MARIA THEREZA DE MORAES SANTOS GOMES

UNICAMP

CONCENTRAÇÃO DA VINHAÇA POR MICROFILTRAÇÃO SEGUIDA DE NANOFILTRAÇÃO

CAMPINAS - SP
2011

MARIA THEREZA DE MORAES SANTOS GOMES

CONCENTRAÇÃO DA VINHAÇA POR MICROFILTRAÇÃO SEGUIDA DE NANOFILTRAÇÃO

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Área de concentração: Engenharia de processos aplicados à indústria de alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto

CAMPINAS - SP
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Gomes, Maria Thereza de Moraes Santos
G585c Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração / Maria Thereza de Moraes Santos Gomes. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Luiz Antonio Viotto
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Vinhaça. 2. Microfiltração. 3. Nanofiltração. 4. Membranas. I. Viotto, Luiz Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Título em inglês: Vinasse concentration by microfiltration followed by nanofiltration
Palavras-chave em inglês (Keywords): Vinasse, Microfiltration, Nanofiltration, Membranes
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora: Luiz Antonio Viotto
Daniela Helena Pelegrine Guimarães
Francisco Maugeri Filho
Data da defesa: 08/04/2011
Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação **Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração** defendida em ___/___/____ por **Maria Thereza de Moraes Santos Gomes** aprovado pela comissão julgadora em ___/___/____.

_____

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
DEA – FEA – UNICAMP (Orientador)

_____

Profª. Drª. Daniela Helena Pelegrine Guimarães
Universidade de Taubaté - UNITAU (Membro Titular)

_____

Profª. Drª. Márcia de Souza Araki
Faculdade Pitágoras (Membro Titular)

_____

Profª. Drª. Leila Peres
DTP – FEQ – UNICAMP (Suplente)

_____

Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho
DEA – FEA – UNICAMP (Suplente)

Dedico este trabalho aos meus pais, Giovani e Cláudia, pela educação e por serem exemplos de vida. Aos meus irmãos, Camila, Renan e João Victor, que tornaram minha vida muito mais divertida. Ao Jean, pelo amor, carinho e companheirismo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sem Ele, nada seria possível!

Aos meus pais, Cláudia e Giovani, e aos meus irmãos, Camila, Renan e João Victor, que sempre torceram pelos meus desafios e minhas conquistas, pelo carinho, presença e lições de vida.

Ao meu amor, amigo e companheiro, Jean Cláudio, pelo incentivo constante, pelo respeito, cumplicidade e amor dedicado e também por todas as correções de formatação, pelas análises no laboratório, pela compreensão nos momentos de ausência (principalmente finais de semana e feriados) e por tantas outras ajudas na realização deste trabalho. Obrigada por me fazer muito feliz!

Ao Prof. Viotto, pela orientação do trabalho e por sua capacidade de, em todos meus momentos de angústia, com sua serenidade, apontar uma direção, renovando meu ânimo e me proporcionando a tranquilidade necessária para trabalhar, além dos diversos ensinamentos e por toda confiança depositada em mim.

Aos queridos amigos Kaliana e Renato, pela companhia diária, pelos momentos difíceis e milhares de risos que muito me divertiram, pelas ótimas conversas, confidências e por todo apoio e auxílio dado na elaboração deste trabalho. Vocês são amigos valiosos.

À Profa. e amiga Daniela, pela amizade e conselhos que favoreceram para que eu caminhasse sempre adiante no mundo acadêmico.

Aos membros da banca, pelas valiosas sugestões e contribuições no trabalho.

Aos colegas de pós-graduação do DEA/FEA, por todos os momentos agradáveis que compartilhamos.

À técnica Camilla do Laboratório de Medidas Físicas, Cláudia do Laboratório de Processos Fermentativos e Tratamento de Águas Residuárias e Joyce do Laboratório de Engenharia de Processos, por todo apoio técnico e atenção.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia Alimentos da UNICAMP, por ter me concedido a oportunidade de realizar o mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado que permitiu a realização dos estudos.

Ao Eduardo Zaine da Usina Éster, pela doação da vinhaça utilizada no trabalho.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xiii
LISTA DE TABELAS xvii
NOMENCLATURA xxi
RESUMO xxiii
ABSTRACT xxv
1 INTRODUÇÃO 27
2 OBJETIVOS 29
2.1 Objetivos gerais 29
2.2 Objetivos específicos 29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 31
3.1 Vinhaça 32
3.2 Composição química 34
3.3 Vinhaça concentrada 35
3.4 Usos da vinhaça – formas de descarte 38
3.4.1 Fertirrigação 38
3.5 Legislação ambiental 41
3.6 Tecnologia de membranas 42
3.6.1 Membranas 44
3.6.2 Processos 45
3.6.3 Fenômenos envolvidos no processo 47
3.6.4 Parâmetros do processo 50
3.6.5 Modelo Matemático 52
4 MATERIAL E MÉTODOS 53
4.1 Material 53

4.1.1 Matéria-prima 53
4.1.2 Membranas 53
4.2 Célula de filtração 54
4.3 Métodos 56
4.3.1 Determinações analíticas 56
4.3.2 Procedimento Experimental 58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 63
5.1 Características físico-químicas da vinhaça. 63
5.2 Produtos obtidos nos processo de microfiltração e nanofiltração 64
5.2.1 Concentração de Sólidos 66
5.2.2 Concentração de Potássio e Sódio 76
5.2.3 DQO na micro e nanofiltração 82
5.3 Fluxos de permeado 84
5.3.1 Microfiltração 84
5.4 Ajuste ao modelo matemático baseado na Teoria da Renovação de Superfície 96
6 CONCLUSÕES 99
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 103
APÊNDICES 111
APÊNDICE A - Curvas de fluxos de permeado da MF (Unidade de laboratório) 111
APÊNDICE B - Curvas de fluxos de permeado da NF (Unidade de laboratório) 127
APÊNDICE C - Ajuste ao modelo matemático baseado na Teoria da Renovação da Superfície, onde o fluxo é variável com o tempo 159
APÊNDICE D – Curva padrão para determinação da DQO 161

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma da fabricação do álcool e do açúcar a partir de cana-de-açúcar. Fonte: UDOP (2010). 33

Figura 3.2: Esquema de um processo de separação por membranas. 43

Figura 3.3: Esquema da filtração convencional e da filtração tangencial. 45

Figura 3.4: Polarização de concentração na superfície da membrana. 48

Figura 3.5: Mecanismo de incrustação na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial (interno) de poros; (c) camada polarizada. 50

Figura 4.1: Equipamento de escala laboratorial de célula de micro, ultra e nanofiltração. 55

Figura 4.2: Fotografia da unidade laboratorial. 56

Figura 4.3: Fluxograma do processo em laboratório. 59

Figura 5.1: Vinhaça, concentrado e permeado na MF no FC=4. 65

Figura 5.2: Alimentação, concentrado e permeado na NF no FC=2. 66

Figura 5.3: Diagrama mostrando os volumes de água e de sólidos totais produzidos nas etapas de MF utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar seguido de NF com PES 1000 Da a 35 bar. 74

Figura 5.4: Diagrama mostrando os volumes de água e de sólidos totais produzidos nas etapas de MF utilizando membrana de PVDF 0,2 µm a 1 bar seguido de NF com PES 1000 Da a 35 bar.. 75

Figura 5.5: Curva de fluxo de permeado em membrana CEL 100 kDa na MF até FC igual a 4. 85

Figura 5.6: Repetições das corridas da MF em membrana CEL 100 kDa para acúmulo de permeado. 87

Figura 5.7: Curvas de fluxo de permeado em membrana PVDF 0,2 µm na MF até FC igual a 4. 88

Figura 5.8: Repetições das corridas da MF em membrana PVDF 0,2 µm para acúmulo de permeado. 89

Figura 5.9: Curvas de fluxo de permeado em membrana de PES com diferentes massa molecular de corte na NF até FC igual a 2, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 90

Figura 5.10: Curvas de fluxo de permeado em membrana de PES com diferentes massa molecular de corte na NF até FC igual a 2, de permeado da PVDF 0,2 µm 1 bar. 91

Figura 5.11: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 300 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm. ... 93

Figura 5.12: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 500 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm. ... 94

Figura 5.13: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 1000 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm. . 95

Figura 5.14: Dados experimentais do fluxo acumulado e a curva ajustada referente ao modelo de renovação de superfície do experimento de CEL 100 kDa a 1 bar..... 97

Figura A.1: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1 bar, de vinhaça in natura..... 113

Figura A.2: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar, de vinhaça in natura..... 115

Figura A.3: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 2,6 bar, de vinhaça in natura..... 117

Figura A.4: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 3,4 bar, de vinhaça in natura..... 119

Figura A.5: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1 bar, de vinhaça in natura. 121

Figura A.6: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1,8 bar, de vinhaça in natura. 123

Figura A.7: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 2,6 bar, de vinhaça in natura. 125

Figura A.8: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 3,4 bar, de vinhaça in natura. 127

Figura B.1: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar..... 129

Figura B.2: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar..... 131

Figura B.3: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar..... 133

Figura B.4: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar..... 135

Figura B.5: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 137

Figura B.6: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 139

Figura B.7: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 140

Figura B.8: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 142

Figura B.9: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 143

Figura B.10: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 145

Figura B.11: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 147

Figura B.12: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 148

Figura B.13: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 150

Figura B.14: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 152

Figura B.15: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 153

Figura B.16: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 155

Figura B.17: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 156

Figura B.18: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 158

Figura D.1: Curva padrão para determinação espectrofotométrica da DQO..... 161

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais parâmetros físico-químicos da vinhaça. 36

Tabela 4.1: Características das membranas fornecidas pela empresa Microdyn-Nadir. 53

Tabela 4.2: Análises físico-químicas e seus respectivos métodos. 57

Tabela 4.3: Condições das corridas a serem realizadas na Unidade de Laboratório. 60

Tabela 5.1: Valores médios dos parâmetros físico-químicos da vinhaça. 63

Tabela 5.2: Resultados das análises de pH, sólidos totais, dissolvidos e suspensos da alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C) dos experimentos de MF. 67

Tabela 5.3: Resultados das análises de pH, sólidos totais e dissolvidos da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1), permeado (P) e concentrado (C) e retenções de sólidos totais dos experimentos de NF. 70

Tabela 5.4: Resultados das análises de pH, sólidos totais e dissolvidos da alimentação proveniente do permeado da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) e retenções de sólidos totais dos experimentos de NF. 71

Tabela 5.5: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de MF. 77

Tabela 5.6: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de NF. 80

Tabela 5.7: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação proveniente do permeado da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de NF. 81

Tabela 5.8: Resultados da análise de DQO da alimentação (A) e da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1) e da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) dos experimentos de MF e NF selecionados. 83

Tabela 5.9: Parâmetros obtidos para o modelo de renovação de superfície. 96

Tabela A.1: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 1 bar, de vinhaça in natura. 111

Tabela A.2: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 1,8 bar, de vinhaça in natura. 113

Tabela A.3: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 2,6 bar, de vinhaça in natura. 115

Tabela A.4: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 3,4 bar, de vinhaça in natura. 117

Tabela A.5: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1 bar, de vinhaça in natura. 119

Tabela A.6: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1,8 bar, de vinhaça in natura. 121

Tabela A.7: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 2,6 bar, de vinhaça in natura. 123

Tabela A.8: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 3,4 bar, de vinhaça in natura. 125

