

# Recuperação da solução de soda cáustica usada no tratamento do couro bovino na produção de gelatina

*Recovery of the sodium hydroxide aqueous solution used in the treatment of bovine leather for the production of gelatin*

Eduardo Rodrigues de LIMA<sup>1</sup>, Ricardo Araújo OLIVEIRA<sup>1</sup>, Miriam Carla Bonicontró AMBROSIO-UGRI<sup>1</sup>, Sueli Teresa Davantel de BARROS<sup>1\*</sup>, Carlos de BARROS JÚNIOR<sup>1</sup>.

## Resumo

No tratamento de couro bovino para a produção de gelatina utiliza-se uma solução de soda cáustica com função de dissolver substâncias orgânicas indesejáveis, como proteínas e gorduras. Para evitar seu descarte como efluente, procurou-se viabilizar um processo de purificação da soda cáustica, evitando seu desperdício e ainda tornando-o adequado para reutilização no processo. A microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração são técnicas potenciais para esta separação, dependendo do tipo e tamanho dos sólidos existentes. Experimentos de ultrafiltração foram realizados na unidade de micro/ultrafiltração Koch Membrane System Model Protosep modified IV, nas pressões transmembrana de 2,5; 3,5 e 4,5 kgf/cm<sup>2</sup> e temperaturas de 25 e 50 °C. Utilizaram-se membranas cerâmicas (material TiO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tubulares com diâmetro médio de corte de 0,01, 0,05 e 0,10 μm. O trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira selecionou-se a melhor pressão para cada membrana, e na segunda adotou-se a pressão de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>, usou-se uma alimentação centrifugada e outra peneirada para então definir a membrana. As melhores condições operacionais foram determinadas em termos de fluxo de permeado e qualidade de produto. Com os resultados obtidos, observaram-se as melhores condições operacionais: pressão de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de 25 °C e membrana com diâmetro médio de poros de 0,01 μm.

**Palavras-chave:** produção de gelatina; soda cáustica; membranas cerâmicas.

## Abstract

The sodium hydroxide solution used in the treatment of bovine leather in the production of gelatin has the function of dissolving undesirable organic substances, such as proteins and fats. To avoid the discard of this solution as an effluent to the environment, the intention of this project was to develop a process of sodium hydroxide purification, avoiding the waste of the solution and making it appropriate to be re-utilised in the process. Ultrafiltration experiments were carried out in a micro/ultrafiltration unit, Koch Membrane System, model Protosep, modified IV, with transmembrane pressures of 2.5; 3.5 and 4.5 kgf/cm<sup>2</sup> and temperatures of 25 and 50 °C. The membranes used were tubular ceramic (material: TiO<sub>2</sub>/α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with an average diameter of 0.01, 0.05 and 0.10 μm. The study was divided in two steps: in the first, the best pressure for each membrane was selected, and in the second, a pressure of 3.5 kgf/cm<sup>2</sup> was adopted and two different forms of feeding were used to define the membrane. The best operational conditions were determined in terms of permeate flow and product quality. With the results, the following operational conditions were selected: pressure of 3.5 kgf/cm<sup>2</sup>, temperature of 25 °C and membrane with average pore diameter of 0.01 μm.

**Keywords:** gelatin production; sodium hydroxide solution; ceramic membrane.

## 1 Introdução

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva utilizada para separação, total ou parcial, de espécies químicas presentes em uma mistura líquida ou gasosa. A partir desta mistura pretende-se obter um produto isento ou deficiente em determinados componentes e, em contrapartida, formar outro produto concentrado em tais componentes, necessitando para este fim de uma força motriz apropriada. O transporte de espécies químicas pode ocorrer por difusão ou convecção e é operacionalizado por um gradiente de potencial químico (concentração, pressão e temperatura) ou potencial elétrico.

Em função do transporte (seletividade) e da força motriz, têm-se diferentes processos de separação com membranas, dos quais podem-se destacar: microfiltração, ultrafiltração, osmose

inversa, diálise, eletrodialise, pervaporação e separação de gases. A seletividade de membranas é variada por meio de modificação do tamanho dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros localizados na superfície (CHEN; STENCEL; FERGUSON, 1999).

Os processos de separação com membranas têm sido utilizados de maneira crescente com o objetivo de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como: as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e de alimentos (HAMZA et al., 1997). Proporcionam as seguintes vantagens: baixo consumo energético, seletividade, sistemas compactos e de fácil "scale-up", apresentam a possibilidade de emprego em sistemas contínuos e podem ser com-

Recebido para publicação em 1/9/2006

Aceito para publicação em 18/12/2007 (001843)

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, CEP 87020-900, Maringá - PR, Brasil, E-mail: sueli@deq.uem.br

\*A quem a correspondência deve ser enviada

binados com outros processos de separação. São exemplos de aplicações já estabelecidas: a clarificação de líquidos, a separação de proteínas e a recuperação de água.

Uma das técnicas que têm sido investigadas para recuperação da água e de produtos químicos utilizados em indústrias é o processo de separação com membranas, no qual podemos citar a osmose reversa (OR), a nanofiltração (NF), a ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF), nos quais as indústrias vislumbram além da necessidade do desenvolvimento sustentável, também a possibilidade de recuperação de um recurso econômico com vistas a reutilização no processo produtivo.

O processo de ultrafiltração é semelhante à filtração clássica. Devido à diferença de pressão aplicada, as moléculas de solventes e solutos de menor tamanho permeiam através dos poros da membrana, enquanto outras moléculas ou partículas de maior tamanho são retidas. O diâmetro dos poros destas membranas encontra-se na faixa entre 50 e 3 nm. A maioria das membranas comerciais de ultrafiltração é constituída de materiais poliméricos, contudo, as não poliméricas como membranas cerâmicas permitem operar a temperaturas mais elevadas (acima de 150 °C) e em meios quimicamente mais agressivos. Uma de suas maiores vantagens é ser quimicamente inerte, apresentando resistência a solventes orgânicos e características únicas de superfície, proporcionando vida útil e prolongada.

