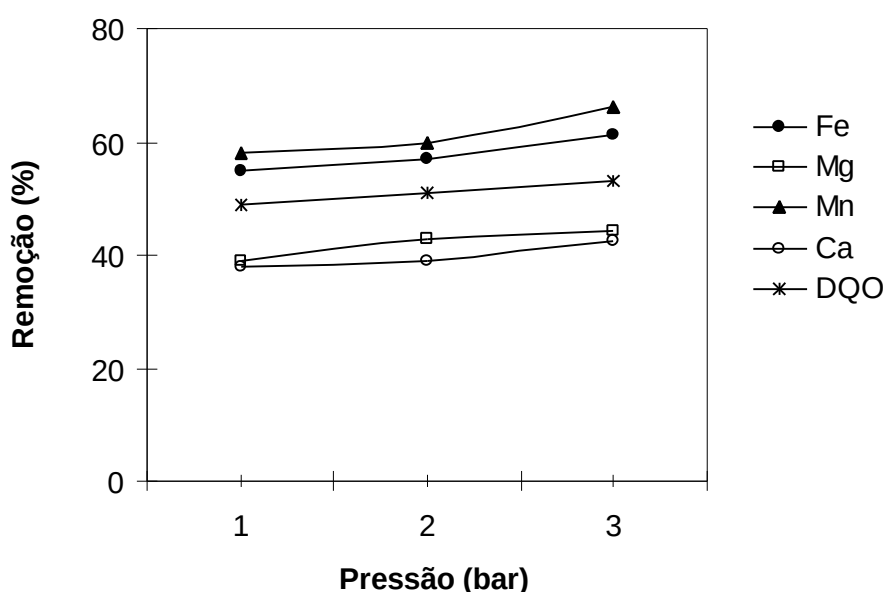


Figura 4.20 - Influência da pressão na remoção de metais e DQO - sistema PEI

Como pode ser notado na Figura 4.20 a pressão de operação possui uma influência significativa na remoção dos metais. Esta influência positiva da pressão sobre a remoção de metais, (com o aumento da pressão ocorreu uma maior remoção dos metais), pode estar relacionada com uma elevação da resistência à passagem de partículas através da membrana.

Um dos motivos que pode estar levando a este aumento da resistência da membrana é o aumento da resistência atribuída a polarização da concentração devido a elevação da pressão, pois o aumento da polarização tem como efeito direto a redução do fluxo permeado. Este da resistência pode estar sendo auxiliado por um bloqueio maior dos poros da membrana e/ou da sua superfície relacionada ao aumento de pressão, não só uma barreira física está formada mas também uma barreira, de PEI, que reage com os

metais que passarem através desta, o que explicaria o aumento da remoção de metais. O fenômeno pode ocorrer devido a presença de metais quelados que não estavam complexados e ao encontrarem uma camada de espessa de PEI devido a polarização da concentração estes são complexados ao tentarem atravessá-la.

Deve-se ressaltar que, a queda do fluxo permeado foi de $215\text{L/h.m}^2 \rightarrow 95\text{L/h.m}^2$ (equivalente a 56%) do fluxo inicial para pressão de 3 bar, enquanto a queda do fluxo para pressões de 2 e 3 bar foram de $180\text{L/h.m}^2 \rightarrow 91\text{L/h.m}^2$, equivalente a 49% do fluxo inicial, e de $164\text{L/h.m}^2 \rightarrow 83\text{L/h.m}^2$, equivalente a 49% do fluxo inicial, respectivamente. Logo pode-se verificar um aumento indesejado na queda do fluxo permeado relacionado com o aumento da pressão.

Os valores de remoção dos metais variaram de 58%→66% para o Mn e de 55%→61% para o Fe quando a pressão foi variada de 1bar→3bar. Paralelamente, Ca e Mg não apresentaram uma variação significativa em suas remoções, o máximo que se poderia afirmar é que existe uma leve tendência ao aumento da remoção destes metais com a elevação da pressão.

A Figura 4.21 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, 50°C e $v=0,8\text{ m/s}$.

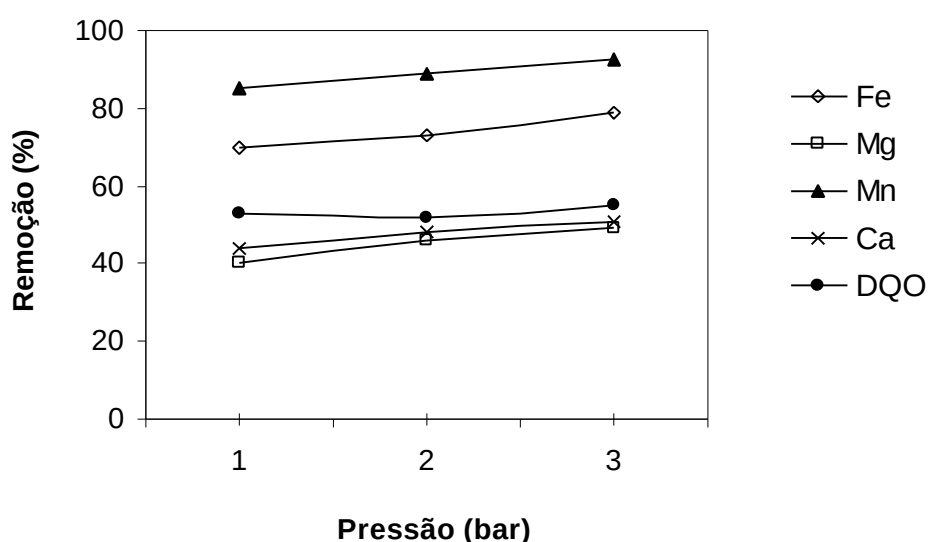


Figura 4.21 - Influência da pressão na remoção de metais e DQO - sistema PVA

Na Figura 4.21 pode-se notar uma variação na remoção dos metais à medida que a pressão é variada. Esta variação na remoção é positiva no sentido do aumento da pressão, ou seja, quando há uma elevação da pressão ocorre um aumento da remoção de metais.

A camada gel que se forma quando utiliza-se o polímero PVA, também pode contribuir para este leve aumento na remoção de metais com o aumento da pressão. Para isso deve-se lembrar que a influência da pressão sobre o fluxo é ligeiramente maior a medida que esta é elevada (ver Figura 4.15).