Tabela B.1: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 128

Tabela B.2: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 129

Tabela B.3: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 131

Tabela B.4: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 133

Tabela B.5: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 135

Tabela B.6: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 137

Tabela B.7: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 139

Tabela B.8: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 141

Tabela B.9: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar. 142

Tabela B.10: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 143

Tabela B.11: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 25 bar, de

permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 145

Tabela B.12: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 147

Tabela B.13: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 149

Tabela B.14: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 150

Tabela B.15: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 152

Tabela B.16: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 154

Tabela B.17: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 155

Tabela B.18: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar. 157

NOMENCLATURA

A = Alimentação

A_P = Área de permeação da membrana (m^2)

C_P = Concentração de soluto no permeado

C_C = Concentração de soluto no concentrado

C = Concentrado

CEL = Celulose

FC = Fator de concentração

J = Fluxo de permeado ($kg/m^2.s$, $kg/m^2.h$, $L/m^2.s$, $L/m^2.h$)

J_0 = Fluxo inicial de permeado

J_F = Fluxo final de permeado

m_A = Massa inicial da alimentação (g, mg)

m_P = Massa do permeado (g, mg)

m_C = Massa do concentrado (g, mg)

MF = Microfiltração

NF = Nanofiltração

P = Permeado

P_e = Pressão de entrada da membrana (bar)

P_s = Pressão de saída da membrana (bar)

P_{TM} = Pressão transmembrana (bar)

PES = Polietersulfona

PVDF = Polifluoreto de vinilideno

R = Coeficiente de retenção

R^2 = Coeficiente de correlação

t = Tempo (s, min, h)

v = Velocidade (m/s)

λ = Taxa de declínio do fluxo (h^{-1})

RESUMO

A aplicação de vinhaça na lavoura, como fertirrigação, é prática adotada e muito difundida entre as destilarias brasileiras, existindo inúmeros estudos que comprovam os resultados positivos na produtividade agrícola. Mas devido à normativa CETESB P4.231 o setor sucroalcooleiro se prepara para transportar a vinhaça para distâncias maiores e uma das soluções para o transporte de grandes volumes de vinhaça é o seu uso na forma concentrada nestas áreas. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi concentrar vinhaça utilizando microfiltração (MF) seguida de nanofiltração (NF). Os ensaios foram conduzidos em uma unidade laboratorial à 60ºC e 500 rpm. Para MF, as membranas poliméricas de Celulose (CEL) de 100 kDa e de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) de 0,2 µm, foram submetidas às pressões de 1,0; 1,8; 2,6 e 3,4 bar até fator de concentração (FC) igual a 4, sendo o permeado selecionado direcionado para a NF, usando membranas de Polietersulfona (PES) de 300 Da, 500 Da e 1000 Da e pressões de 15, 25 e 35 bar, até FC igual a 2. O desempenho das membranas foi avaliado através da retenção de sólidos totais e fluxo de permeado. Os resultados da MF mostraram retenções de sólidos totais de 35 a 40% e fluxos de permeado estabilizados por volta de 35 kg/m².h a FC=4. Os permeados selecionados na MF foram com membranas de CEL de 100 kDa a 1,8 bar e de PVDF de 0,2 µm a 1 bar sendo submetidos à NF. As retenções de sólidos totais obtidas na NF foram de 47-75%, sendo as maiores observadas para a membrana de PES de 500 Da. O fluxo de permeado variou de 28,9 a 183,2 kg/m².h a FC=2, no qual o aumento da pressão transmembrana ocasionou o aumento do fluxo e os melhores resultados foram observados para membrana de PES 1000 Da a 35 bar. Os fluxos de permeado obtidos na MF apresentaram curvas típicas de permeação e na NF fluxos paradoxais. Concluiu-se que os processos que apresentaram melhor desempenho global foram com a membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar seguida de PES 1000 Da a 35 bar e PVDF 0,2 µm a 1 bar seguida de PES 1000 Da a 35 bar. O concentrado final apresentou por volta de 3,9% de sólidos totais aumentado a sua concentração para aplicação em áreas mais distantes das usinas e todos os permeados estéreis formados poderão ser concentrados posteriormente ou utilizados em outros processos.

<u>Palavras-chave</u>: Vinhaça, Microfiltração, Nanofiltração, Concentração, Membranas.

ABSTRACT

The application of vinasse on sugar cane plantations as fertirrigation is a practice widespread among alcohol distilleries in Brazil, supported by numerous studies that prove the effectiveness in agricultural productivity. Due to technical guidelines CETESB P4.231 the sugar cane sector has been prepared to carry the vinasse to long-distance areas and a solution to reduce transportation costs is its use in concentrated form on these areas. Inside this context, this study aimed to concentrate vinasse by microfiltration (MF) followed by nanofiltration (NF). The process was carried out in a laboratory unit at 60ºC and 500 rpm. For MF, the polymeric membranes used were Cellulose (CEL) 100 kDa and Polyvinylidene Fluoride (PVDF) 0.2 µm, at 1.0; 1.8; 2.6 and 3.4 bar until concentration factors (CF) of 4. Selected permeate from the MF was subjected to NF, for which 300 Da, 500 Da and 1000 Da molecular weight cut off Polyethersulfone (PES) membranes were evaluated, under three pressure conditions, 15, 25 and 35 bar until CF of 2. The process effectiveness was evaluated by the permeate flux and total solids concentration. Results of MF showed retention coefficients in the range of 35-40% and permeate flux stabilized around 35 kg/m².h at CF=4. The selected MF processes were CEL 100 kDa at 1.8 bar and PVDF 0.2 µm at 1 bar. Retentions in NF around 47-75% and the highest retentions were observed for PES 500 Da. Highest flux ranged from 28.9 to 183.2 kg/m².h at CF=2, at which the increase of transmembrane pressure resulted in higher fluxes and the best results were observed for PES 1000 Da at 35 bar. Permeate fluxes obtained through MF showed typical permeation and for NF flux-paradox was observed. It was concluded that the best overall performance was with CEL 100 kDa at 1.8 bar followed by PES 1000 Da at 35 bar and PVDF 0.2 µm at 1 bar followed by PES 1000 Da at 35 bar. The final retentates had about 3.9% of total solids, the increase in the vinasse concentration may allow its transportation to long-distance areas from distilleries with reduced costs. Also all sterile permeate may be concentrated and further used in other processes.

Keywords: **Vinasse, Microfiltration, Nanofiltration, Concentration, Membranes.**

1 INTRODUÇÃO

Resíduo líquido resultante da etapa de destilação do álcool, a vinhaça, também conhecida como vinhoto e restilo, é o principal efluente das destilarias, devido ao seu alto poder poluidor, considerável volume de produção, bem como pela sua potencialidade de uso. Embora apresente na sua composição química matéria orgânica e teores consideráveis de elementos minerais, principalmente de potássio, a maior porcentagem (cerca de 97%) é representada pela água (SILVA et al., 1983). Sua eliminação de maneira adequada e a baixo custo é um desafio para as indústrias.

A aplicação da vinhaça no canavial, como fertirrigação, é uma prática muito difundida entre as usinas e destilarias brasileiras. Vários trabalhos citam os resultados positivos na produtividade agrícola, além de economia com a aquisição de fertilizantes. Freire & Cortez (2000) citam que a vinhaça proporciona benefícios biológicos, físicos e químicos ao solo, refletindo em maiores produtividades. Entretanto, se aplicada em excesso, pode causar sérias alterações na matéria-prima para a indústria, com resultados negativos no processo tecnológico do caldo.

A Norma Técnica P4.231 (CETESB, 2006) "Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola", em vigor no estado de São Paulo, tem por objetivo estabelecer os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça no solo. Por apresentar elevado conteúdo de água, as áreas mais afastadas das destilarias sofreram restrições a sua aplicação devido aos custos proibitivos de transporte por caminhão. Assim, o setor se prepara para transportar a vinhaça a distâncias cada vez maiores, sendo uma das soluções para o transporte de grandes volumes de vinhaça para as áreas distantes é a sua concentração. Desta forma, a vinhaça concentrada torna-se atrativa para aplicação em terras mais distantes e descontínuas, além de adequar-se à norma técnica de distribuição.

Os processos de separação por membranas como nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e osmose inversa (OI) têm sido aplicado para o tratamento de uma grande variedade de efluentes industriais (LEE & LEUPTOW, 2001; RAUTENBACH et al., 2000). Essa tecnologia não

convencional de clarificação, concentração, purificação e fracionamento vem sendo muito utilizada com o intuito de se reduzir o consumo de energia, assim como melhorar a qualidade dos produtos processados e obter subprodutos de alto valor agregado (MULDER, 2003). A utilização do processo híbrido permite a clarificação da vinhaça na etapa de microfiltração, no qual o produto permeado formado é concentrado na nanofiltração, com a vantagem de se obter fluxos de permeado mais elevados e maiores retenções de sólidos totais.

Dentro deste contexto, a proposta desse trabalho foi, primeiramente, avaliar a utilização dos processos de separação por membranas, a microfiltração seguida de nanofiltração, na concentração da vinhaça, contribuindo, desta forma, para maior estabilidade do produto e redução do volume a ser transportado e consequentemente, no custo com o transporte. A influência da pressão, do diâmetro de poros e do material da membrana nos processos da micro e nanofiltração também foram estudadas. Além disso, foi avaliado o efeito desses parâmetros na retenção de sólidos totais, a fim de se obter concentrados com a possibilidade de aplicação nos canaviais, além da produção de permeados estéreis que poderão ser concentrados posteriormente ou utilizados em outros processos na indústria sucroalcooleira. Os resultados obtidos para microfiltração e nanofiltração, utilizando célula de laboratório, foram ajustados a modelos matemáticos existentes na literatura que descrevem o comportamento do fluxo de permeado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho foi concentrar a vinhaça através da microfiltração seguida de nanofiltração.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as características físico-químicas da alimentação, concentrado e permeado da micro e nanofiltração dos ensaios na unidade laboratorial;

- Verificar o efeito do material, diâmetro dos poros das membranas e da pressão na composição do permeado e concentrado da micro e nanofiltração e no fluxo de permeado, mantendo velocidade de rotação e temperatura fixas;

- Selecionar a membrana da micro e nanofiltração que apresentar em maiores retenções de sólidos totais e/ou fluxo de permeado.

- Verificar o ajuste de modelos matemáticos semi-empíricos descritos na literatura às curvas de fluxo de permeado obtidas experimentalmente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil é hoje o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e de etanol. O Estado de São Paulo é responsável por mais de 60% da produção nacional de açúcar e álcool e por 70% das exportações. Em média, 55% da cana brasileira são convertidos em álcool e 45% em açúcar (AMACHADO & HABIB, 2009). Planta-se cana no Centro-Sul (Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e Paraná) e no Norte-Nordeste, o que permite dois períodos de safra: de maio a novembro no Centro-Sul e de setembro a março no Norte-Nordeste. (UNICA, 2009).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2010), órgão ligado ao Ministério da Agricultura, a previsão para a safra 2010/2011, cuja colheita iniciou-se em abril de 2010 e findará em novembro do mesmo ano, sendo comercializada em 2011, será de aproximadamente 651,51 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, superando em 7,8% a safra 2009/2010, alcançando recorde nacional. A perspectiva é que na safra 2018/2019, o Brasil atinja a produção de 47,3 milhões de toneladas métricas de açúcar e 59 bilhões de litros de etanol.