Em estudos para a recuperação de soluções de limpeza, Räsänen, Nystrom e Tossavainen (2002) conduziram experimentos com o objetivo de purificar soluções de limpeza cáustica e ácida de laticínios (CIP – Clean in Place). O processo com membranas reduziu a DQO (demanda química de oxigênio) contida na solução cáustica de lavagem de 76 a 90%, dependendo da relação de concentração usada. O conteúdo alcalino e ácido do permeado foi semelhante à alimentação, indicando uma boa taxa de recuperação. As membranas tiveram seus fluxos restabelecidos após procedimento de limpeza convencional. Chen, Stencil e Ferguson (1999) utilizaram duas membranas de diferentes materiais (uma de  $ZrO_2$  e duas de  $\alpha-Al_2O_3$ ) para remover óleos e graxas de soluções alcalinas de limpeza. A membrana de  $ZrO_2$  removeu completamente os óleos e graxas, e sua permeabilidade podia ser restabelecida em até 75% do valor inicial. Choe et al. (2005) utilizaram o processo de nanofiltração, com membrana de polisulfona, para a recuperação da soda cáustica de efluentes derivados da produção de poliéster.

Tarleton e Wakeman (1993) citados por Prato (2003) estudaram o efeito da partícula e do tamanho dos poros sobre o declínio do fluxo de permeado, e obtiveram dados experimentais de um sistema de microfiltração controlado por computador. Observaram que alterando o tamanho das partículas da alimentação, de maneira sistemática, ocorre uma redução significativa das taxas de fluxo.

Soluções de limpeza são utilizadas nos mais diversos tipos de indústrias, desde farmacêuticas a de alimentos, e representam uma grande fatia dos insumos de produção. Como exemplo, temos as fábricas de produção de gelatina, nas quais para cada 20 toneladas de produto final, são consumidas 6 toneladas de hidróxido de sódio e 4,5 milhões de litros de água. Baseado em

dados de 2004, estima-se que o mercado mundial de gelatina movimentada mais de US\$ 2 bilhões por ano.

No Brasil já ocorre a cobrança pela captação, consumo e despejo da água utilizada de volta ao rio sem o devido tratamento. Dessa maneira, a indústria deverá reutilizar a água como forma de redução de custos. Isto explica o crescente número de projetos de pesquisa na área ambiental, cujos investimentos são compensados com a redução do custo de água e compra de insumos. Uma vez que a água é solvente indispensável na formulação de soluções de limpeza de interesse industrial, quando se recuperam soluções de limpeza também são reaproveitados grandes volumes de água. Dessa forma, ações neste sentido resultam na redução crescente de desperdícios, contribuindo significativamente para a preservação dos recursos naturais, para a saúde financeira das empresas e conseqüentemente para a geração de novos postos de trabalho.

No presente trabalho buscou-se avaliar o emprego da ultrafiltração na recuperação da solução de soda cáustica empregada no tratamento do couro bovino para a produção de gelatina, utilizando-se para isto membranas cerâmicas.

## 2 Material e métodos

### 2.1 Material

A suspensão, que contém a solução de soda cáustica, utilizada neste trabalho foi fornecida por uma indústria de gelatina de grande porte, localizada no estado do Paraná. A solução foi gerada no pré-tratamento do couro bovino. As amostras foram coletadas após pelo menos 5 dias em processo, o qual era a média do tempo que o couro ficava sob tratamento com a solução. Na ultrafiltração foram utilizadas membranas cerâmicas de  $TiO_2/\alpha-Al_2O_3$  com diâmetro de 7  $\mu m$ , comprimento de 250  $\mu m$  e diâmetros médios de poros de 0,01, 0,05 e 0,1  $\mu m$ . O módulo utilizado foi a unidade de micro/ultrafiltração Koch Membrane System, modelo Protosep IV modificado.

### 2.2 Métodos

#### *Tratamento prévio da suspensão*

A suspensão foi armazenada em bombonas de 50 L e mantida sob refrigeração para então ser posteriormente utilizada no processo de separação. Visando a remoção de material grosseiro presente na suspensão, realizou-se uma separação prévia, e para isso foram utilizadas peneiras estáticas com tela de metal (mesh 115). Dessa forma, o filtrado tornava-se pronto para ser submetido ao processo de ultrafiltração.

Este tratamento prévio foi realizado para as amostras utilizadas na fase inicial da pesquisa, denominada como primeira etapa. Terminada a primeira etapa, e de posse da melhor condição operacional avaliada com os experimentos realizados, submeteu-se ao processo de centrifugação uma suspensão semelhante à utilizada na primeira etapa, processo este realizado em centrífuga da marca Científica, modelo 6000D (de rotor horizontal com 4 adaptadores para frascos de 500 mL), tornando-a também pronta para ser utilizada no processo de

**Tabela 1.** Média dos resultados das análises realizadas nas soluções utilizadas como alimentação da primeira etapa.

| PH    | Concentração de NaOH (%) | SST <sup>1</sup> (ppm) | SSV <sup>2</sup> (ppm) | ST <sup>3</sup> (ppm) | SV <sup>4</sup> (ppm) | Cinza (%) | DQO <sup>5</sup> (ppm) | Cor transmitância (620 nm) |
|-------|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------------|----------------------------|
| 12,96 | 0,70                     | 3825                   | 2644                   | 30265                 | 12170                 | 39,99     | 22750                  | 0,94                       |

<sup>1</sup>SST – sólidos totais em suspensão; <sup>2</sup>SSV – sólidos suspensos voláteis; <sup>3</sup>ST – sólidos totais; <sup>4</sup>SV – sólidos voláteis; e <sup>5</sup>DQO – demanda química de oxigênio.

**Tabela 2.** Resultado das análises realizadas nas soluções utilizadas como alimentação da segunda etapa.

| PH    | Concentração de NaOH (%) | SST <sup>1</sup> (ppm) | SSV <sup>2</sup> (ppm) | ST <sup>3</sup> (ppm) | SV <sup>4</sup> (ppm) | Cinza (%) | DQO <sup>5</sup> (ppm) | Cor transmitância (620 nm) |
|-------|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------------|----------------------------|
| 12,83 | 0,93                     | 4425                   | 2850                   | 40205                 | 18041                 | 44,87     | 36800                  | 0,66                       |

<sup>1</sup>SST – sólidos totais em suspensão; <sup>2</sup>SSV – sólidos suspensos voláteis; <sup>3</sup>ST – sólidos totais; <sup>4</sup>SV – sólidos voláteis; e <sup>5</sup>DQO – demanda química de oxigênio.

ultrafiltração. As amostras centrifugadas foram utilizadas na fase da pesquisa denominada segunda etapa.

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentadas as características físico-químicas das soluções alimentadas no tanque (reservatório de alimentação) do módulo de micro/ultrafiltração na primeira etapa e segunda etapa da pesquisa.