Como já foi discutido anteriormente, o fluxo permeado inicial do sistema PVA já é muito baixo, o que pode estar relacionado a formação da camada gel que surge sobre a superfície da membrana e pode ter como efeito, um aumento na resistência à passagem do fluxo permeado, ou seja, uma “segunda membrana” se deposita sobre a membrana original, logo não só uma barreira física está formada mas também uma barreira que reage com os metais que passarem o que explicaria o aumento da remoção de metais. Este fenômeno pode ocorrer devido a presença de metais quelados que não estavam complexados e ao encontrarem uma camada espessa de gel do polímero a ser atravessada, estes são complexados.

Devido as oscilações nos valores de remoção de DQO, não se faz possível uma conclusão sobre o efeito do aumento da pressão na remoção desta, o que se pode afirmar é uma leve tendência ao aumento da remoção com a pressão.

4.3.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO SOBRE A REMOÇÃO DE POLUENTES

Para a determinação da influência da temperatura de operação para ambos sistemas (PEI e PVA), trabalhou-se com 3 valores distintos de temperatura (20, 35 e 50°C). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.22 e 4.23.

A Figura 4.22 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=3 bar e v= 0,8 m/s.

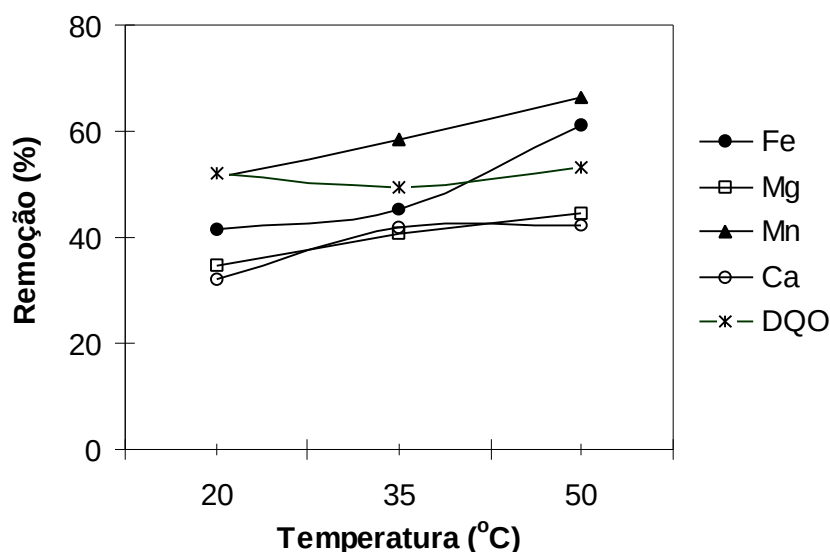


Figura 4.22 - Influência da temperatura na remoção de metais e DQO - sistema PEI

Como pode ser observado na Figura 4.22, a remoção de metais aumenta com a elevação da temperatura de operação. Este aumento na remoção de metais pode estar sendo ocasionado por um aumento do nível de complexação, ou seja, mais partículas de PEI estariam complexando os metais quelados presentes, a medida que ocorre uma elevação da temperatura.

Pode-se destacar os aumentos na remoção de 41% → 61% para o Fe e Mn 51% → 66% para o Mn, o que demonstra um ganho de remoção devido ao aumento da temperatura de 20°C para 50°C. Deve ser lembrado que o efluente utilizado é coletado à temperatura de aproximadamente 85°C, logo o aumento de temperatura que efetuou-se não significaria um aumento de custo para aquecimento do efluente.

A remoção de DQO não foi alterada significativamente com a elevação da temperatura, as alterações que ocorreram impedem uma conclusão mais precisa se o efeito da temperatura é favorável ou não a remoção de DQO.

A Figura 4.23 apresenta os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=2 bar, v=0,8 m/s.

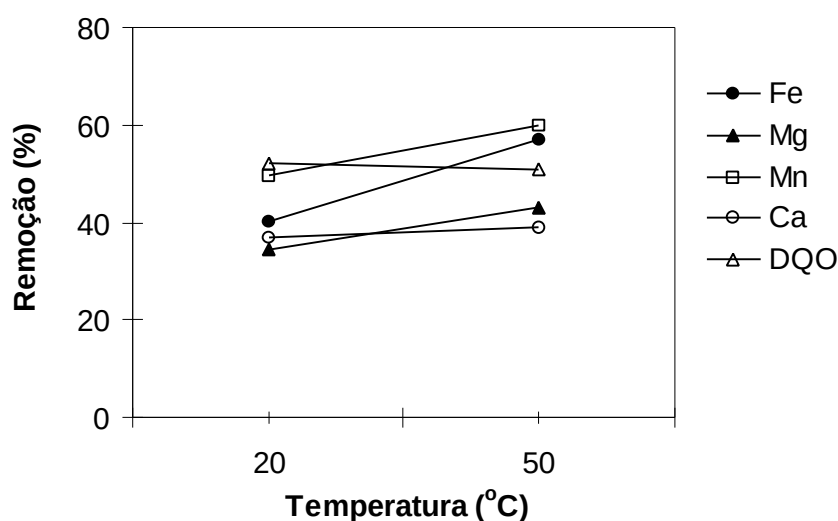


Figura 4.23 - Influência da temperatura na remoção de metais e DQO - sistema PEI

A Figura 4.23 permite notar que variando-se a temperatura de 20°C → 50°C numa pressão mais baixa (2 bar), a remoção de metais é pouco afetada quanto a sua forma de variação, ou seja, continua havendo um aumento da remoção quando há uma elevação da temperatura.

Deve-se destacar que o nível de remoção de metais sofreu uma leve queda, a variação de remoção foi de 40% → 57% para o Fe e de 49% → 60% para o Mn quando variou-se a temperatura de 20°C → 50°C. Estes valores estão ligeiramente abaixo dos valores de variação encontrados trabalhando-se com a pressão de 3 bar, que ficaram na faixa de remoção de 41% → 61% para o Fe e de 51% → 66% para o Mn.

Esta leve queda na remoção de metais pode ser atribuída a uma possível diminuição do nível de complexação devido a diminuição da pressão de operação. Paralelamente, o fenômeno de polarização da concentração também pode contribuir para a diminuição da remoção de metais pois, a diminuição da pressão conduz a uma diminuição da força com que as partículas entram em contato com a membrana, logo o grau de polarização diminui e a resistência a passagem do fluxo através da membrana aumenta.