Há cerca de 35 anos, o governo federal apresentou um estímulo relevante à produção de etanol como combustível, iniciado com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que foi instituído com a emissão do Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975, baseando-se, inicialmente, apenas na produção de álcool anidro para mistura nos carros à gasolina. E embora tenha sido criado em 1975, somente na década de 80, após o segundo choque do petróleo, em 1979, é que ocorreu um crescimento vigoroso em investimentos, subsídios e produtividade; em vista disto, as áreas de produção de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.) vêm aumentando continuamente, sobretudo na região Centro-Oeste do Brasil (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). Concomitantemente ao aumento da produção de etanol, é também acrescida a produção de vinhaça, um subproduto oriundo da sua fabricação. Para cada litro de etanol são produzidos de doze a dezoito litros de vinhaça (ANA et al., 2009), cuja composição é bastante variável.

3.1 Vinhaça

Segundo Freire & Cortez (2000) *"A vinhaça de cana-de-açúcar é um líquido de cor marrom escuro, de natureza ácida, que sai da bica de destilação à temperatura de aproximadamente 107°C, com cheiro que vai do adstringente ao nauseabundo, qualidade que está relacionada ao teor residual de açúcar o qual, por sua vez provoca um processo de putrefação tão logo a vinhaça é descarregada, liberando gases fétidos que tornam os ambientes insuportáveis."*. Silva & Silva (1986) relataram que a vinhaça apresenta como um líquido de cor parda clara, logo que coletado nas descargas da torre de destilação e escurece a medida que se oxida pela exposição do ar. O seu pH é usualmente baixo (3,7 a 4,5) e a presença de ácido sulfúrico livre, usado nas dornas de fermentação, torna-o corrosivo.

A vinhaça é o principal subproduto da indústria sucroalcooleira. Devido ao seu alto poder poluidor e por apresentar um volume considerável de produção, é uma preocupação para as usinas a sua disposição e destinação. É caracterizada por elevadas taxas de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (42.000–100.000 mg/L) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) (10.000–210.000 mg/L) (FREIRE & CORTEZ, 2000). Braunbeck et al. (1999) observam que se trata de um material que contém baixa concentração de sólidos (2 à 4%), onde se destaca a matéria orgânica, em maior quantidade. Em termos minerais apresenta quantidade apreciável de potássio e quantidade média de cálcio e magnésio.

As fases do processo da industrialização da cana-de-açúcar para a obtenção de álcool e açúcar podem ser observadas na Figura 3.1. Pode-se constatar que a vinhaça é formada como um resíduo nas colunas de destilação durante o processo de produção do álcool. Como mostra ainda a Figura 3.1, a vinhaça pode ser utilizada nos canaviais "in natura" ou após ser concentrada.

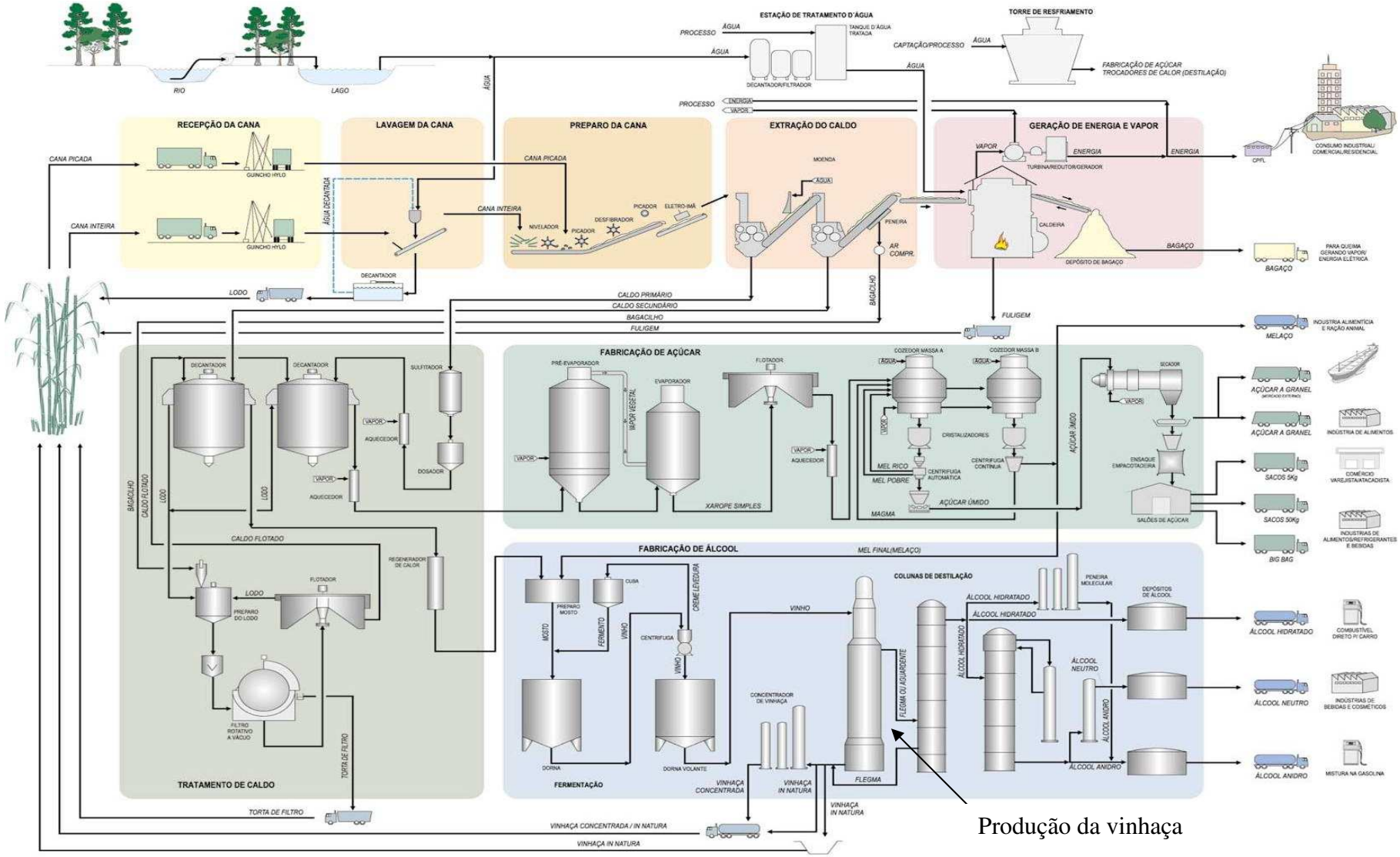


Figura 3.1: Fluxograma da fabricação do álcool e do açúcar a partir de cana-de-açúcar. Fonte: UDOP (2010).

Por definição numa usina de produção de etanol, mosto são os líquidos susceptíveis a sofrer fermentação, vinhos são os líquidos já fermentados e vinhaça é o resíduo líquido da destilação dos vinhos. Na indústria sucroalcooleira são gerados três tipos de vinhaça em função da origem, o mosto de melaço é obtido no processo de cristalização do caldo da cana-de-açúcar, que é enviado às dornas de fermentação, resultando no vinho que é encaminhado à destilação, formando o etanol hidratado e um resíduo conhecido como vinhaça de mosto de melaço. Nas destilarias de etanol o caldo de cana extraído nas moendas recebe ácido sulfúrico e nutrientes formando o mosto de caldo, que por sua vez é utilizado na alimentação das dornas de fermentação. A vinhaça de mosto misto é aquela originada da mistura de mosto de caldo e de mosto de melaço (FREIRE & CORTEZ, 2000; TEDESCO, 1999; BRAILE & CAVALCANTI, 1979).

3.2 Composição química

Aproximadamente 12 a 18 litros de vinhaça são obtidos para cada litro de álcool produzido e sua composição química é muito variável, dependendo principalmente da composição do vinho submetido à destilação e de uma série de fatores, tais como: natureza e composição da matéria-prima, sistema utilizado no preparo do mosto, método de fermentação e sistema de condução da fermentação alcoólica, tipo de levedura utilizada, equipamento de destilação, processo de destilação e, finalmente, tipo de flegma separado (mistura hidroalcoólica impura, com um teor alcoólico variando de 45 a 50°GL, formado durante a etapa da destilação) (SILVA & SILVA, 1986; GLÓRIA & ORLANDO FILHO, 1984a).

Embora a vinhaça apresente na sua composição química matéria orgânica e teores consideráveis de elementos minerais, a maior porcentagem (cerca de 97%) é representada pela água (SILVA et al., 1983). O Potássio representa cerca de 20% dos minerais presentes e constitui o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada nos solos (MARQUES, 2006). De acordo com a Norma Técnica P4.231 (CETESB, 2006) a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da Capacidade de Troca Catiônica – CTC. Quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração

média pela cultura, que é de 185 kg de K_2O por hectare por corte. Segundo Glória & Orlando Filho (1984b), com a adição de doses elevadas de vinhaça ao solo, pode-se atingir condições insatisfatórias com um enriquecimento exagerado do solo em sais e problemas de lixiviação de íons para águas subterrâneas.

Além dos altos valores de matéria orgânica e de Potássio, a vinhaça apresenta teores razoáveis de Cálcio e Sulfato e baixos teores de Nitrogênio, Fósforo e Magnésio. Em relação aos micronutrientes, o Ferro aparece em maior concentração, seguido do Manganês, Cobre e Zinco, em pequenas concentrações (FREIRE & CORTEZ, 2000).

Esse resíduo apresenta basicamente todas as substâncias introduzidas na produção e transformação da cana-de-açúcar (água, glicerina, álcoois superiores, furfural, aldeídos, ácido succínico e acético). A vinhaça apresenta ainda substâncias necessárias à recomposição dos solos agrícolas, como Nitrogênio, Fósforo, Potássio, Óxidos, Sulfatos. (SILVA & CABEDA, 2006). Segundo Decloux & Bories (2002) os maiores componentes presentes na matéria orgânica da vinhaça são glicerina, ácido lático, etanol e ácido acético, além de conter melanoidina, compostos fenólicos (FRITZGIBBON et al., 1998), celulose e hemicelulose (BENKE et al., 1998).

A Tabela 3.1 apresenta os principais parâmetros físico-químicos da vinhaça com dados máximos, médios e mínimos no levantamento realizado em 28 usinas do Estado de São Paulo, por Elia Neto & Nakahodo (1995).

3.3 Vinhaça concentrada

Em 1954 aparecem os primeiros registros sobre concentração de vinhaça, quando a empresa austríaca Vogelbusch instalou um concentrador usando evaporadores inclinados tipo termo-sifão. Logo após, desenvolveu-se o evaporador tipo “falling film”, ou película fina, no qual o líquido a evaporar escorre com alta velocidade pelas paredes internas dos tubos do trocador, reduzindo o seu tempo de permanência em contato com o vapor de aquecimento e diminuindo a resistência a incrustações. Atualmente, a empresa Codistil/Dedini é a detentora da licença da Vogelbusch para a fabricação de equipamentos de concentração, e também desenvolveu um evaporador a vácuo em múltiplo efeito com fluxo descendente tipo “névoa turbulenta”, de

tecnologia T.A.S.T.E. (*thermally accelerated short time evaporator*) (DEDINI, 2010).

Tabela 3.1: Principais parâmetros físico-químicos da vinhaça.