#### Ultrafiltração da solução

O sistema de ultrafiltração utilizado foi constituído de bomba de alimentação, módulo de ultrafiltração, manômetros e tanques de armazenamento da alimentação e do permeado, fluxômetro e balança digital, conforme esquematizado na Figura 1.

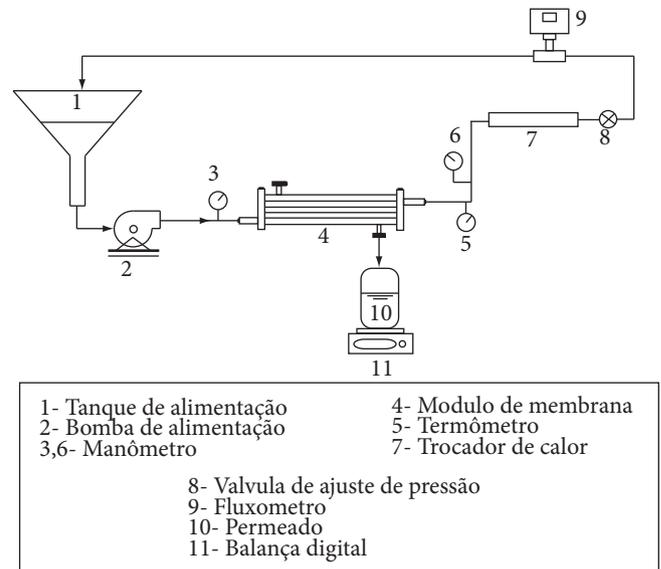
As condições operacionais como a pressão transmembrana, a temperatura de operação e o diâmetro médio de poros foram fixados de acordo com a Tabela 3. Tais condições foram determinadas experimentalmente baseadas em ensaios preliminares segundo Lima (2004).

Os ensaios foram realizados em sistema batelada e a unidade de micro/ultrafiltração alimentada com 8 litros de solução previamente tratada. Com o auxílio da bomba, iniciou-se o escoamento através do sistema. Ao alcançar o módulo, onde está localizada a membrana, a solução foi separada em duas correntes distintas: permeado e concentrado. O permeado foi coletado, enquanto o retido retornava ao tanque de alimentação. O fluxo permeado, em kg/h.m<sup>2</sup>, foi determinado com o auxílio de uma balança digital. Os ensaios terminavam quando se atingiam volumes de permeado de 3000 mL na primeira etapa (suspensão previamente peneirada) e de 5500 mL na segunda etapa (suspensão previamente centrifugada).

A partir dos dados experimentais, o fluxo permeado estabilizado foi obtido para cada condição de operação.

#### Limpeza do sistema e recuperação da membrana

Com o intuito de assegurar que a membrana estivesse completamente limpa após o processamento da solução, fixou-se como parâmetro para o reconhecimento da limpeza da membrana o fluxo de permeado com água pura a 30 °C e 1 kgf/cm<sup>2</sup>. Após a ultrafiltração da solução, realizou-se a limpeza do sistema através de enxágüe com água destilada, seguido de recirculação de solução aquosa de NaOH (1%) a 50 °C por 45 minutos e enxágüe final até neutralização do pH. Em seguida, verificou-se o fluxo com água destilada. Caso o fluxo não retornasse próximo

**Figura 1.** Esquema simplificado do processo de ultrafiltração.**Tabela 3.** Condições operacionais do processo de recuperação de solução de soda cáustica.

| Diâmetro médio de poros das membranas (μm)   | 0,01 | 0,05 | 0,10 |
|--|------|------|------|
| Pressão transmembrana (kgf/cm <sup>2</sup> ) |      | 2,5  |      |
|  |      | 3,5  |      |
|  |      | 4,5  |      |
| Temperatura (°C)                             |      | 25   | 50   |

ao original, repetia-se o procedimento com ácido cítrico ou nítrico (0,5%) por 30 minutos. Além da limpeza do sistema, este procedimento também visou à recuperação e posterior reutilização da membrana.

#### Análises físico-químicas

Os procedimentos de análise química para a determinação dos parâmetros abaixo relacionados (parâmetros para classificação da água de efluente) foram realizados conforme os métodos de química analítica descritos no Standard Methods (CLESCERI, 1998), sendo: Concentração de Soda Cáustica (Conc.%), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Cinzas (%) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Essas análises foram realizadas com o intuito de se obter dados que

quantifiquem a capacidade de retenção da membrana, no tocante a sólidos particulados e/ou matéria orgânica, bem como na quantificação da eficiência da ultrafiltração para a recuperação de solução de soda cáustica. A análise de cor foi realizada com o mesmo objetivo, fazendo a leitura em espectrofotômetro previamente calibrado com água destilada.

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Influência da pressão transmembrana, temperatura e do diâmetro médio de poros das membranas sobre o fluxo permeado – primeira etapa

Em todos os experimentos realizados pode-se observar que o fluxo permeado diminuiu com o tempo de processamento, até atingirem o patamar onde permaneceram estabilizados. Para cada membrana, temperatura e pressão de operação, os fluxos permeados medidos após estabilização são mostrados na Tabela 4.

De maneira geral, o fluxo permeado aumentou com o aumento da temperatura para todas as membranas e pressões transmembranas, com exceção da membrana de 0,01  $\mu\text{m}$  quando operada a 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>. Isso provavelmente se deve ao fato de que a elevação da temperatura diminui a viscosidade da solução, aumentando a difusividade e facilitando o escoamento, resultando assim no aumento de fluxo através da membrana. No caso em que este comportamento não foi observado, interações soluto/membrana e a influência do aumento da temperatura sobre as características do soluto e do tamanho das partículas podem ser responsáveis pelo fenômeno.

##### *Membrana de diâmetro médio de poros de 0,10 $\mu\text{m}$*

Para a membrana de 0,10  $\mu\text{m}$  verificou-se que tanto a 25 como a 50 °C, o fluxo permeado se apresentou menor para a pressão de operação de 2,5 kgf/cm<sup>2</sup> se comparado às demais pressões de operação. Esse comportamento pode ser devido à influência da pressão de operação na velocidade de escoamento tangencial. Pressões menores geram velocidades de recirculação tangenciais também menores, causando a formação de tortas mais espessas, as quais sob pressão tendem a compactar-se, ocasionando a redução de fluxo permeado. Adicionalmente não se verificaram diferenças significativas quando comparados os fluxos permeados das pressões de operação de 3,5 e 4,5 kgf/cm<sup>2</sup>, independentemente da temperatura de operação. Neste caso pode-se supor que sob maiores velocidades tangenciais, foram formadas tortas de menor espessura, facilitando a permeação dos compostos de diâmetro menor que o diâmetro médio da membrana.