Porém, esta aparente contribuição da polarização da concentração na remoção de metais têm como efeito garantido (e extremamente negativo) uma queda acentuada no fluxo permeado quando se trabalha com a pressão de 3 bar (ver Figura 4.12). Deve-se lembrar que a queda do fluxo permeado foi de 215L/h.m² → 95L/h.m², o que equivale a uma queda de 56% do fluxo inicial, ou seja, este leve aumento da remoção de metais

que pode ser atribuído ou não ao aumento da polarização concentração, têm como efeito contrário e certo um melhor fluxo permeado.

A Figura 4.24 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=3 bar e v= 0,8 m/s.

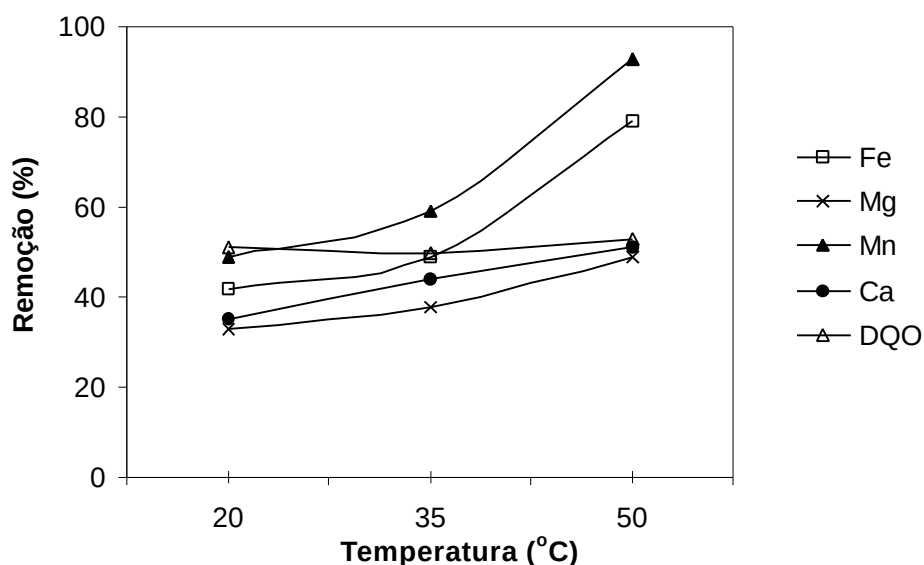


Figura 4.24 - Influência da temperatura na remoção de metais e DQO - sistema PVA

Através da Figura 4.24 pode-se notar uma influência significativa no aumento da remoção de metais devido a elevação de temperatura. Dentre os resultados, destacam-se os aumentos na remoção de 42% → 79% para o Fe e de Mn 49% → 92% para o Mn, o que demonstra um ganho de remoção devido ao aumento da temperatura de 20°C para 50°C.

Este aumento na remoção de metais pode estar relacionado ao aumento do nível de complexação do polímero com os metais presentes no efluente devido a elevação da temperatura. Paralelamente pode ter ocorrido um bloqueio maior dos poros da membrana devido a uma maior penetração do polímero que está dissolvido no efluente, dentro dos poros da membrana, pois à temperaturas mais elevadas o polímero pode ser mais “flexível”.

Deve ser ressaltado que o agente complexante (PVA) é o causador do possível bloqueio dos poros e/ou da superfície da membrana, logo, não só uma barreira física está formada mas também uma barreira que reage com os metais que passarem o que

explicaria o aumento da remoção de metais. Este fenômeno pode ocorrer devido a presença de metais quelados que não estavam complexados e ao encontrarem uma camada espessa de gel do polímero a ser atravessada, estes são complexados.

A remoção de DQO não apresentou uma variação significativa, praticamente não ocorreu variação na remoção com o aumento da temperatura, logo deve-se concluir que, aparentemente, esta não sofreu influência da temperatura em seu nível de remoção.

A Figura 4.25 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=2 bar e v= 0,8 m/s.

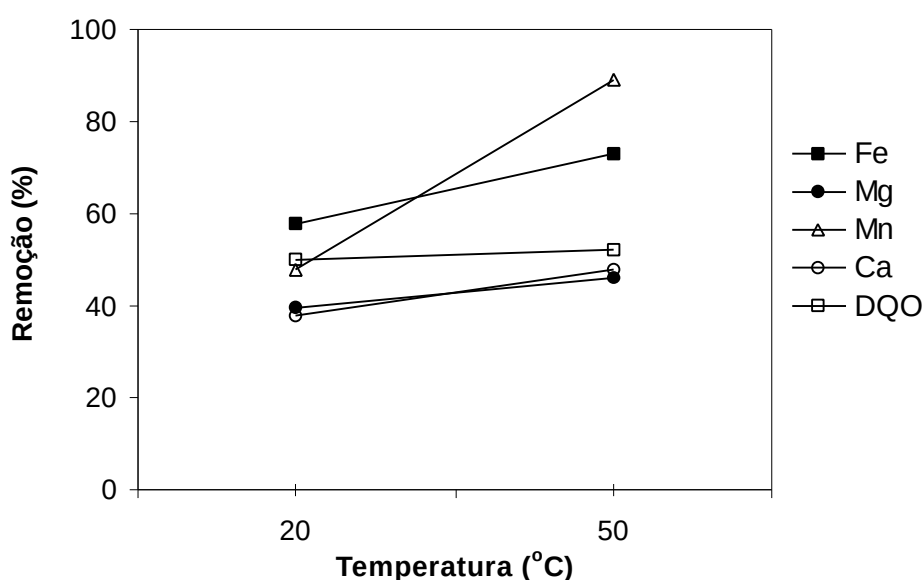


Figura 4.25 - Influência da temperatura na remoção de metais e DQO - sistema PVA

A Figura 4.25 mostra uma significativa influência da variação de temperatura na remoção de metais, alcançando remoções da ordem de 89% Mn, 73% de Fe, 48% de Ca, 46% de Mg e 52% de DQO. Além disso, nota-se que de forma semelhante ao que ocorre no sistema anterior, (quando trabalhou-se com a pressão de 3 bar), a influência da temperatura foi positiva em relação a remoção dos metais. O aumento de temperatura implica num aumento da remoção dos metais.

Deve-se registrar ainda que, trabalhando-se com uma pressão mais baixa (2 bar) alcançou-se remoções mais elevadas quando a temperatura foi variada de 20°C → 50°C , se comparadas às remoções alcançadas com a pressão de 3 bar. Foram atingidas remoções de 89% para Mn e 73% para o Fe à 50°C e pressão 2 bar, ao passo que

utilizando-se uma pressão de 3 bar e a mesma temperatura, de 50°C, foram alcançadas remoções de 92% de Mn e 79% Fe.