Fonte: FREITAS, 2009, apud, ELIA NETO & NAKAHODO, 1995

Caracterização	**Concentrações**		
	Mínimo	**Média**	**Máximo**
pH	3,50	4,15	4,90
Temperatura (°C)	65,00	89,16	110,50
Demanda Bioquímica Oxigênio (DBO) (mg/L)	6680,00	16949,76	75330,00
Demanda Química Oxigênio (DQO) (mg/L)	9200,00	28450,00	97400,00
Sólidos Totais (ST) (mg/L)	10780,00	25154,61	38680,00
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg/L)	260,00	3966,84	9500,00
Sólidos Suspensos Fixos (SSF) (mg/L)	40,00	294,38	1500,00
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (mg/L)	40,00	3632,16	9070,00
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (mg/L)	1509,00	18420,06	33680,00
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) (mg/L)	588,00	6579,58	15000,00
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) (mg/L)	921,00	11872,36	24020,00
Resíduos Sedimentáveis (RS) 1 hora (ml/L)	0,20	2,29	20,00
Cálcio (mg/L CaO)	71,00	515,25	1096,00
Cloreto (mg/L Cl)	480,00	1218,91	2300,00
Cobre (mg/L CuO)	0,50	1,20	3,00
Ferro (mg/L Fe_2O_3)	2,00	25,17	200,00
Fósforo Total (mg/L P_2O_4)	18,00	60,41	188,00
Magnésio (mg/L MgO)	97,00	225,64	456,00
Manganês (mg/L MnO)	1,00	4,82	12,00
Nitrogênio (mg/L N)	90,00	356,63	885,00
Nitrogênio Amoniacal (mg/L N)	1,00	10,94	65,00
Potássio Total (mg/L K_2O)	814,00	2034,89	3852,00
Sódio (mg/L Na)	8,00	51,55	220,00
Sulfato (mg/L SO_4)	790,00	1537,66	2800,00
Sulfito (mg/L SO_4)	5,00	35,90	153,00
Zinco (mg/L ZnO)	0,70	1,70	4,60
Etanol-CG (ml/L)	0,10	0,88	119,00
Glicerol (ml/L)	2,60	5,89	25,00
Levedura (base seca) (mg/L)	114,01	403,56	1500,15

No Brasil, a Usina Tiúma, em Pernambuco, então pertencente ao grupo Votorantim, instalou em 1978 uma unidade de concentração de vinhaça que foi projetada por uma empresa nacional, a Borag, fornecedora de equipamentos para indústrias de suco, e que funcionava integrada à destilaria de álcool. Não obteve êxito devido aos problemas de incrustações e às freqüentes paradas para limpeza, que atrapalhavam o funcionamento da Destilaria. Tanto essa unidade de concentração como a própria usina se encontram hoje desativadas, e não se tem notícias da atividade atual do fabricante desse equipamento. No mesmo ano, a Usina Santa Elisa adquiriu um concentrador de vinhaça com tecnologia da Vogelbusch produzido em parceria com a Conger, utilizado somente para concentrar a quantidade da vinhaça que era levada por caminhão para regiões mais distantes (BIASE, 2007).

Alguns métodos são descritos na literatura para concentrar vinhaça. Hulett (1980) descreve um processo através de um evaporador, que concentraria o resíduo em até 30º Brix. No processo proposto por Eduardo & Diaz (1983), o caldo que se destina à fermentação é evaporado; com este simples fato, diminui-se o volume de vinhaça formada e aumenta-se seu teor de sólidos, funcionando como uma pré-concentração, na etapa da concentração, e se trabalha com vapor vegetal proveniente da concentração de caldo e o uso da vinhaça já pré-concentrada, tendo por isso alto rendimento, onde a proporção álcool/vinhaça cai para 1:1,5 litro. Nicolaiewsky (1981) propõe um tratamento físico-químico da vinhaça, consistindo de floculação, sedimentação e filtração, e conclui que o processo remove cerca de 30% da DBO e é necessário um grande investimento para concretizá-lo. Zayas et al. (2007), por sua vez, apresentam o uso de coagulação/floculação e oxidação eletroquímica para a purificação de vinhaça biologicamente tratada, com remoção de 95% de DQO e 100% de tubidez e cor.

Segundo Pinto (1999), a vinhaça concentrada seria interessante para proteção dos recursos hídricos regionais contra a poluição; para obtenção do xarope estável que pode ser empregada como fertilizante, por manter as características organominerais da vinhaça “in natura”, por representar um menor volume a ser transportado para a lavoura e apresentar maior estabilidade; por outro lado, ocorrem problemas de bombeamento e dificuldades de incorporação ao solo; ou como complemento para ração animal que é normalmente, seca até se tornar pó, possuindo grande valor nutritivo; também para o aproveitamento da sua riqueza em substâncias orgânicas e

minerais, podendo sofrer incineração para a geração de vapor e obtenção de cinzas potássicas. A incineração da vinhaça concentrada tem, além da vantagem de gerar calor, a propriedade de remover praticamente toda a DBO do resíduo, com as cinzas ainda servindo de fertilizante.

3.4 Usos da vinhaça – formas de descarte

Durante anos, diversos episódios de poluição das águas ocorreram pelo lançamento indiscriminado da vinhaça em mananciais hídricos. Assim, vários processos tem sido propostos, quanto à possibilidade de redução de volume, eliminação do seu caráter poluente, e de conferir-lhe uma utilização nobre, pelo aproveitamento de suas potencialidades orgânicas e minerais. Diversos trabalhos foram publicados sobre as formas de se utilizar a vinhaça, dentre elas, podem-se destacar: aplicação no solo através da fertirrigação com vinhaça "in natura" (BRIEGER, 1979); concentração da vinhaça; fermentação aeróbica (CIBIS et al., 2007) e a fermentação ou biodigestão anaeróbica (com produção de um biogás e um fertlizante como resíduo) (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009); reciclagem da vinhaça no processo de fermentação (NAVARRO; SEPÚLVEDA; RUBIO, 2000); uso para produção de fungos e algas; (KADIOGLU & ALGUR, 1992); uso na alimentação animal (NITAYAVARDHANA & KHANAL, 2010); uso em materiais de construção (FREIRE et al., 2001); incineração direta (CORTEZ & PÉREZ, 1997).

Wilkie, Riedesel e Ownes (2000) ilustram as principais tecnologias para o tratamento e utilização da vinhaça. Os métodos físicos/ mecânicos de separação podem ser aplicados para remoção de sólidos suspensos contendo levedura e outros materiais. Após este tratamento, uma série de tecnologias podem ser utilizadas, incluindo a evaporação e/ou separação por membranas, produção de proteínas (biomassa), e digestão anaeróbica.

3.4.1 Fertirrigação

Atualmente no Brasil, a vinhaça é aplicada diretamente no solo como fertilizante, num processo denominado fertirrigação, por constituir-se em um subproduto rico em matéria orgânica

e nutrientes (principalmente potássio). Vários estudos acerca dos efeitos da aplicação da vinhaça do solo estão apresentados na literatura.

Glória & Orlando Filho (1984b) enumeraram os seguintes efeitos da vinhaça no solo: a) elevação do pH; b) aumento da disponibilidade de alguns íons; c) aumento da capacidade de troca catiônica (CTC); d) aumento da capacidade de retenção de água e) melhoria da estrutura física do solo. Santana (1985) ainda cita o aumento da população microbiana, imobilização de certos nutrientes e aumento da produtividade agrícola. Segundo Neves et al. (1983) a adição de vinhaça, juntamente com a incorporação da matéria orgânica, promove maior mobilização de nutrientes, em função da maior solubilidade proporcionada pelo resíduo líquido e pode melhorar as condições físicas do solo.

Além disso, sob condições controladas, o efluente é capaz de substituir a aplicação de fertilizantes inorgânicos. Leite (1999) estudou a avaliação econômica da adubação com vinhaça e com adubo mineral e verificou que os custos médios por hectare das áreas adubadas com vinhaça ficaram em média 12,83% mais cara em relação às áreas adubadas com adubo mineral. Mas quando se compara o custo médio por tonelada de cana produzida pelos dois processos de adubação, o custo médio da área adubada com vinhaça ficou 6,77% mais barato que o adubado com adubo mineral, devido o aumento da produtividade.

Santos et al. (2009), estudou o efeito da fertirrigação com vinhaça na microbiota do solo e concluiu que a adição de vinhaça resultou em aumento da população de fungos a partir dos 30 dias de incubação, já a população de bactérias não foi afetada até os 90 dias de incubação, podendo observar o seu crescimento a partir dos 120 dias.

De acordo com o autor Sena (1998) citado por Simões et al. (2004) as substâncias contidas na vinhaça “in natura”, responsáveis pelo seu efeito fertilizante estarão, em princípio, presentes no produto concentrado. As vantagens da sua concentração visando sua aplicação ao solo são a maior estabilidade do produto e a redução do volume a ser transportado, sendo o último fator responsável pela redução dos investimentos necessários ao transporte do produto, da destilaria à plantação.

Mas a aplicação de vinhaça ao solo não pode ser feita de forma indiscriminada, pois em doses elevadas, pode conduzir a problemas de qualidade da matéria-prima, como o atraso na maturação; diminuição no teor da pol (sacarose aparente) do caldo e aumento no teor de cinzas; além de atingir condições insatisfatórias com um enriquecimento exagerado do solo em sais, portanto a quantidade de vinhaça a ser adicionada depende da composição da vinhaça e das características de cada solo (Glória & Orlando Filho, 1984c).

Vaccari et al. (2005) sugere o uso da vinhaça misturada com resíduos sólidos urbanos para produção de um "composto", via processo fermentativo, para utilização como fertilizante. Em estudo realizado por Vaccari et al. (1999) citado por Vaccari et al. (2005) foram encontrados bons resultados na aplicação deste composto no solo na base de 30 t/ha.

De acordo com Silva, Griebeler e Borges (2007), a vinhaça quando depositada no solo pode promover melhoria em sua fertilidade; todavia, as quantidades não devem ultrapassar sua capacidade de retenção de íons, pois pode ocorrer a lixiviação de vários desses íons, sobretudo do nitrato e do potássio e trazer reflexos negativos para o solo e para as culturas. Em experimento de campo, Lyra, Rolim e Silva (2003) trabalharam em uma área de 12 ha, fertirrigada com vinhaça "in natura", na qual foram instalados 30 poços de monitoramento com profundidade de 3 m, para avaliar a qualidade da água do lençol freático, concluindo que o poder de remoção do solo nas condições estudadas, para as variáveis DBO e DQO, foi satisfatória, indicando a eficiência da redução desses parâmetros, e apesar do impacto sobre a qualidade de água do lençol freático ter sido consideravelmente minimizado, não foi o suficiente para garantir o atendimento a todas as exigências dos parâmetros ambientais, para uma taxa de aplicação de 300 $m^3 ha^{-1}$, nas condições do estudo.

Brito & Rolim (2005) verificaram que doses crescentes de vinhaça aumentam a concentração de potássio trocável, em especial nas camadas mais superficiais do Argissolo estudado. E a aplicação inadequada de vinhaça pode contribuir para o aumento dos elementos químicos no solo, principalmente de potássio (K) e sódio (Na) que influenciam o aumento da condutividade elétrica do extrato de saturação do solo.

3.5 Legislação ambiental

Nas últimas décadas, todos os setores da produção industrial têm dedicado cada vez mais atenção na segurança ambiental. Assim como o setor de produção de açúcar, que hoje estuda novas tecnologias para utilização dos resíduos gerados, principalmente a vinhaça, para diminuição do impacto ambiental (VACCARI et al., 2005).

Segundo Abreu Júnior et al. (2005) há muitos anos os resíduos das atividades humanas vêm sendo utilizados na agricultura; entretanto, com seu uso cada vez mais intenso cresceu também a preocupação da população com relação à segurança ambiental de forma que vem sendo elaborada legislação para a normatização do uso desses resíduos na agricultura.