##### *Membrana de diâmetro médio de poros de 0,05 $\mu\text{m}$*

Para a membrana de 0,05  $\mu\text{m}$  verificou-se que tanto a 25 como a 50 °C, o fluxo permeado diminuiu com o aumento da pressão de operação. Esse fato pode ser explicado pelo fato da suspensão poder apresentar em sua distribuição uma fração de partículas com diâmetro na faixa de 0,05  $\mu\text{m}$ . Segundo Tarlenton e Wakeman (1993), as membranas podem ser bloqueadas quando as moléculas com aproximadamente o mesmo tamanho médio de poros das membranas tentam passar, ficando retidas no seu interior e dessa forma dificultam a permeação. Com o aumento da pressão, as partículas então preencheriam os poros da membrana a uma taxa mais alta, contribuindo para a redução do fluxo permeado após estabilização.

##### *Membrana de diâmetro médio de poros de 0,01 $\mu\text{m}$*

Para a membrana de 0,01  $\mu\text{m}$  verificou-se que a 25 °C o fluxo permeado estabilizado diminuiu quando se aumentou a pressão de operação. Inversamente, a 50 °C notou-se que o fluxo permeado aumentou com o aumento da pressão de operação. Com base nos dados, pode-se intuir que a suspensão pode apresentar em sua distribuição uma fração de partículas com diâmetro na faixa de 0,01  $\mu\text{m}$ . As partículas na faixa de 0,01  $\mu\text{m}$  podem apresentar uma fração que seja solubilizável em temperaturas de 50 °C, dessa forma contribuem para a diminuição da viscosidade da suspensão, além de diminuir o bloqueio dos poros da membrana, aumentando o fluxo permeado. Com relação ao pequeno fluxo de permeado obtido na condição de operação de 50 °C e pressão de 2,5 kgf/cm<sup>2</sup>, pode-se intuir que a pequena pressão aplicada não foi suficiente para vencer a perda de carga necessária à passagem das partículas (não solubilizadas) através dos poros da membrana, culminando com a formação de uma torta mais espessa e menor fluxo permeado.

#### 3.2 Influência dos parâmetros operacionais sobre a qualidade do permeado – primeira etapa

A qualidade do permeado foi obtida avaliando-se os resultados das análises: Concentração, SST, SSV, ST, SV, Cinzas, DQO e Cor. Com o objetivo de estabelecer uma relação entre os resultados obtidos durante a análise dos resultados, daremos maior atenção a DQO e à Concentração de Soda Cáustica. Como a DQO engloba todos os demais parâmetros analisados, ela é um indicativo do teor de matéria orgânica presente na solução, e a Concentração de Soda Cáustica por se tratar do composto que se deseja recuperar.

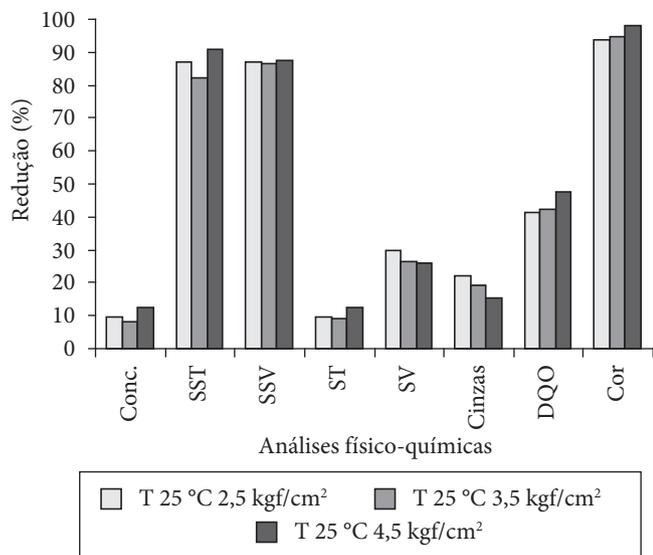
**Tabela 4.** Influência da pressão transmembrana, da temperatura e do diâmetro médio de poros sobre o fluxo permeado estabilizado (kg/h.m<sup>2</sup>).

| Diâmetro médio de poros ( $\mu\text{m}$ ) | 25 °C                   |                         |                         | 50 °C                   |                         |                         |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|   | 2,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 4,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 2,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 4,5 kgf/cm <sup>2</sup> |
| 0,01                                      | 110                     | 91                      | 69                      | 53                      | 117                     | 206                     |
| 0,05                                      | 204                     | 101                     | 53                      | 375                     | 286                     | 135                     |
| 0,10                                      | 93                      | 101                     | 99                      | 168                     | 321                     | 310                     |

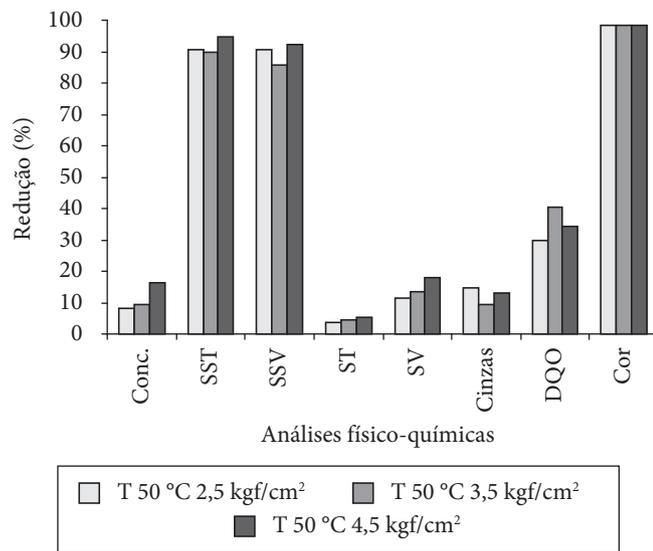
*Avaliação da qualidade do permeado para a membrana de 0,01 µm*

Conforme se observa nas Figuras 2 e 3, vemos que os histogramas de Concentração e DQO não seguem uma tendência determinada com a variação da pressão de operação para a membrana de 0,01 µm, ou seja, seguem um comportamento com variações não significativas e aleatórias. Os histogramas também mostram que pouca soda ficou retida na membrana, o que foi um fator positivo, apresentando uma taxa de recuperação de 84 a 92%.