Como já foi discutido anteriormente, a diminuição da pressão de operação traz como efeito principal um aumento do fluxo permeado médio, pois tende a diminuir os fenômenos de polarização da concentração e “fouling” que são os responsáveis diretos pela queda do fluxo permeado com o tempo através da membrana (ver Figura 4.15).

Deve-se recordar que foram encontradas quedas nos fluxos permeados de $53 \text{ L/h.m}^2 \rightarrow 37 \text{ L/h.m}^2$ para pressão de 3 bar, de $46 \text{ L/h.m}^2 \rightarrow 33 \text{ L/h.m}^2$ para pressão de 2 bar e de $41 \text{ L/h.m}^2 \rightarrow 30 \text{ L/h.m}^2$ para pressão de 1 bar o que correspondem a perdas de 30%, 29% e 27% dos fluxos permeados iniciais das respectivas pressões 1,2 e 3 bar.

Portanto, o aumento da remoção de metais que, aparentemente, está ligado a elevação da pressão, tem como consequência certa, uma queda levemente mais acentuada do fluxo permeado o que é indesejável do ponto de vista industrial, pois o aumento da pressão corresponde à um maior custo de operação, e a diminuição do fluxo permeado significa que pode haver um gasto extra na limpeza da membrana e ainda um aumento da área de membrana necessária.

4.3.7 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE TANGENCIAL SOBRE A REMOÇÃO DE POLUENTES

Para a determinação da influência da velocidade de operação para ambos sistemas (PEI e PVA), trabalhou-se com 2 valores distintos de velocidade tangencial (0,5 e 0,8m/s). Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.26 e 4.27.

A Figura 4.26 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se o polímero PEI, membrana M5, tempo de contato 24 horas, $\text{pH}=4,7$, $P=3 \text{ bar}$ e $T=50^\circ\text{C}$.

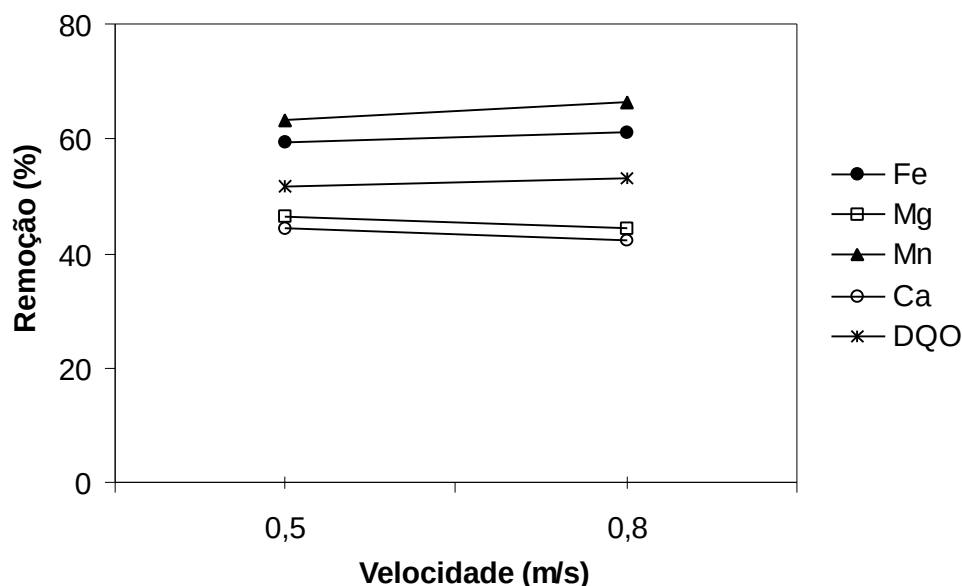


Figura 4.26 - Influência da velocidade na remoção de metais e DQO - sistema PEI

Na Figura 4.26 pode-se notar que a variação na velocidade tangencial causou uma influência muito pequena sobre remoção dos metais. Esta influência foi levemente positiva para os metais Mg e Ca quando diminui-se a velocidade de 0,8 para 0,5m/s, ou seja, há um pequeno aumento da remoção destes metais com a diminuição da velocidade.

O aumento na remoção destes metais pode estar relacionado a elevação do nível de resistência da membrana à passagem do fluxo, principalmente devido ao aumento da polarização da concentração. Isto pode ocorrer pela diminuição do arraste das partículas próximas à superfície da membrana, como consequência da diminuição da velocidade. As variações de remoção foram de 42% → 39% para o Ca e de 46% → 42% para o Mg quando a velocidade foi elevada de 0,5m/s → 0,8m/s.

Para os metais Fe e Mn ocorre um fenômeno contrário, a diminuição da velocidade implicou numa leve diminuição da remoção dos mesmos. Sendo as variações de remoção de 59% → 61% para o Fe e de 63% → 66% para o Mn quando a velocidade foi elevada de 0,5m/s → 0,8m/s. Como este aumento da remoção foi muito pequeno, não pode-se afirmar que a elevação da velocidade tenha sido a única causa para o aumento da remoção metais.

A Figura 4.27 mostra os valores de remoção de metais e DQO utilizando-se polímero PVA, membrana M5, tempo de contato 24 horas, pH=4,7, P=3 bar e T=50°C.

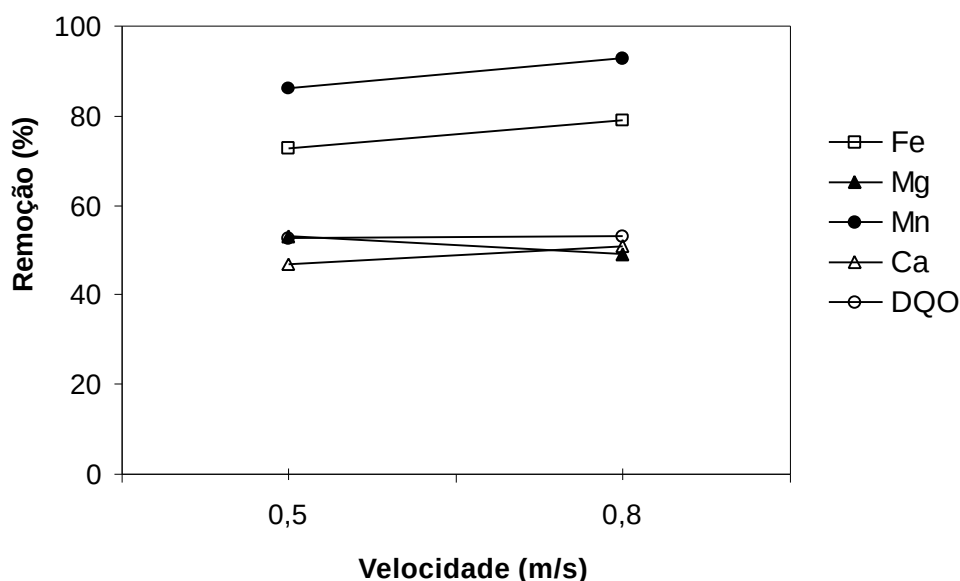


Figura 4.27 - Influência da velocidade na remoção de metais e DQO - sistema PVA

A Figura 4.27 permite notar pequenas variações na remoção dos metais com a velocidade. Estas variações podem ser mais sentidas com relação a remoção de Fe e Mn. Para estes metais ocorreu um aumento da remoção de 64% →72% para o Fe e de 79% →86% para Mn, quando a velocidade foi elevada de 0,5m/s→0,8m/s.