Para o caso específico da vinhaça existem a Portaria do Ministério do Interior n. 323 de 29/11/1978 (BRASIL, 1978) e n.158 de 3/11/1980 (BRASIL, 1980), proíbem o lançamento direto ou indireto, da vinhaça, em qualquer coleção hídrica, pelas destilarias de álcool instaladas ou que venham a se instalar no País. No Estado de São Paulo, a Lei 7641/91 (SÃO PAULO, 1991) permitiu a irrigação ou fertirrigação de solo através da aplicação de efluentes líquidos industriais de origem orgânica, desde que seja comprovado que suas características químicas conferem alta biodegradabilidade no solo, não havendo presença de compostos orgânicos metálicos. Levantou-se também a necessidade de serem respeitadas as taxas de aplicação de acordo com as características geológicas da área, estabelecidas em prévio estudo. Contudo, não há relatos de experimentos realizados para fins da determinação de taxas de aplicação mais adequadas a cada tipo de solo.

Foi homologada em março de 2005 a Norma Técnica CETESB P4.231 “Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola”, que tem por objetivo estabelecer os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento da cana-de-açúcar para o Estado de São Paulo. A referida Norma levou em consideração aspectos da Legislação Federal e Estadual, além das normas técnicas ABNT e CETESB, para estabelecer os critérios e procedimentos propostos para a utilização da vinhaça. Foram estabelecidas restrições nas proximidades de núcleos urbanos, áreas de preservação permanente, exigida a impermeabilização de canais e reservatórios de acumulação.

Convencionou-se chamar de vinhaça o líquido resultante da destilação do vinho para fabricação de álcool. Desta leitura, resulta que a norma não prevê a agregação de outros efluentes líquidos na vinhaça. Anualmente, as usinas devem submeter à CETESB plano de aplicação de vinhaça, apresentando planta georeferenciada das áreas de aplicação, cronogramas para impermeabilização dos tanques e canais, análises da vinhaça e solo. Tais planos têm revelado a presença de elevadas concentrações de potássio no solo, sendo necessária a expansão para áreas mais distantes, aplicando menor volume e respeitando a quantidade colocada no solo.

3.6 Tecnologia de membranas

As membranas estão entre as mais importantes aplicações industriais atuais e, a cada ano, mais finalidades são encontradas para esta tecnologia. Segundo Mulder (2003) a maioria das aplicações dos processos de separação por membranas são para concentração, purificação e fracionamento. Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases (permeado e concentrado) e restringe o transporte de uma ou várias espécies químicas de maneira específica. Esse transporte tanto pode ocorrer por difusão ou convecção e é induzido por um gradiente de potencial químico (pressão, concentração e temperatura) ou potencial elétrico. Algumas vantagens inerentes a esta tecnologia são (CHERYAN, 1998):

- Seletividade: característica própria da membrana a ser utilizada;
- Economia de energia: separação de componentes sem que ocorra mudança de fase dos mesmos;
- Separação de compostos termolábeis: processo ocorre à temperatura ambiente;
- Simplicidade de operação e escalonamento.

O fator que distingue os processos mais comuns de separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) é a aplicação de pressão hidráulica para acelerar o processo de transporte. Entretanto, a natureza da membrana controla quais componentes permearão e quais ficarão retidos, uma vez que os mesmos são diferencialmente separados de acordo com suas massas molares ou tamanho de partícula (CHERYAN, 1998).

O processamento de açúcar é um dos processos que mais utilizam energia na indústria de alimentos e química. Portanto, os processos de separação por membranas parece encontrar diversas aplicações inclusive no tratamento de efluentes. Por outro lado, existem algumas limitações para a aplicação de membranas na indústria do açúcar, já que o volume bombeado é muito elevado em comparação com outros ramos do setor alimentício, a exposição de soluções de alta viscosidade e elevada pressão osmótica que dificultam o fluxo (HINKOVA et al., 2002).

Uma unidade de separação por membranas é normalmente constituída de um cartucho de membrana, uma bomba de alimentação e tubulações distintas para o concentrado e o permeado, além de manômetros e termômetros. A recirculação do produto concentrado é necessária quando se precisa manter alta vazão de alimentação a fim de aumentar a eficiência da separação. A Figura 3.2 esquematiza um processo de separação com membranas.

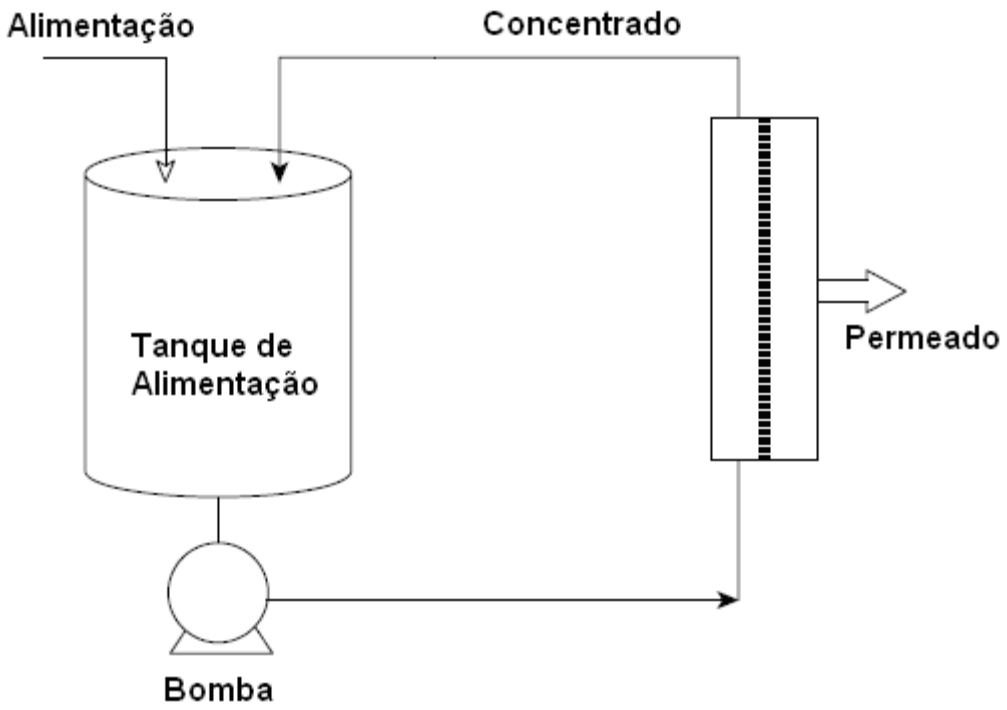


Figura 3.2: Esquema de um processo de separação por membranas.

3.6.1 Membranas

O principal papel de uma membrana é o de agir como barreira seletiva. Ela deve permitir a passagem de certos componentes e reter outros componentes da mistura. (CHERYAN, 1998). As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais, principalmente com relação às suas características singulares de seletividade e permeabilidade (BASSETTI, 2002).

A seletividade das membranas porosas está associada à relação entre a massa molar das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Porém, outras propriedades das moléculas podem influenciar a afinidade das espécies com o material da membrana, como por exemplo, a forma, carga elétrica, solubilidade e taxa de difusão (ORDÓNEZ, 2005).

Uma grande variedade de materiais pode ser usada na confecção de uma membrana. De acordo com a evolução tecnológica, essas membranas podem ser separadas em quatro classes distintas. As membranas de primeira geração são constituídas de derivados de acetato de celulose, sendo densas, espessas, mais sensíveis ao pH, temperatura, agentes químicos de limpeza e a alguns microrganismos, proporcionava alta resistência mecânica, mas baixo fluxo de permeado. Estas membranas foram inicialmente desenvolvidas para dessanilização da água do mar. As de segunda geração são compostas por polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfonas e poliamidas, são mais resistentes a ação de ácidos e bases fortes e também a temperaturas mais altas, até 100 °C. A desvantagem desse tipo de membrana é a baixa resistência à desinfetantes a base de cloro. As membranas de terceira geração são constituídas de materiais cerâmicos a base de óxido de zircônio ou alumina, possuindo grande resistência mecânica (suportam pressão de 20 bar), toleram qualquer valor de pH e temperaturas superiores a 400°C, apresentando, assim, tempo de vida de vários anos em uso contínuo. A quarta geração são membranas constituídas de fibras de carbono. (CHERYAN, 1998; FUKUMOTO; DELAQUIS; GIRARD, 1998; BASSETTI, 2002; RIJN, 2004).

3.6.2 Processos

A filtração por membranas pode ocorrer de forma convencional ou frontal ("*dead end filtration*") ou tangencial ("*cross flow filtration*"), que pode ser observado na Figura 3.3. Na filtração convencional, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação fundamentalmente transiente, uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo. Os sistemas de filtração tangencial são mais eficientes, a solução ou suspensão escoa paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Esse fluxo não evita a formação da camada de polarização, mas ameniza o fenômeno (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006).

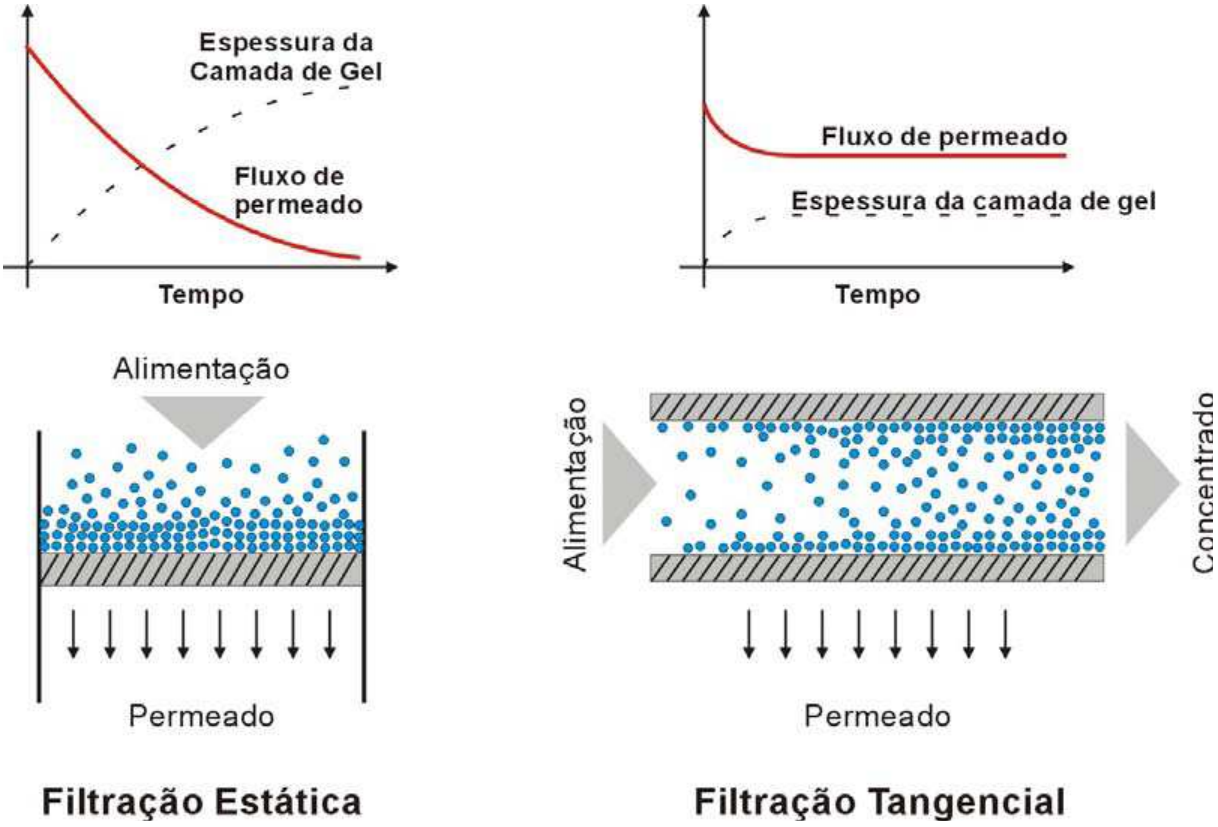


Figura 3.3: Esquema da filtração convencional e da filtração tangencial.