Contudo, pode-se observar que os valores de redução de DQO diminuíram com o aumento da temperatura de ope-



**Figura 2.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,01 µm para a temperatura de 25 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.

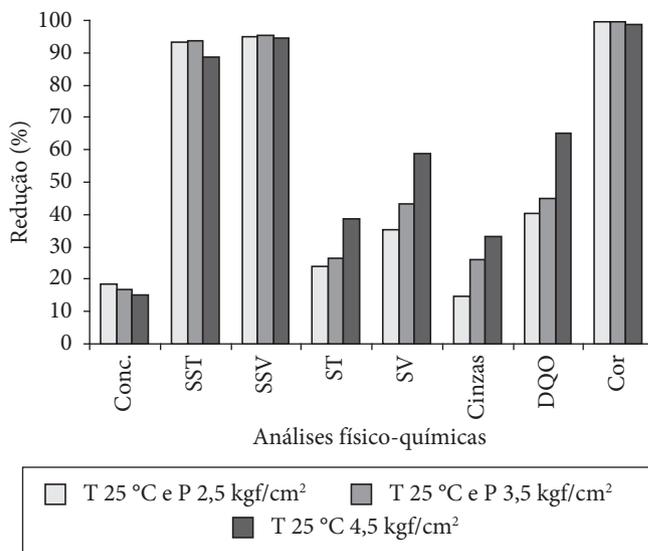


**Figura 3.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,01 µm para a temperatura de 50 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.

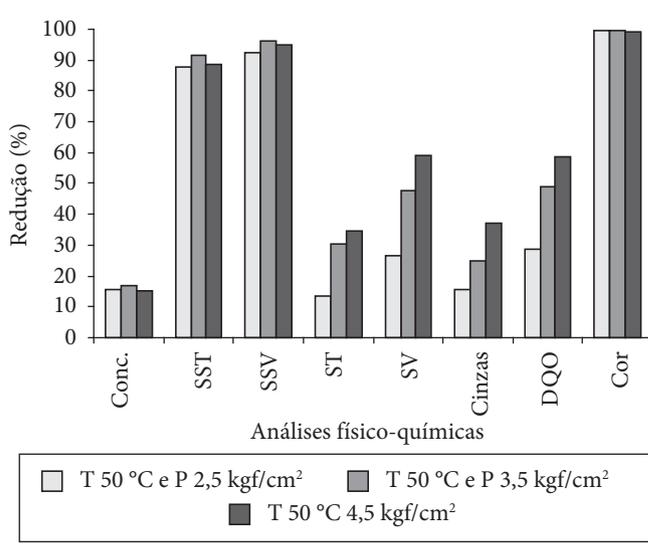
ração de 25 para 50 °C. Ou seja, uma quantidade maior de matéria orgânica foi capaz de permear a membrana, fato que provavelmente se deve ao aumento da solubilidade de alguns compostos em suspensão, ocasionando maior permeabilidade dos mesmos.

*Avaliação da qualidade do permeado para a membrana de 0,05 µm*

Conforme se observa nas Figuras 4 e 5, vê-se que os histogramas de concentração não seguem uma tendência determinada com a variação da pressão de operação para a membrana de 0,05 µm. A recuperação de soda atingiu um valor máximo



**Figura 4.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,05 µm para a temperatura de 25 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.

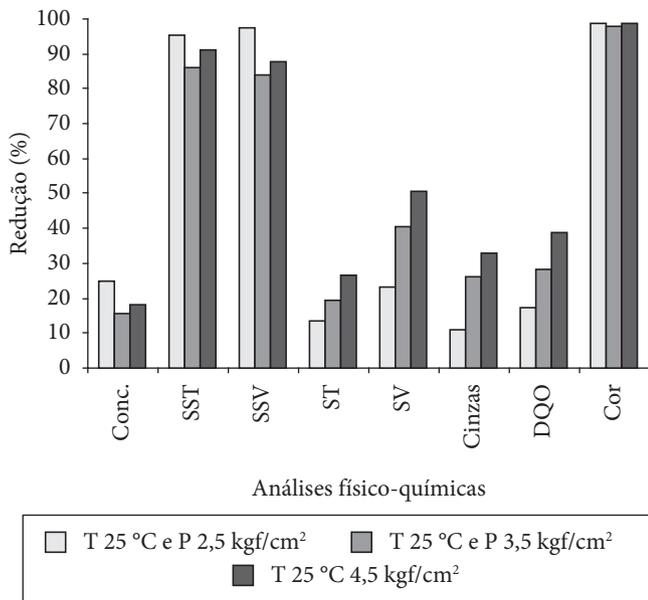


**Figura 5.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,05 µm para a temperatura de 50 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.

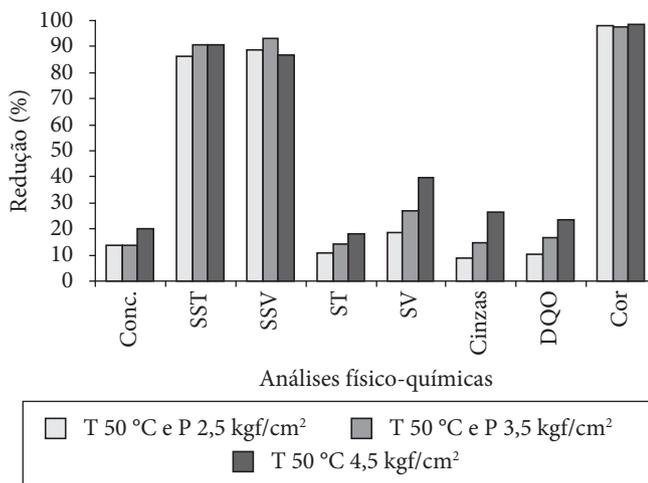
de 85%. Já nos histogramas de DQO observa-se um aumento da redução de DQO com o aumento da pressão de operação, tanto a 25 como a 50 °C. Pode-se observar também, de um modo geral, uma pequena diminuição no valor de redução percentual de DQO com o aumento da temperatura, a exemplo do ocorrido com a membrana de 0,01 µm.