Este aumento da remoção de Fe e Mn pode estar relacionado com um aumento do grau de complexação devido a elevação da velocidade. O aumento da velocidade tangencial pode ter provocado um maior contato entre as partículas de PVA e os quelados de Fe e Mn presentes no efluente.

Deve-se ressaltar que a diminuição da velocidade tangencial de 0,8 m/s→ 0,5m/s, causou uma queda do fluxo permeado médio (ver Figura 4.19), mas não apresentou uma queda percentual maior do fluxo permeado inicial.

4.3.8 - INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO DE POLÍMEROS NA REMOÇÃO DOS POLUENTES

A Tabela 4.4 apresenta uma comparação entre de remoção de metais e DQO utilizando-se apenas a membrana, no caso do efluente puro, o auxílio do polímero PEI e o auxílio do polímero PVA. As condições de operação para os três casos foram membrana M5, pH=4,7, P=3 bar, T=50°C e no caso específico de cada polímero a concentração utilizada foi 12µmol e tempo de contato de 24 horas.

Tabela 4.4 -Influência da adição de polímeros na remoção de metais e DQO

	Fe (%)	Ca (%)	Mn (%)	Mg (%)	DQO (%)
Efluente Puro	22,39	28,94	24,87	28,47	30,78
Efluente + PVA	79,00	51,04	92,75	49,10	53,00
Efluente + PEI	61,21	40,49	63,28	51,52	53,21

Através da Tabela 4.4 pode-se verificar que a adição dos polímeros contribui significativamente para a remoção de todos os metais e DQO, desta maneira comprova-se que a eficiência do processo de complexação/ultrafiltração é maior se comparada a eficiência do processo de ultrafiltração simples.

4.3.8.1 - REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ

A Figura 4.28 mostra a comparação entre o efluente antes e após a ultrafiltração, com e sem a adição do polímero PVA. Nos três casos foram utilizados as seguintes condições: membrana M5, pH=4,7, P=3 bar, T=50°C. No caso específico da ultrafiltração com o polímero PVA foi utilizado tempo de contato de 24 horas e concentração de 12µmol.

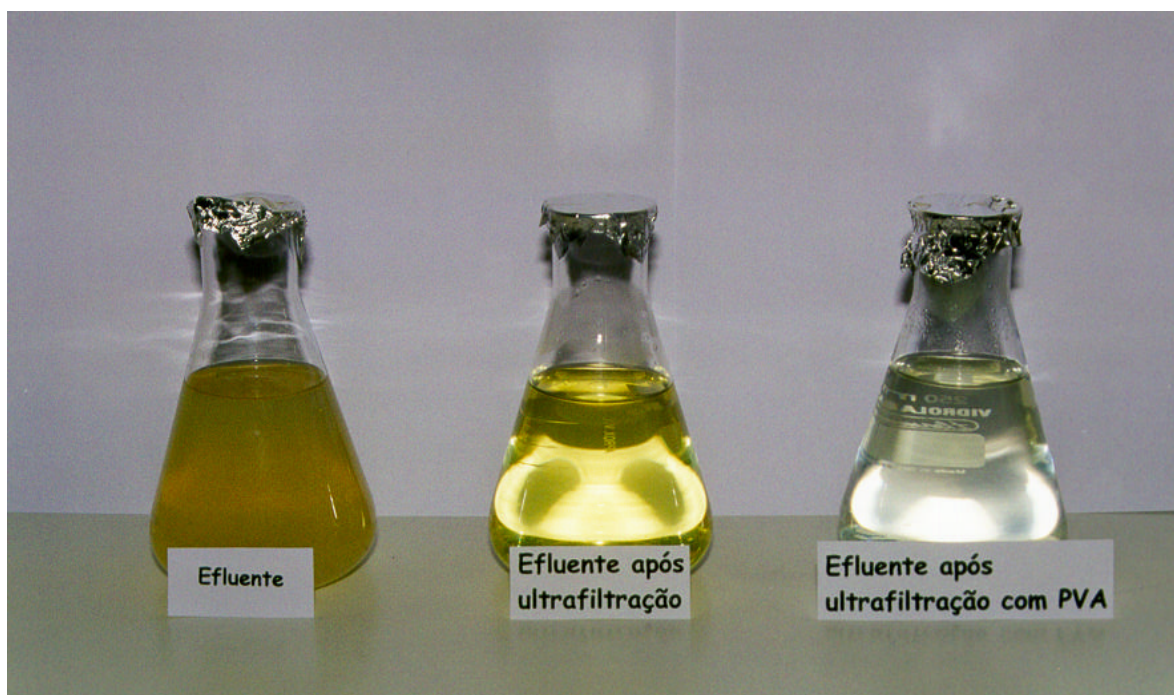


Figura 4.28 - Visualização do efluente antes e após a ultrafiltração com e sem adição de PVA

A Figura 4.28 permite a visualização do efeito que a adição do polímero PVA causou na aparência final do efluente. Pode-se verificar uma melhora significativa na qualidade visual do efluente quando comparado ao aspecto deste antes da ultrafiltração. Esta melhora no aspecto é mais acentuada quando compara-se a qualidade alcançada após a ultrafiltração com uso de PVA, o que indica uma maior eficiência do processo de complexação/ultrafiltração sobre o processo de ultrafiltração simples em termos de remoção de cor e turbidez.

A Tabela 4.5 mostra a influência da adição de PVA sobre a remoção de cor do efluente, comparando-se os filtrados obtidos após uma ultrafiltração, com e sem utilização do polímero PVA.