Fonte: HO & SIRKAR (1992) citado por AMARAL (2004).

Os processos mais comuns de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz são microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e

osmose inversa (OI). O que os distingue são, essencialmente, as intensidades das pressões a que são submetidos e o tamanho dos poros das membranas utilizadas ou diâmetros das partículas retidas. Esses processos têm sido utilizados para clarificar, concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.6.2.1 Microfiltração

Microfiltração é um processo de clarificação que separa moléculas e partículas baseada no seu tamanho e solubilidade, sendo sua principal restrição, a presença de agregados coloidais na alimentação que bloqueiam os poros da membrana (MUTHUKUMARAPPAN & MARELLA, 2010). Utiliza membranas porosas com diâmetros de poro que variam de 0,1 a 10μm (CHERYAN, 1998), e por serem relativamente abertas, as pressões empregadas são pequenas, dificilmente ultrapassando 3 bar (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.6.2.2 Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar, concentrar e fracionar soluções contendo macromoléculas. É conhecido como um processo de peneiramento (MUTHUKUMARAPPAN & MARELLA, 2010). As membranas apresentam diâmetro de poro de 0,001 a 0,1 μm (1 a 100nm). As pressões utilizadas são da ordem de 1 a 15 bar. A ultrafiltração é também utilizada para separar compostos de alta massa molecular de compostos de baixa massa molecular. (MULDER, 2003).

3.6.2.3 Nanofiltração

A nanofiltração apresenta propriedades intermediárias entre a ultrafiltração e osmose inversa, é capaz de efetuar separações de moléculas de massa molecular média (entre 500 e 2000 Daltons), situando-se entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Ela retém moléculas dissolvidas e íons polivalentes, e permite a permeação de íons monovalentes junto com a água, a pressão empregada está na faixa de 10 a 30 bar (MAROULIS & SARAVACOS, 2003). A nanofiltração possui duas características

importantes, que são a capacidade de fracionamento de ânions de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes através da exclusão iônica e o fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, massa molecular de corte ("*cut off*") , na faixa de 300 a 1000g/mol. Os mais importantes fatores que distinguem a nanofiltração dos demais processos de separação por membranas são: 1) A rejeição a íons negativos (ânions) multivalentes, como sulfatos (SO_4^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-}); 2) A rejeição de cloreto de sódio (NaCl) varia entre 0 a 70% em sistemas de misturas complexas e 3) A rejeição a partículas sem cargas, materiais dissolvidos e íons de cargas positivas em solução está relacionada ao tamanho e formato da molécula em questão. Portanto, e eficiência de um processo de nanofiltração depende do tamanho das partículas presentes na solução e das cargas moleculares (SCHÄFER; FANE; WAITE, 2006).

3.6.3 Fenômenos envolvidos no processo

Nos processos de separação por membranas há uma redução importante no fluxo de permeado com o tempo. Para que não haja uma diminuição da produtividade, é importante minimizar a ocorrência dos fenômenos que limitam o fluxo de permeado, os quais são: a polarização de concentração, formação de camada polarizada e incrustação (CHERYAN, 1998).

3.6.3.1 Polarização de concentração

A polarização de concentração é um fenômeno reversível resultado do acúmulo de partículas, macromoléculas e íons na superfície da membrana, aumentando sua concentração de acordo com o tempo de processo. O fenômeno, ilustrado na Figura 3.4, pode ser definido pelo gradiente de concentração formado entre a região próxima a membrana, com alta concentração de solutos e a região por onde passa a solução de alimentação. Esse gradiente formado é compensado por uma difusão desses solutos no sentido contrário ao do solvente, formando a zona de polarização provocando diminuição no fluxo (SCHÄFER; FANE; WAITE, 2006).

A partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração do soluto próxima à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocorrendo então a geleificação (formação da camada polarizada), devido à precipitação por

saturação especialmente de macromoléculas (proteínas) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Segundo Song (1998) forma-se então uma torta altamente viscosa e delgada na superfície da membrana, conhecida como camada polarizada ou "membrana dinâmica secundária". Esta cria uma resistência adicional ao fluxo permeado perturbando o funcionamento hidrodinâmico do sistema. A resistência ao fluxo permeado aumenta à medida que aumenta a espessura da camada polarizada.

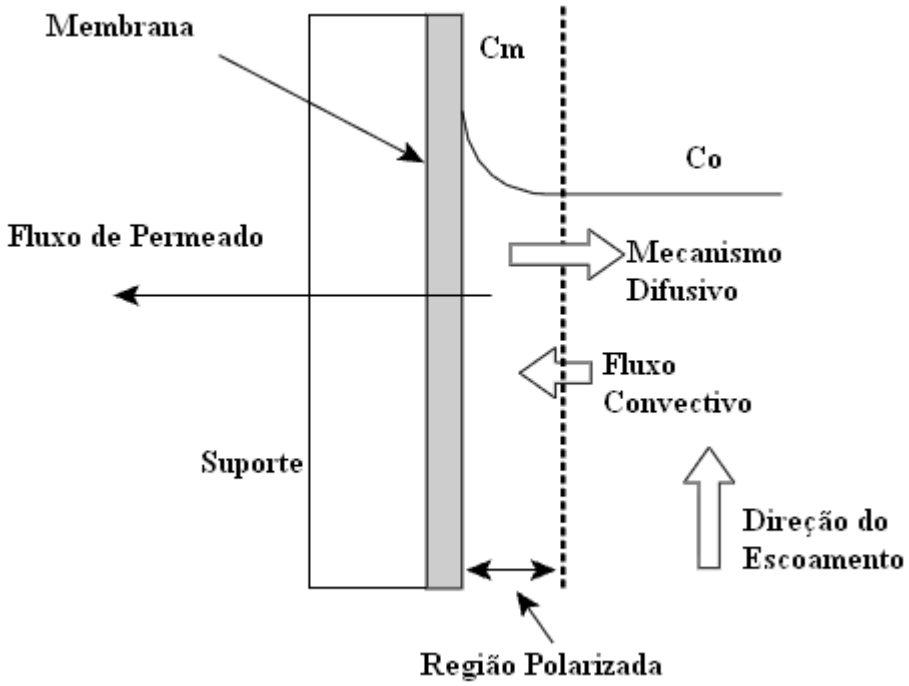


Figura 3.4: Polarização de concentração na superfície da membrana.

Fonte: Modificado de Muthukumarappan & Marella (2010)

O incremento da pressão deve ocasionar aumento de fluxo de permeado, para condições de baixa pressão. A partir de determinado valor de pressão, qualquer aumento adicional corresponde a um aumento equivalente na resistência ao transporte através da membrana, ou seja, maior espessura da camada polarizada. Nessas condições, o fluxo de permeado permanece inalterado com o aumento da pressão. Do ponto de vista prático, um sistema de membrana deve ser operado

em pressões inferiores a menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

3.6.3.2 Incrustação

Ao contrário da polarização de concentração, que é considerado um fenômeno reversível e independente do tempo de processo, a incrustação (ou *fouling*) é um fenômeno irreversível e dependente do tempo. Incrustação pode ser definida como uma deposição ou adsorção de partículas retidas, colóides, macromoléculas, sais, etc, na superfície da membrana e/ou agregação destas nos poros, provocando um bloqueio parcial ou mesmo total dos mesmos, causando um declínio contínuo do fluxo. Esse fenômeno, relacionado às características da membrana e interações soluto-soluto e soluto-membrana, provoca um declínio irreversível no fluxo de permeado, que só é recuperado com a limpeza química da membrana (CHERYAN, 1998; MUTHUKUMARAPPAN & MARELLA, 2010).

A Figura 3.5 ilustra os vários modos de bloqueios de poros que são uma função do tamanho e forma dos solutos em relação à distribuição de tamanho de poros da membrana.

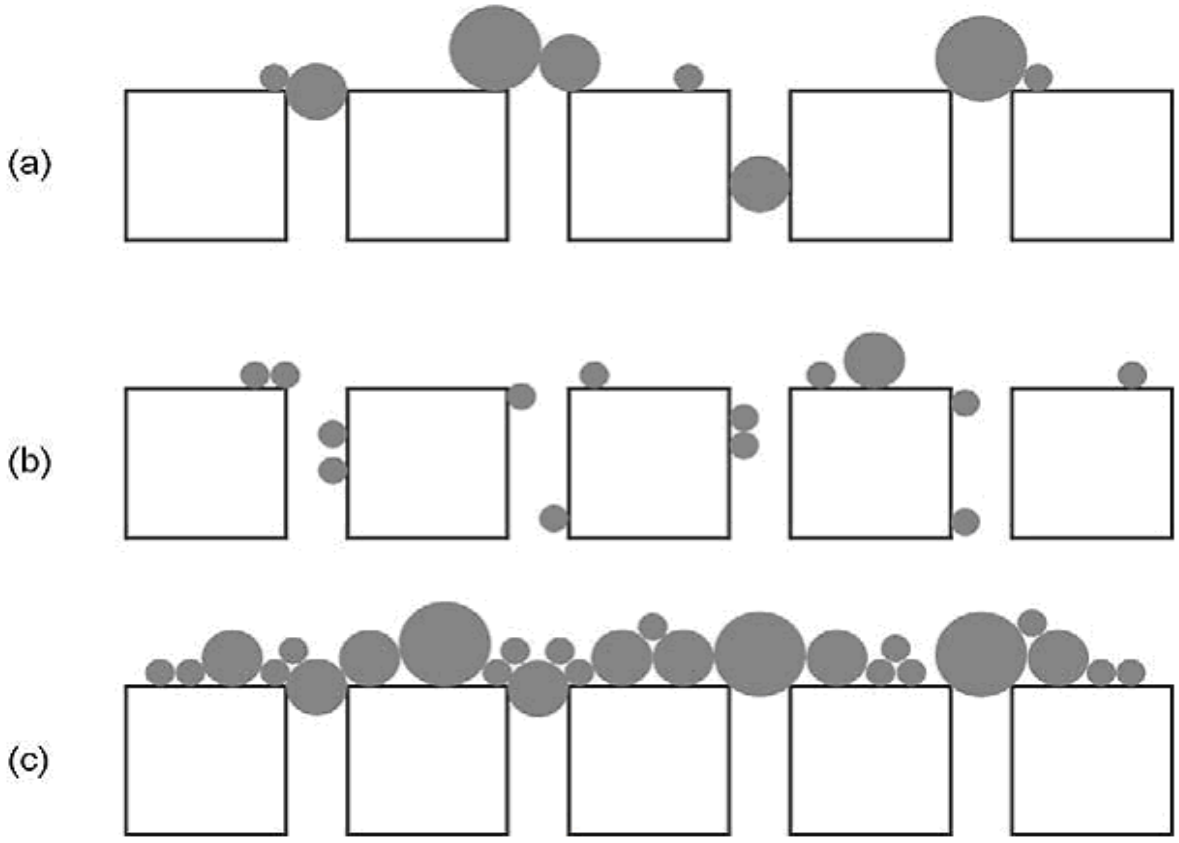


Figura 3.5: Mecanismo de incrustação na membrana: (a) bloqueio completo de poros; (b) bloqueio parcial (interno) de poros; (c) camada polarizada.