#### *Avaliação da qualidade do permeado para a membrana de 0,10 µm*

Conforme se observa nas Figuras 6 e 7, os histogramas de concentração não seguem uma tendência determinada com a variação da pressão de operação para a membrana de 0,10 µm.



**Figura 6.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,10 µm para a temperatura de 25 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.



**Figura 7.** Resultado das análises de redução percentual da membrana 0,10 µm para a temperatura de 50 °C e para as três pressões transmembranas utilizadas.

A recuperação de soda máxima foi de 87%. Já nos histogramas de DQO observa-se um aumento da redução de DQO com o aumento da pressão de operação, tanto a 25 como a 50 °C. Contudo, pode-se observar que os valores de redução de DQO diminuíram com o aumento da temperatura de operação de 25 para 50 °C, a exemplo das duas membranas anteriores.

Notou-se que a membrana de 0,10 µm, por apresentar diâmetros de poros maiores, foi a que apresentou, em geral, as menores reduções percentuais de DQO, ou seja, mais moléculas foram capazes de permear a membrana.

### **3.3 Influência da temperatura sobre o fluxo e qualidade do permeado – segunda etapa**

Na segunda etapa centrifugou-se a solução e utilizou-se o sobrenadante para a realização da ultrafiltração na pressão de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>, nas duas temperaturas: 25 e 50 °C para as três membranas. Comparou-se estes resultados aos obtidos com a mesma solução, previamente peneirada e posteriormente ultrafiltrada nas mesmas condições. Para cada membrana e temperatura, os fluxos permeados medidos estão apresentados na Tabela 5.

Para todas as membranas, o aumento da temperatura causou aumento de fluxo permeado. Para a membrana de 0,01 µm, na temperatura de 25 °C, o efeito da centrifugação sobre o fluxo permeado foi muito pequeno, não justificando a centrifugação da solução antes da alimentação da unidade de ultrafiltração. Para a temperatura de 50 °C, ocorreu um decaimento acentuado do fluxo, indicando um bloqueio total dos poros desta membrana; este bloqueio provavelmente ocorreu porque na etapa de centrifugação o sobrenadante apresenta partículas pequenas, com o mesmo tamanho dos poros da membrana, bloqueando os mesmos.

Para a membrana de 0,05 µm, a centrifugação da solução antes do processo de ultrafiltração causou um aumento de fluxo de permeado de menos de 2% para a temperatura de 50 °C, e de 40% para a temperatura de 25 °C. Para esta membrana, a centrifugação poderia ser utilizada se houvesse a manutenção da qualidade do produto obtido, além do aumento de fluxo.

A membrana de 0,10 µm teve uma boa resposta quando a solução foi centrifugada antes de alimentar a unidade de ultrafiltração, aumentando a temperatura de 25 para 50 °C. Para esta membrana, a remoção das partículas suspensas e o aumento da temperatura da solução sobrenadante causaram uma diminuição da viscosidade e um aumento da difusividade da solução, facilitando sua permeação através da membrana.

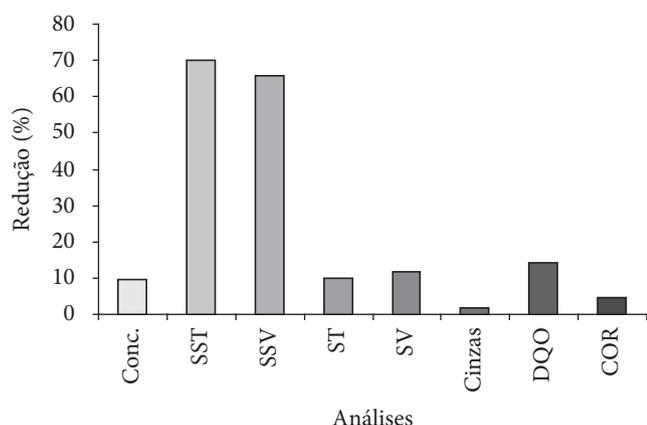
**Tabela 5.** Influência da temperatura e do diâmetro médio de poros sobre o fluxo permeado (kg/h.m<sup>2</sup>).

| Diâmetro médio de poros (µm) | 25 °C                   |                                      | 50 °C                   |                                      |
|------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
|                              | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> centrifugado | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> | 3,5 kgf/cm <sup>2</sup> centrifugado |
| 0,01                         | 70,38                   | 79,51                                | 220,86                  | 7,00                                 |
| 0,05                         | 59,00                   | 83,00                                | 324,00                  | 330,00                               |
| 0,10                         | 57,50                   | 61,00                                | 25,00                   | 276,00                               |

*Comparação da influência da centrifugação e da temperatura sobre a qualidade do permeado*

Inicialmente comparou-se a redução percentual dos parâmetros físico-químicos (concentração, SST, SSV, ST, SV, cinzas e DQO) entre a solução a ser alimentada, previamente peneirada e centrifugada, tal resultado é apresentado na Figura 8. Observa-se que a solução centrifugada apresentou redução em todas as análises, principalmente em relação aos sólidos suspensos totais (70%) e voláteis (65%) e uma redução de 10% na concentração de soda cáustica. Provavelmente a soda cáustica foi arrastada com os sólidos suspensos.

A Figura 9 mostra que a redução percentual entre a solução permeada pela membrana de 0,01 µm e a alimentada quase não se alterou para todos os parâmetros físico-químicos analisados, quando se submeteu a solução ao processo de centrifugação antes de ser ultrafiltrada nas duas temperaturas.



**Figura 8.** Características físico-químicas da solução de soda cáustica centrifugada antes de passar pelo processo de recuperação por membrana.

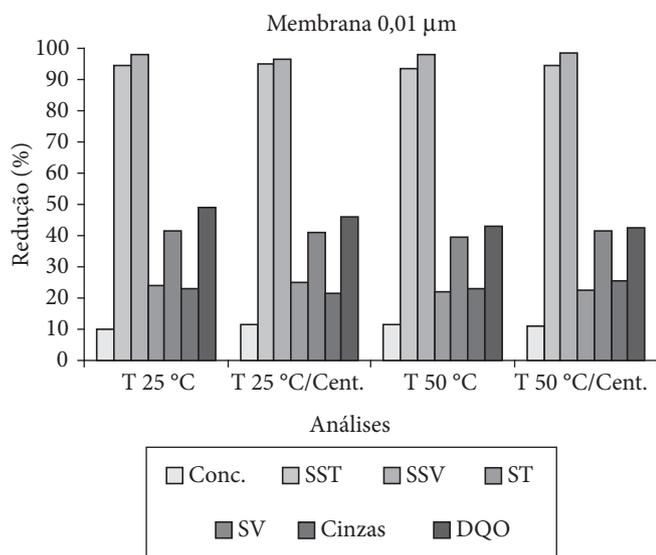
O aumento de temperatura também não causou variações significativas nos parâmetros analisados do permeado que justifiquem o aquecimento, portanto, para esta membrana o processo de centrifugação e o aumento de temperatura não se justificam.