Tabela 4.5 -Influência da Utilização de PVA Sobre a Remoção de Cor

	Cor (440nm)	% de Remoção
Efluente	0,400	-
Efluente após ultrafiltração	0,047	88,3
Efluente após ultrafiltração com PVA à 0.8m/s	0,010	97,5
Efluente após ultrafiltração com PVA à 0.5m/s	0,005	98,8

Como pode-se observar por meio da Tabela 4.5, o processo de ultrafiltração alcançou uma remoção de aproximadamente 88% da cor presente no efluente. Porém, quando foi utilizado o polímero PVA no processo de complexação/ultrafiltração, atingiu-se uma remoção de cor em torno de 97%. Os resultados obtidos demonstram que o processo de complexação/ultrafiltração foi mais eficiente na remoção de cor do que a ultrafiltração simples.

Uma possível explicação para esta maior remoção de cor, por meio do processo de complexação/ultrafiltração, pode estar relacionada com a camada gel formada pelo próprio PVA, sobre a membrana. Esta camada gel aumenta a resistência à passagem de fluxo através da membrana, podendo reter algumas partículas que conferem cor ao efluente, partículas estas que não são removidas utilizando-se apenas uma ultrafiltração.

A diminuição da velocidade tangencial de 0,8m/s $\rightarrow$ 0,5m/s, no processo de complexação/ultrafiltração, conduziu a um leve aumento da remoção de cor do efluente. Este aumento na remoção de cor deve estar relacionado com a formação da camada gel sobre a superfície da membrana. Esta “segunda membrana” composta pelo polímero PVA, pode ter auxiliado a retenção de partículas que conferem cor ao efluente.

A Tabela 4.6 mostra a influência da adição de PVA sobre a remoção de turbidez do efluente, comparando-se os filtrados obtidos após uma ultrafiltração, com e sem utilização do polímero PVA.

Tabela 4.6 -Influência da Utilização de PVA sobre a Remoção de Turbidez

	Turbidez (720nm)	% de Remoção
Efluente	0,500	-
Efluente após ultrafiltração	0,003	99,4
Efluente após ultrafiltração com PVA à 0.8m/s	0,003	99,4
Efluente após ultrafiltração com PVA à 0.5m/s	0,002	99,6

Como pode ser observado na Tabela 4.6, tanto o processo de ultrafiltração como o de complexação/ultrafiltração utilizando-se o polímero PVA, atingiram a mesma remoção de turbidez, em torno de 99,4%, demonstrando que o processo de ultrafiltração é tão eficiente quanto a complexação/ultrafiltração em termos de remoção de turbidez. Assim como aconteceu com a remoção de cor no processo de complexação/ultrafiltração, a diminuição da velocidade tangencial de 0,8m/s→0,5m/s, também ocasionou um leve aumento na remoção de turbidez do efluente.

5 - CONCLUSÕES

De um modo geral, por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo complexação/ultrafiltração foi eficiente para a remoção de metais do efluente do 2º estágio do branqueamento TCF da indústria Klabin fabricante de papel e celulose – Divisão Paraná. Algumas conclusões específicas serão apresentadas a seguir:

☯ O processo de complexação/ultrafiltração conduziu a uma melhoria na qualidade do efluente final, se comparado ao processo de ultrafiltração simples;

☯ O tempo de contato influenciou de forma significativa a remoção de metais em ambos sistemas (efluente + PEI e efluente + PVA). Sendo 5 dias o tempo de contato que apresentou os melhores resultados.

☯ O aumento de concentração de polímero influenciou a remoção de metais, tanto no sistema efluente + PEI como efluente + PVA. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se a concentração de 12µmol.

☯ O pH apresentou grande influência sobre a remoção de metais. A faixa de pH que apresentou os melhores resultados, para o sistema efluente + PEI, foi entre 4-5. Enquanto que, para o sistema efluente + PVA, a faixa de pH entre 4-6 apresentou os melhores resultados.

☯ A pressão de operação influenciou de maneira significativa a remoção de metais em ambos sistemas. No sistema efluente + PEI as melhores remoções foram encontradas quando utilizou-se a pressão de 3 bar, em ambos os sistemas.

☯ A temperatura apresentou uma influência significativa na remoção dos metais. Sendo a temperatura de 50°C a que apresentou os melhores resultados na remoção de metais para ambos sistemas (efluente + PEI e efluente + PVA).

☯ A velocidade tangencial, aparentemente, não apresentou influência sobre a remoção de metais para o sistema efluente + PEI. Já no sistema efluente + PVA, a velocidade tangencial influenciou a remoção de metais, obtendo-se os melhores valores de remoção quando utilizou-se a velocidade de 0,8 m/s.

☯ A pressão influenciou de forma significativa o fluxo permeado. Tanto para o sistema efluente + PEI como para o sistema efluente + PVA, foram obtidos os melhores fluxos permeados médios quando utilizou-se a pressão de 3 bar.

☯ A temperatura apresentou uma influência significativa sobre o fluxo permeado em ambos sistemas. A temperatura de 50°C apresentou os melhores fluxos permeados médios, tanto para o sistema efluente + PVA como para o sistema efluente + PEI.

☯ A Velocidade tangencial influenciou consideravelmente os fluxos permeados dos sistemas estudados. Sendo a velocidade de 0,8 m/s a que apresentou os melhores fluxos permeados médios para os dois sistemas (efluente + PEI e efluente + PVA).

6 - SUGESTÕES

Como todo trabalho de pesquisa, este não pretendia ser estanque, e sim abrir caminho para que novas pesquisas fossem feitas, e permitir, em um prazo não muito longo, o repasse dessa tecnologia para o setor produtivo da área. Neste sentido algumas sugestões , para a continuação da pesquisa, serão apresentadas a seguir:

★ Estudar separadamente o processo de complexação de metais quelados com DTPA, em soluções ou efluentes sintéticos, para determinar:

- a influência do pH e da temperatura no processo de complexação dos metais quelados ;
- a influência da concentração dos metais na reação de complexação;
- a influência na complexação de DTPA-Fe e DTPA-Mn devido a presença de metais como Co, Ni, Zn;
- a afinidade do DTPA na quelação de metais como Fe, Mn, Ni, Zn, Co;
- a influência da concentração de DTPA na eficiência de quelação;

★ Utilizar membranas de maior curva de corte para determinar a influência da formação da camada gel de PVA na queda do fluxo permeado e na remoção de metais;

★ Pesquisar detalhadamente outros polímeros que possam ser utilizados em processos de complexação, determinando principalmente sua seletividade e a variação desta com o pH, concentração e tempo de contato;

★ Utilizar processos biológicos visando melhorar a remoção de DQO do filtrado obtido através do processo de complexação/ultrafiltração. Paralelamente, testar também a biodegradabilidade do concentrado obtido;

★ Trabalhar com tempos de contato maiores (5 dias) para determinar quais as melhores condições que favorecem o aumento do grau de complexação;

★ Utilizar tempos de operação mais elevados (8, 12, 24 horas) para verificar a eficiência de remoção de metais e a variação do fluxo permeado;

★ Reutilizar a mesma membrana várias vezes por períodos longos de operação buscando estimar sua vida útil em termos de remoção de metais e fluxo permeado;

★ Estudar a possibilidade de utilizar-se PVA recuperado do efluente de indústria têxtil, visando uma aplicação nobre para este efluente e diminuindo o custo do processo de complexação/ultrafiltração.