Fonte: Amaral (2004).

3.6.4 Parâmetros do processo

Nos processos de separação por membrana o fluxo de permeado é principalmente afetado pela pressão, concentração da alimentação, temperatura e velocidade tangencial. Para a análise do desempenho e eficiência do processo de filtração por membranas os seguintes parâmetros são fundamentais:

3.6.4.1 Fluxo de permeado (J)

É a quantidade de permeado obtida, expressa em massa ou volume, por área de permeação da membrana por tempo. O fluxo de permeado está expresso na Equação 3.1 (CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{m_p}{A_p.t} \quad (3.1)$$

Onde: m_p é a massa de permeado no tempo t e A_p é a área de permeação.

3.6.4.2 Fator de Concentração (FC)

É calculada como a razão entre a massa ou volume inicial na alimentação e a massa ou volume final de concentrado (Equação 3.2). (GIRARD & FUKUMOTO, 2000).

$$FC = \frac{m_A}{m_c} \quad (3.2)$$

Onde: m_A é a massa inicial na alimentação, e m_c é a massa do concentrado.

3.6.4.3 Coeficiente de Retenção (R)

O coeficiente de retenção (ou rejeição) de determinado componente por uma membrana pode ser calculado pela Equação 3.3 (GIRARD & FUKUMOTO, 2000). Ele fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter moléculas ou componentes específicos, sob determinadas condições de operação.

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_c}).100 \quad (3.3)$$

Onde: C_p e C_c são respectivamente, a concentração no permeado e no concentrado.

Este parâmetro é afetado por fatores como: tamanho e formato das partículas presentes, concentração dos compostos rejeitados, pH e força iônica da solução, tipo de material que constitui a membrana e configuração.

3.6.4.4 Pressão transmembrana (P_{TM})

É definida como sendo o gradiente entre a pressão do lado do concentrado e do permeado.

Porém, na prática, é calculada como a média das pressões de entrada e saída da membrana, conforme expresso na Equação 3.4 (CHERYAN, 1998).

$$P_{TM} = \frac{P_e + P_s}{2} \tag{3.4}$$

Onde: P_e e P_s são, respectivamente, as pressões de entrada e de saída da membrana, no lado do concentrado.

3.6.5 Modelo Matemático

Diferentes modelos matemáticos foram propostos para descrever a curva do fluxo de permeado, sendo a maioria deles semi-empíricos. Modelos exponenciais freqüentemente ajustam razoavelmente bem os resultados experimentais (GIRARD & FUKUMOTO, 2000). A Equação 3.5 mostra um modelo proposto pela teoria de renovação de superfície, que foi utilizado por Arnot, Field, Koltuniewicz (2000), Watanabe, Ushikubo, Viotto (2006), Ongaratto (2009) e Silva (2010) que realizaram trabalhos com emulsões estáveis de óleo e água, sucos de tamarindo, pitanga e polpa de mamão respectivamente, no qual seus dados experimentais se adequaram razoavelmente bem. Neste modelo, o comportamento do fluxo de permeado é dado em função do tempo e está apresentado pela Equação 3.5.

$$J = J_F + (J_0 - J_F)\exp(-\lambda.t) \tag{3.5}$$

Onde: J_0 e J_F são, respectivamente, os fluxos inicial e final (kg/m².h), λ é a taxa de declínio do fluxo (min^{-1}) e t é o tempo (min).

Quando o fator de concentração é variável com o tempo, pode-se expressar o fluxo como uma função desse fator, conforme mostra a Equação 3.6 de Girard & Fukumoto (2000).

$$J = J_0 - B.\ln(FC) \tag{3.6}$$

Onde: J_0 é o fluxo inicial de permeado, B é uma constante que depende do sistema, condições de operação e propriedades da vinhaça e FC é o fator de concentração.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Matéria-prima

Como matéria-prima foi utilizado um lote de 60L de vinhaça da região sudeste do país, proveniente de Cosmópolis – SP, doada pela Usina Açucareira Ester S.A. e recolhido na safra de 2009 em novembro.

Com a precaução de que toda vinhaça consumida no trabalho fosse de um mesmo lote, para diminuir sua variabilidade, a vinhaça foi acondicionada em porções de 1 litro, mantidas congeladas em freezer para posterior utilização nos processos de separação por membranas de microfiltração seguido de nanofiltração.

4.1.2 Membranas

Para a realização dos processos de separação foram utilizadas membranas planas poliméricas da marca comercial Microdyn-Nadir (Wiesbaden, Alemanha) de diferentes polímeros e massa molecular de corte (MWCO). A Tabela 4.1 apresenta as características das membranas.

Tabela 4.1: Características das membranas fornecidas pela empresa Microdyn-Nadir.

	Material	Massa Molecular de Corte
Microfiltração	CEL	100 kDa
	PVDF	0,2 µm
Nanofiltração	PES	1000 Da
	PES	500 Da
	PES	300 Da

CEL = Celulose; PVDF = Polifluoreto de Vinilideno; PES = Polietersulfona.

É importante ressaltar que apesar de 100 kDa ser tipicamente de ultrafiltração (UF), o fornecedor a considera como de MF.

4.2 Célula de filtração

Para realização dos ensaios de micro e nanofiltração foi utilizado um equipamento em célula de laboratório para a clarificação e concentração da vinhaça. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI), DEA/FEA, UNICAMP.

Os experimentos foram conduzidos em célula laboratorial encamisada de aço inox AISI 304, acoplada a um cilindro de nitrogênio para fornecimento da pressão transmembrana (P_{TM}). Este sistema está esquematizado na Figura 4.1.

A célula esquematizada na Figura 4.1 possui 260 mm de altura, 128 mm de diâmetro externo, 110 mm de diâmetro interno, tem capacidade para até 800 mL de produto e opera até uma pressão de 40 bar. O gás nitrogênio, armazenado em cilindro, forneceu a pressão no interior da célula. O ajuste de pressão foi feito por meio da válvula de regulagem V2. A válvula V1 permite abrir e fechar o cilindro de nitrogênio e V3 é uma válvula escape, que quando está aberta, permite a retirada do gás do interior da célula para o ambiente externo. Os manômetros M1 e M2 são usados respectivamente para leitura da pressão no interior do cilindro e leitura da pressão no interior da célula. Na parte inferior desta célula há uma base e uma saída de permeado. Sobre a base é montado um suporte que serve de apoio ao disco de membrana. Anéis de vedação (padrão sanitário) impedem o vazamento entre as partes. A função do agitador magnético é fornecer turbulência com o intuito de arrastar partículas próximas à superfície da membrana e dessa forma diminuir efeitos negativos da polarização de concentração e formação da camada polarizada e consequentemente aumenta o fluxo de permeado. O agitador magnético localizava-se sobre o suporte perfurado. A vinhaça passou através dos furos deste suporte entrando em contato com a membrana (localizada sobre um segundo suporte perfurado) e o permeado da vinhaça foi então coletado na saída da célula (saída de permeado). A temperatura foi controlada por meio da circulação de água na camisa do equipamento, através de um banho termostático modelo NT281 (Nova Técnica, Piracicaba, SP) (Figura 4.1). Um béquer de 1 litro foi colocado sobre uma balança eletrônica (±0,01g, marca Marte, modelo AS 2000), sob a saída do permeado para coletá-lo e assim obter a sua massa em função do tempo. A Figura 4.2 mostra a fotografia da unidade laboratorial.

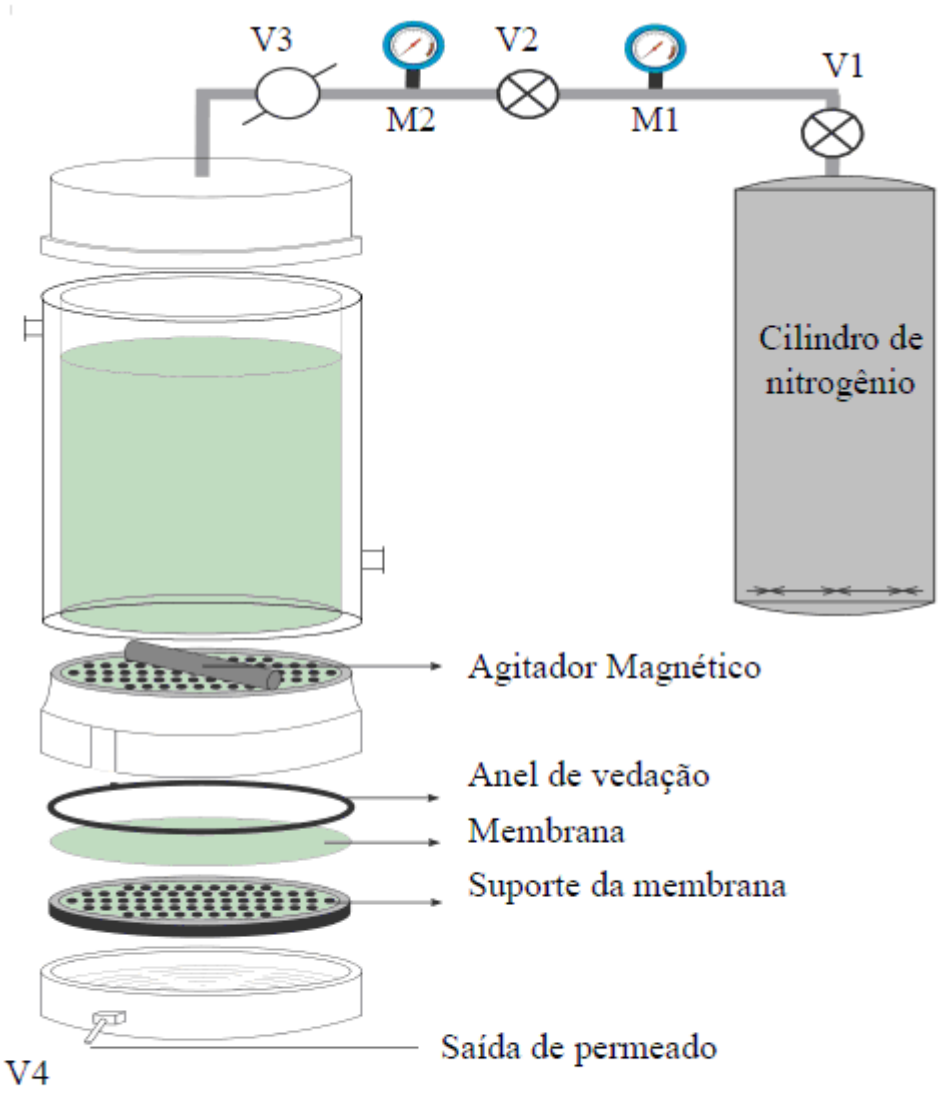


Figura 4.1: Equipamento de escala laboratorial de célula de micro, ultra e nanofiltração.

Figura 4.2: Fotografia da unidade laboratorial.