A redução percentual entre a solução permeada pela membrana de 0,05 µm e a alimentada aumentou para todos os parâmetros físico-químico analisados, quando se submeteu a solução ao processo de centrifugação antes de ser ultrafiltrada nas duas temperaturas, o que pode ser observado na Figura 10. Este aumento é considerado ruim quando se leva em conta a concentração da soda cáustica, pois significa que houve aumento da retenção da mesma, quando o que se espera é justamente o contrário, que esta seja inteiramente recuperada no permeado.

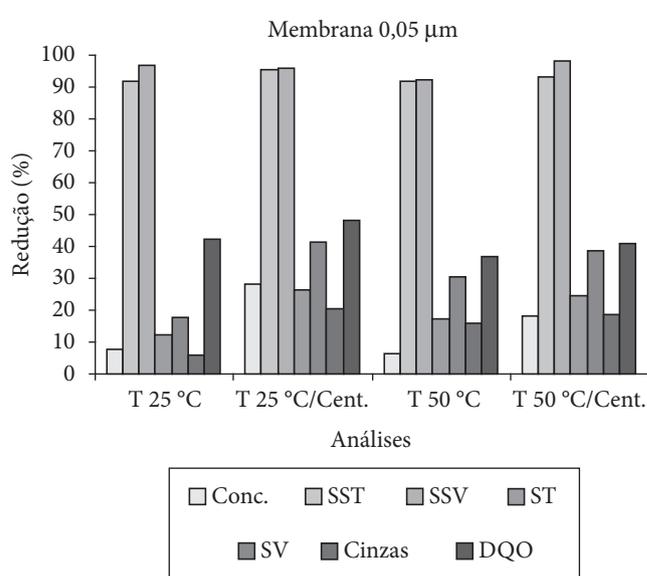
Portanto, para esta membrana, o processo de centrifugação da solução a ser alimentada na unidade de ultrafiltração melhora a retenção dos parâmetros SST, SSV, ST, SV, cinzas e DQO, porém reduz a recuperação de soda cáustica, logo não se justifica.

Ao se comparar a redução percentual da solução de soda cáustica quando submetida ao processo de centrifugação previamente ao processo de ultrafiltração, para a membrana de 0,10 µm, Figura 11, observa-se que para a temperatura de 25 °C há uma redução na retenção de soda de 16,13 para 9,68%, enquanto a 50 °C ocorreu um aumento de 8,60 para 15,05%, portanto, a centrifugação prévia somente aumenta a recuperação da mesma no permeado a 25 °C.

Embora a 25 °C o processo de centrifugação possibilitou a recuperação de maior quantidade de soda cáustica, a redução de retenção de sólidos totais, sólidos voláteis, cinzas e DQO não justifica que se submeta a solução à centrifugação antes da ultrafiltração.



**Figura 9.** Resultado das análises físico-químicas da solução permeada na membrana de 0,01 µm.

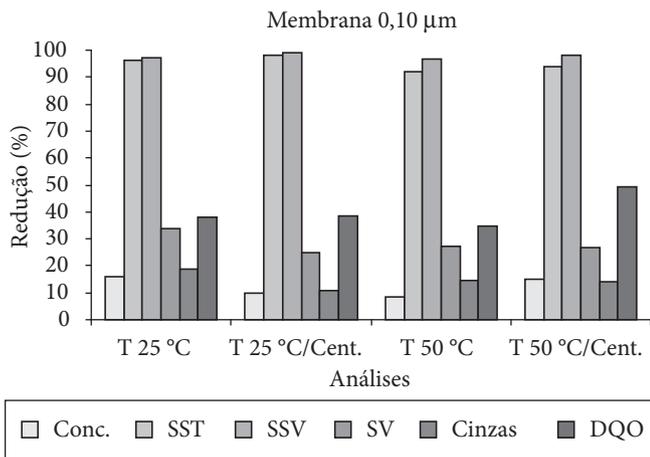


**Figura 10.** Resultado das análises físico-químicas da solução permeada na membrana de 0,05 µm.

Conclui-se a partir desta análise prévia, que o processo de centrifugação não atendeu às expectativas desejadas de melhoria de qualidade do produto permeado, nem tão pouco o aumento da temperatura trouxe os benefícios esperados, logo, não se justifica centrifugar a solução antes de submetê-la à ultrafiltração nem trabalhar a 50 °C, o que implicaria num consumo extra de energia.

Portanto, tomando o processamento a 25 °C, na pressão de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>, faz-se necessário avaliar qual a membrana que fornecerá o melhor fluxo aliado à melhor qualidade do produto.

A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos e os fluxos permeados para as três membranas.



**Figura 11.** Resultado das análises físico-químicas da solução permeada na membrana de 0,10 µm.

**Tabela 6.** Parâmetros físico-químicos do alimentado somente peneirado e dos permeados obtidos na segunda etapa a 25 °C e 3,5 kgf/cm<sup>2</sup> para as três membranas e os respectivos valores de reduções percentuais.

|                                       | Alimentação | 0,01 µm | Redução (%) | 0,05 µm | Redução (%) | 0,10 µm | Redução (%) |
|---------------------------------------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
| Conc. (%)                             | 0,93        | 0,84    | 9,68        | 0,86    | 7,53        | 0,78    | 16,13       |
| SST (ppm)                             | 4425        | 244     | 94,49       | 352     | 94,49       | 172     | 96,11       |
| SSV (ppm)                             | 2850        | 52      | 98,18       | 96      | 96,63       | 76      | 97,33       |
| ST (ppm)                              | 40205       | 30497   | 24,15       | 35223   | 12,39       | 32852   | 18,29       |
| SV (ppm)                              | 18041       | 10537   | 41,59       | 14860   | 17,63       | 11971   | 33,65       |
| CINZAS (%)                            | 44,87       | 34,63   | 45,11       | 42,18   | 6,00        | 36,44   | 18,79       |
| DQO (ppm)                             | 36800       | 18700   | 49,19       | 21200   | 40,42       | 21400   | 41,85       |
| Cor 620nm (%)                         | 0,66        | 97,50   | 99,32       | 88,80   | 99,26       | 86,60   | 99,24       |
| Fluxo permeado (kg/h.m <sup>2</sup> ) | -           | 70,38   | -           | 59,00   | -           | 57,51   | -           |