★ Verificar a influência do pH no fluxo permeado do polímero em solução e do efluente quando adicionado do polímero.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO M. D., PINHO M. N., 1992, "MEMBRANE SEPARATION PROCESS IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY – A REVIEW" In: ***Proceedings of the CEE- Brazil Workshop on Membrane Separation Process***, v.2, pp. 300-323, Rio de Janeiro, May.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – ***Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater (APHA)***, 14^o ed., Washington D.C., 1975.

CAMARROTA, M., 1991, ***Avaliação de um Bio-reator Fúngico para Remoção de Cor do Efluente do Branqueamento de Polpa Kraft***. Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DAHLMAN, O., REIMANN, A., STROMBERG, L., MÖRCK, R., 1995, "***High-Molecular-Weight Effluent Materials from Modern ECF and TCF Bleaching***" Tappi Journal, v. 78, n.12, pp.99-109.

GECKELER, K., VOLCHEK, K., 1996, "***Removal of Hazardous Substances from Water Using Ultrafiltration in Conjunction with Soluble Polymers***", Environmental Science & Technology, v.30, n. 3, pp. 725-734.

JÖNSSON A., TRÄGÅRDH, G., 1990, "***Ultrafiltration Applications***", Desalination, v. 77, pp. 135-179.

JUANG, R., CHEN, M., 1996, "***Measurement of Binding Constants of Poly(ethylhyleneimine) with Metal Ions and Metal Chelates in Aqueous Media by Ultrafiltration***", Ind. Eng. Chem. Res., v.35, pp. 1935-1943.

- JUANG, R., CHEN, M., 1997, “ **Removal of Copper(II) Chelates of EDTA and NTA from Dilute Aqueous Solutions by Membrane Filtration**”, Ind. Eng. Chem. Res., v.36, pp. 179-186.
- LEITE, M., 1995, “**Fechamento do Circuito de Efluentes do Branqueamento – Um passo para a Fábrica “Fechada” ou Fábrica com Impacto “Zero”**”, O Papel, n.1 (Janeiro), pp. 39-43.
- MACEDO, A., VALENÇA, A., LIMA, A., 1996, “**O Setor de Papel e Celulose no Brasil e no Mundo**”, O Papel, n.11(Novembro), pp. 45-58.
- MÄNTTÄRI, M., NUORTILA-JOKINEN, J., NYSTRÖM, M., 1997, “**Evaluation of Nanofiltration Membranes for Filtration of Paper Mill Total Effluent**”, Filtration & Separation, Abril , pp. 275-280.
- MULDER, M., 1991, **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers.
- NÓBREGA, R., BORGES, C., HABERT, A., 1997, **Apostila do Curso de Processos de Separação com Membranas**, Maringá, Setembro, 1997.
- NUORTILA-JOKINEN, J., NYSTRÖM, M., 1996, “**Comparison of Membrane Separation Processes in the Internal Purification of Paper Mill Water**”, Journal of Membrane Science, v.119, pp. 99-115.
- PETRUS, J., C., C., 1997, **Preparação, Modificação e Caracterização de Membranas Assimétricas para Clarificação de Sucos de Frutas**. Tese Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- PHILIPP, P., D’ALMEIDA, M., 1988, **Celulose e Papel**, v.1, 2^a. ed. São Paulo, Departamento de Divulgação do IPT.
- RUMEAU, M., PERSIN, F., SCIERS, V., PERSIN, M., and SARRAZIN, J., 1992, “**Separation by Coupling Ultrafiltration and Complexation of Metallic Species with Industrial Water Soluble Polymers. Application for Removal**

- or Concentration of Metallic Cations**", Journal of Membrane Science, v. 73, pp. 313-322.
- SACON, V., VENTURA, J., HEINRICH, F., 1996, "**Balanço de Metais e Não Metais numa Fábrica de Celulose Kraft – Um Conceito para Circuito Fechado**", O Papel, n.7 (Julho), pp. 64-73.
- SAUNAMÄKI, R., 1995 "**Treatability of Wastewaters from Totally Chlorine Free**", Tappi Journal, v. 78, n.8, pp.185-192.
- SCOTT, K., HUGHES, R., 1996, **Industrial Membrane Separation Technology**, 1st ed. New York, Chapman & Hall.
- SILVA, M., BRITO, A., COLODETTE, J., 1997, "**A Seqüência de Branqueamento Ideal para um Processo em Circuito Fechado**", O Papel, n.3 (Março), pp. 34-45.
- STRATHAMANN, H., 1980, "**Selective Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Diafiltration of Macromolecular Complexes**", Separation Science and Technology, v.15, n. 4, pp. 1135-1152.
- TAVARES, C. R. G., 1992, "**Tratamento Aeróbio de Efuentes em Bio-reatores de Leito Fluidizado Trifásico**", Tese de doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VOLCHEK, K., KRENTSEL, E., ZHILIN, Yu., et al., 1993, "**Polymer Binding/ Ultrafiltration as a Method for Concentration and Separation of metals**", Journal of Membrane Science, v.79, pp. 253-272.
- WINSTON, S.W., SIRKAR, K., 1992, **Membrane Handbook**, Van Nostrand Reinhold.

ANEXOS

ANEXO I – MÉTODOS ANALÍTICOS

Metodologia para determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO por micro método

REAGENTES

a) Solução Oxidante:

Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216g de $K_2Cr_2O_7$ seco a $100^{\circ}C$, 33,3 g de $HgSO_4$ e 167 mL de H_2SO_4 concentrado. Esperar resfriar e após completar o volume com água destilada.

b) Solução de Catálise:

Dissolver 10 g de sulfato de prata em 1 L de ácido sulfúrico concentrado.

c) Solução Padrão:

Pesar 0,8509 g de biftalato de potássio P.A. ($C_8H_5KO_4$) seco em estufa à $100^{\circ}C$ por 2 h e dissolver em água destilada, logo após completar o volume a 1000 mL. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de O_2/L .