**Tabela 7.** Parâmetros físico-químicos da solução alimentada ao tanque de calado e que vem do deionizador e da solução permeada pela membrana de 0,01 µm à temperatura de 25 °C na pressão transmembrana de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

|   | Conc. (%) | SST (ppm) | SSV (ppm) | ST (ppm) | SV (ppm) | Cinzas (%) | DQO (ppm) | Cor 620 nm (%) |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|----------|------------|-----------|----------------|
| Solução alimentada ao tanque de calado e que vem do deionizador | 0,85      | 480       | 280       | 22009    | 3234     | 14,50      | 5625      | 49,8           |
| Solução permeada pela membrana de 0,01 µm                       | 0,84      | 244       | 52        | 30497    | 10537    | 34,63      | 18700     | 97,5           |

Os resultados acima mostram que a membrana que forneceu o maior fluxo foi a de diâmetro médio de poros igual a 0,01 µm, apresentando uma recuperação de soda cáustica elevada (90%), 49% de retenção de DQO, a maior retenção entre as três membranas nesta etapa, e a maior retenção percentual de todos os outros parâmetros avaliados, tendo ainda apresentado uma retenção de cor maior que 97%.

A concentração da solução alimentada aos tanques de calado, vinda dos deionizadores, é corrigida de 50% para uma concentração entre 0,80 e 1,30%.

Comparando-se os resultados dos parâmetros físicos e químicos da solução permeada pela membrana de 0,01 µm com os da solução que é alimentada aos tanques do calado, com concentração de soda cáustica próxima à permeada, como mostrado na Tabela 7, observa-se que os sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis apresentaram valores inferiores aos da solução vinda do deionizador. Os tanques de calado são aqueles onde o couro é tratado com hidróxido de sódio para quebrar as ligações de tecido colagênico.

Estes resultados indicam que estes sólidos suspensos são os responsáveis pela cor da solução, pois esta apresenta um valor muito próximo ao da água. As demais variáveis avaliadas (sólidos totais, sólidos voláteis, cinzas e DQO) apresentaram valores superiores aos da solução vinda do deionizador, porém esta solução pode ser reciclada ao processo sem prejuízo da qualidade final da gelatina, que será obtida do couro tratado com essa solução recuperada. Este procedimento acarretará em uma economia de água e de soda cáustica.

#### 4 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, observou-se alguma influência sobre os parâmetros estudados:

- os fluxos permeados diminuiram com o tempo durante o processamento da solução de calado tanto na primeira etapa quanto na segunda;
- o fluxo permeado aumentou com o aumento da temperatura para todas as membranas e pressões transmembranas, exceto para a membrana de 0,01  $\mu\text{m}$  operada a 2,5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ . A elevação da temperatura diminui a viscosidade da solução, aumentando a difusividade desta e resultando no aumento de fluxo através da membrana;
- das condições operacionais avaliadas na primeira etapa, o processamento na pressão transmembrana de 3,5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  foi o que forneceu fluxos razoáveis e uma solução permeada de qualidade desejável. Embora a pressão contribua, em alguns casos, para o aumento do fluxo permeado, devem-se respeitar os limites previstos para cada sistema específico, a fim de se evitar gastos elevados provenientes do consumo de energia com o bombeamento do fluxo;
- o processo de centrifugação realizado na segunda etapa causou redução dos sólidos suspensos totais e voláteis, e também redução na concentração de NaOH, porém não influenciou na qualidade e no fluxo do permeado final;
- o aumento da temperatura de 25 para 50  $^{\circ}\text{C}$  durante o processamento na segunda etapa não trouxe os benefícios esperados na qualidade do produto final;
- a membrana que forneceu maior fluxo durante o processamento na segunda etapa foi a de 0,01  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio de poros processada a 25  $^{\circ}\text{C}$ , apresentando uma recuperação de 90% de soda cáustica e redução de 97% de cor; e
- a solução permeada pela membrana de 0,01  $\mu\text{m}$  a 25  $^{\circ}\text{C}$  apresenta qualidade suficiente para ser reciclada ao processo sem prejuízo da qualidade final da gelatina.

Portanto, os processos com membrana mostram-se promissores na recuperação de solução de soda cáustica utilizada no processo de produção de gelatina, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

### Referências bibliográficas

- CHEN, A. S. C.; STENCEL, N.; FERGUSON, D. Using ceramic membrane to recycle two noionic alkaline metal-cleaning solutions. **Journal of Membrane Science**, New York - USA, v. 162, Issues 1-2, p. 219-234, 1999.
- CHOE, E. K. et al. NF process for the recovery of caustic soda and concentration of disodium terephthalate from alkaline wastewater from polyester fabrics. **Desalination**, Amsterdam, v. 186, Issues 1-3, p. 29-37, 2005.
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Baltimore, U.S.A: American Public Health Association, 1998.
- HAMZA, A. et al. Development of membrane with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, New York - USA, v. 131, p. 217-227, 1997.
- LIMA, E. R. **Recuperação com Membranas da Solução de Soda Cáustica Usada no Tratamento do Couro Bovino na Produção de Gelatina**, Maringá, PR, 2004. Dissertação de Mestrado - UEM.
- PRATO, A. M. **Clarificação por Ultrafiltração da Polpa Integral de Acerola Tratada Enzimaticamente – Membrana Cerâmica**, Maringá, 2003. Dissertação de Mestrado – UEM.
- RÄSÄNEN, E.; NYSTROM, J. S.; TOSSAVAINEN, O. Purification a regeneration of diluted caustic and acid washing solutions by membrane filtration. **Desalination**, Amsterdam, v. 149, Issues 1-3, p. 185-190, 2002.
- SCHNEIDER, R. P. **Membranas Filtrantes Para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso**. 1 ed. São Paulo: Editora Abes, 2001.
- TARLETON, E. S.; WAKEMAN, R. J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration. Part I – Effects of Particle and Pore Size. **Trans. IChemE**, UK, v. 71, Part. A, 1993.