PROCEDIMENTO:

Preparo da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de O_2/L a partir da solução padrão de acordo com a seguinte tabela.

Volume da solução padrão a elevar a 100 mL	Concentração (mg de O_2/L)
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, faça o procedimento abaixo para cada solução, determine a absorbância para solução e construa uma reta de calibração. O branco é preparado substituindo a amostra por água destilada.

Determinação da DQO

Colocar em tubos de oxidação:

1,5 mL de solução oxidante;

2,5 mL de amostra (DQO < 600 mg O₂⁻¹);

3,5 mL de solução de catálise.

Fechar e agitar. Colocar no reator (COD- REACTOR HACH) a 150°C durante 2h. Ler a absorbância à 600 nm após ligeiro resfriamento. Ir até a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessária para oxidar a amostra.

Obs: se a amostra contiver íons Cl⁻, a leitura deve ser feita quando o tubo ainda estiver quente, pois os íons Cl⁻ precipitam com prata, a frio, falseando a leitura.

Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis – Métodos Gravimétricos

American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA – 1989)

PROCEDIMENTO :

Preparo do filtro:

Colocar um disco de papel de fibra de vidro no aparelho de sucção. Com a bomba de vácuo ligada, lavar o filtro com três sucessivos volumes de 20 mL de água destilada. Remover toda a água com a aplicação de vácuo.

Remover o papel de filtro de fibra de vidro do aparelho de filtração e levar à mufla a 550°C por 30 min. Deixar resfriar um pouco ao ar livre, colocar no dessecador até resfriamento total.

ANÁLISE

Pesar o papel de fibra de vidro preparado acima, obtendo-se P1. Agitar vigorosamente a amostra, tomar 25,0 mL em uma proveta graduada e filtrar.

Remover cuidadosamente o papel de fibra de vidro com o resíduo retido. Levar à mufla a 105-110°C durante 12 h, ou até peso constante. Esfriar no dessecador e pesar, obtendo P2.

Levar o papel de fibra de vidro com o resíduo seco à mufla a 550°C por 1h. Esfriar parcialmente ao ar livre, e deixar em seguida no dessecador até esfriamento total, pesar, obtendo-se P3.

CÁLCULO

Sólidos Suspensos Totais:

$$\text{SST (mg/L)} = \frac{(P2 - P1) \times 10^6}{\text{Volume da amostra}}$$

Sólidos Suspensos Fixos:

$$\text{SSF (mg/L)} = \frac{(P3 - P1) \times 10^6}{\text{Volume da amostra}}$$

Sólido Suspensos Voláteis:

$$\text{SSV (mg/L)} = \frac{(P2 - P3) \times 10^6}{\text{Volume da amostra}}$$

Determinação de sulfeto – Método volumétrico

American Public Health Association – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA – 1989)

REAGENTES:

a) Solução de tiosulfato de sódio 0,1N:

Dissolver 24,82 g de tiosulfato de sódio p.a., em água destilada recém fervida e esfriada, e completar a 1000mL em balão volumétrico. Preservar a solução pela adição de 0,4 g de hidróxido de sódio por litro, e guardar em frasco escuro.

b) Solução de tiosulfato de sódio 0,025N padronizada:

Diluir 250 mL da solução de tiosulfato 0,1N para 1,0 L com água destilada fervida e esfriada. Aguardar 24 h e padronizar.

Padronização: dissolver aproximadamente 2g de KI p.a. em erlenmeyer contendo 100mL de água destilada. Adicionar 10 mL da solução da ácido sulfúrico 1:10 e exatamente 20 mL da solução de dicromato de potássio 0,025N. deixar o erlenmyer no escuro por 5 min. e após titular o iodo liberado com a solução de tiosulfato de sódio, usando amido como indicador.

c) Solução de iodo 0,025N padronizada:

Dissolver 20-25 g de iodeto de potássio p.a. em cerca de 100mL de água destilada, e adicionar 3,2 g de iodo. Após a dissolução, diluir a 1000 mL. Padronizar por titulação com tiosulfato de sódio 0,025 N, usando amido como indicador.

Padronização: pipetar volumetricamente 25 mL de iodo em um erlenmyer. Acidificar com ácido acético, acrescentar indicador amido e titular com tiosulfato de sódio padronizado. O ponto de viragem é da coloração azul para incolor.

CÁLCULO:

$$V1 N1 = V2 N2$$

V1= volume de tiosulfato de sódio

N1= normalidade exata do tiosulfato de sódio

V2= volume exato de iodo

N2= normalidade do iodo procurada.

d) Solução de amido 1,0%:

Pesar 10g de amido solúvel, preparar uma pasta na quantidade mínima possível de água destilada e adicioná-la a 800 mL de água destilada fervendo, agitando sempre. Diluir a 1L, ferver por alguns minutos e deixar em repouso por uma noite coberto. Preservar com algumas gotas de tolueno.

e) Acetato de zinco saturado:

Pesar 45 g de acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), adicionar 100 mL de água destilada e deixar agitando em um agitador magnético por aproximadamente 30 min.

f) Hidróxido de sódio 6N:

Pesar 240g de NaOH e completar com água destilada para 1L.

g) Ácido clorídrico 1:1.

PROCEDIMENTO:

Pipetar volumetricamente 25 mL da amostra (ou volume maior, se a concentração de sulfeto estimada for muito baixa) para um bequer que contenha 2,0 mL de acetato de zinco saturado.

Adicionar 1,0 mL de hidróxido de sódio. Filtrar por sucção com papel de fibra de vidro, com lavagens sucessivas do bequer utilizando água destilada e passar estas águas de lavagens pelo filtro. Descartar o filtrado.

Adicionar o papel de filtro com o precipitado a um erlenmeyer contendo 25,0 mL de iodo 0,025 N acidificado com 5,0 mL de HCl 1:1 (se o iodo descorar adicionar mais 25,0 mL de iodo).

Titular o excesso de iodo com tiosulfato de sódio 0,025N, usando amido como indicador.

CÁLCULO:

$$S^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{(N1V1 - N2V2) \times Eq \times 1000}{A}$$

Onde:

N1: normalidade exata da solução de iodo

V1: volume da solução de iodo

N2: normalidade exata da solução de $Na_2S_2O_3$

V2: volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação

Eq: equivalente grama do sulfeto (16,0)

A: volume da amostra

ANEXO II – PONTO DE COLETA