4.3 Métodos

4.3.1 Determinações analíticas

Para a caracterização da alimentação, permeado e concentrado, foram retiradas amostras de todas as etapas do processamento para a determinação em triplicata das análises físico-químicas apresentadas na Tabela 4.2, empregando-se procedimentos recomendados pelo Standard Methods (APHA; AWWA;WPCF, 2005), sendo a análise de pH determinada pelo método da AOAC (1997).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada somente nos processos selecionados, devido à dificuldade de descarte dos resíduos gerados, sendo realizada no Laboratório de Processos Fermentativos e Tratamento de Águas Residuárias (DEA/FEA/UNICAMP). Os valores de DQO foram calculados a partir da equação da reta gerada

pela solução padrão de biftalato ácido de potássio, de acordo com a Figura D.1 apresentada no Apêndice D. As amostras foram diluídas 100 vezes.

As análises de sódio e de potássio foram determinadas no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP/DEA/FEA/UNICAMP).

Tabela 4.2: Análises físico-químicas e seus respectivos métodos.

Análise	Método	N° do método	Referência
pH	Potenciométrico	981.12	AOAC 1997
Sólidos Totais	Secagem em estufa	2540-B	APHA; AWWA;WPCF, 2005
Sólidos em Suspensão	Gravimétrico	2540-C	APHA; AWWA;WPCF, 2005
Sólidos Dissolvidos	Gravimétrico	2540-D	APHA; AWWA;WPCF, 2005
Cinzas	Incineração em mufla	3030	APHA; AWWA;WPCF, 2005
Potássio	Fotometria de chama	3500-K	APHA; AWWA;WPCF, 2005
Sódio	Fotometria de chama	3500-Na	APHA; AWWA;WPCF, 2005
DQO	Colorimétrico	5220	APHA; AWWA;WPCF, 2005

Para a realização das análises físico-químicas foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica (marca BEL Engineering), chapa aquecedora (marca Marconi, modelo MA085), pHmetro (marca QUIMIS, modelo Q400AS), estufa de secagem e esterilização (marca FANEM, modelo 320-SE), estufa com circulação de ar (marca MARCONI, modelo MA035), mufla (marca QUIMIS, modelo 318.D21), fotômetro de chama (marca Analyser, modelo 910M), bomba de vácuo (marca TECNAL, modelo TE-058), espectrofotômetro (marca HACH, modelo DR/4000U), bloco digestor (marca HACH), além de utensílios e vidrarias específicas do laboratório.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, fazendo uso do software estatístico *SAS*® (Statistical Analysis System), versão 9.2, para verificar se houve diferença significativa entre as amostras de alimentação, permeado e concentrado, utilizando o teste de Tukey com nível de significância de 95%.

4.3.2 Procedimento Experimental

4.3.2.1 Fluxograma do processo.

Após sua recepção, a vinhaça foi homogeneizada, envasada em sacos de 1 litro e armazenadas em freezer (-18ºC) até o momento da utilização.

A amostra da vinhaça foi descongelada por 24 horas sob refrigeração, aquecida em banho termostático modelo NT281 (Nova Técnica, Piracicaba, SP) até 60ºC e conduzidas para o experimento de MF seguida de NF. A Figura 4.3 ilustra as etapas do processamento.

Antes do início de cada processo, tanto da MF quanto da NF, as membranas foram cortadas em diâmetro de 8,1 cm e ficaram imersas por 30 minutos em água destilada (Figura 4.3), com o objetivo de remover alguns produtos de conservação da membrana, e em seguida, foi realizada uma permeação com água destilada na unidade sob as mesmas condições da corrida a ser realizada com a vinhaça, para que as membranas tivessem sua estrutura mecânica adaptada à pressão de operação do sistema.

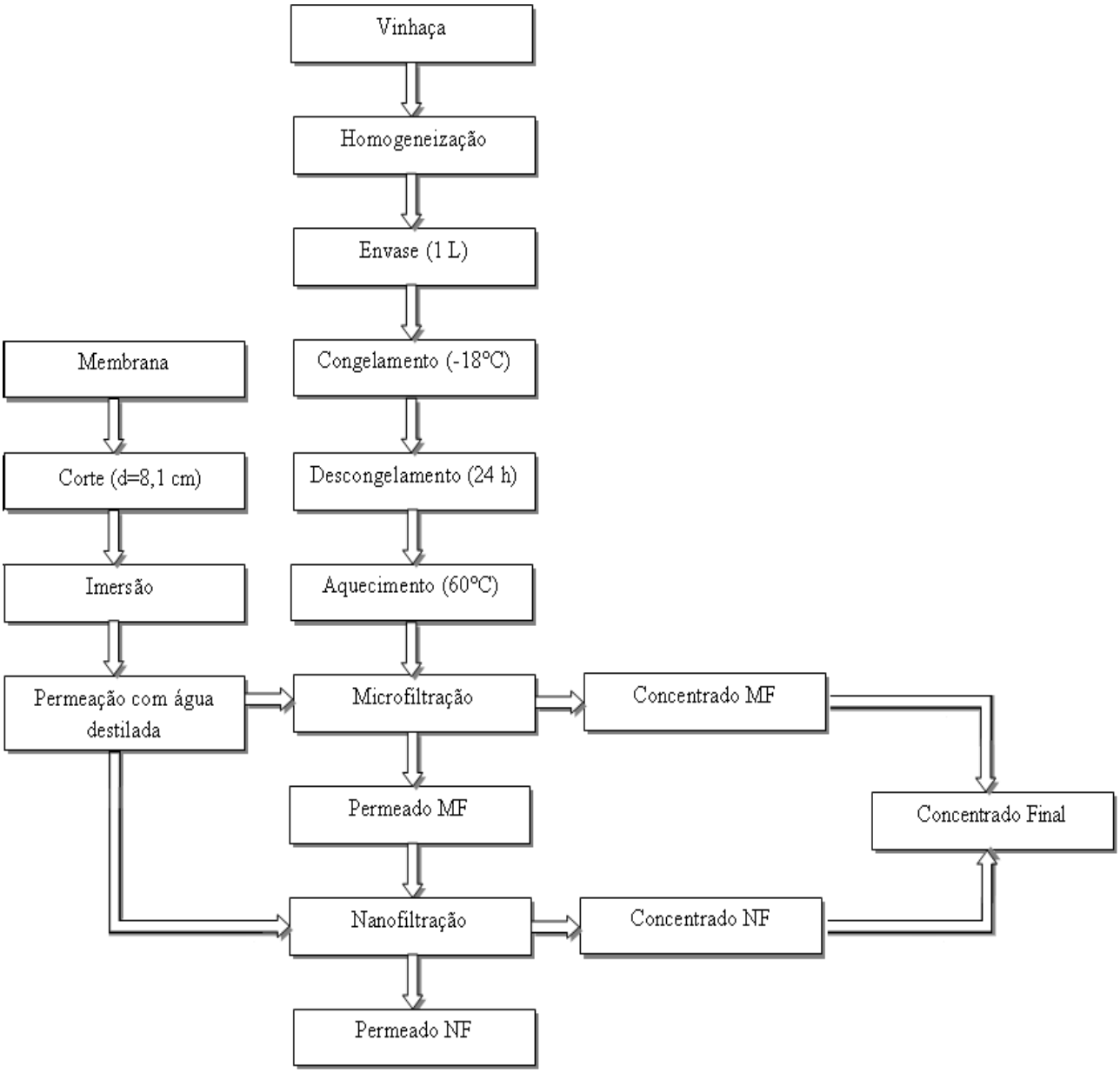


Figura 4.3: Fluxograma do processo em laboratório.

4.3.2.2 Unidade Laboratorial

Todos os processos foram conduzidos a 60ºC e 500 rpm. Foi avaliado o desempenho das membranas através da retenção de sólidos totais e fluxo de permeado, calculados de acordo com as respectivas Equações 3.3 e 3.1, apresentados no item 3.6.4.1. Devido à limitação da capacidade

de alimentação da unidade laboratorial (800 ml) os experimentos foram realizados em 3 etapas. Na 1ª etapa foram realizadas em batelada as corridas de MF, utilizando 800 ml de vinhaça, até um fator de concentração (FC) igual a 4. Na 2ª etapa foram realizadas as corridas de acúmulo de permeado dos processos de MF selecionados na 1ª etapa. E na 3ª etapa, para cada membrana estudada, o volume de 400 mL do permeado resultante das corridas de acúmulo foi submetido para as corridas de NF, até FC igual a 2. A Tabela 4.3 especifica a pressão a ser utilizada para cada membrana.

Tabela 4.3: Condições das corridas a serem realizadas na Unidade de Laboratório.

Processo	Membrana	MWCO	Pressões (bar)
MF	CEL	100 kDa	1
MF	CEL	100 kDa	1,8
MF	CEL	100 kDa	2,6
MF	CEL	100 kDa	3,4
MF	PVDF	0,2 µm	1
MF	PVDF	0,2 µm	1,8
MF	PVDF	0,2 µm	2,6
MF	PVDF	0,2 µm	3,4
NF	PES	1000 Da	15
NF	PES	1000 Da	25
NF	PES	1000 Da	35
NF	PES	500 Da	15
NF	PES	500 Da	25
NF	PES	500 Da	35
NF	PES	300 Da	15
NF	PES	300 Da	25
NF	PES	300 Da	35

Para a MF foi selecionado o processo que obteve o melhor desempenho global nas pressões estudadas, sendo o permeado acumulado submetido às corridas de NF nas pressões e membranas especificadas na Tabela 4.3. Para obtenção do volume necessário de permeado para as 9 corridas da NF, foram realizadas 7 corridas de MF para cada membrana, obtendo 4200 mL de permeado. Desta forma, foram totalizadas 40 corridas, das quais 8 foram na MF para seleção dos permeados, 14 para obtenção do volume de permeado necessário e 18 corridas de NF.

4.3.2.3 Modelo Matemático

Os valores experimentais de fluxo da MF e da NF foram ajustados no modelo matemático, através do *software Statistica*®, versão 9.0, baseado na teoria de renovação de superfície, proposto nas Equações 3.5 e 3.6, respectivamente. Foi empregando o pacote de regressão não-linear para a estimativa dos parâmetros dos modelos, obtendo-se o valor de "λ" (taxa de declínio de fluxo), B (constante que depende do sistema, das condições de operação e propriedades da alimentação) e o R^2 (coeficiente de correlação), para cada experimento. Em todos os casos, o valor inicial do fluxo (J_0) e final (J_F), foram autorizados a variar, ou seja, serem estimados pelo pacote, a fim de minimizar o provável impacto dos erros experimentais dos fluxos. Esta estratégia foi justificada na medida em que, na maioria dos casos, os fluxos estimados pelo pacote flutuaram entre os fluxos medidos nos experimentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características físico-químicas da vinhaça.

Uma série de fatores interfere na composição química da vinhaça, sendo a natureza e origem da matéria-prima assim como o tipo e a condução da destilação os mais importantes (SANTANA, 1985). Rodella, Cardoso e Parazzi (1980) verificaram a dependência da composição da vinhaça com a localização da destilaria, devido à influência do tipo de solo sobre a composição do caldo submetido à fermentação. De acordo com a Usina Ester S.A., a vinhaça doada é proveniente de mosto misto. Na Tabela 5.1 são apresentadas as características físico-químicas da vinhaça utilizada nos experimentos.

Tabela 5.1: Valores médios dos parâmetros físico-químicos da vinhaça.

Parâmetro	Vinhaça
pH	3,97±0,04
Umidade (%)	97,19±0,07
Sólidos Totais (%)	2,81±0,07
Sólidos em Suspensão (mg/L)	1407±138
Sólidos Dissolvidos (mg/L)	25822±157
Cinzas (%)	0,79±0,03
Potássio (mg/L)	1638±205
Sódio (mg/L)	812±99
DQO (mg/L)	26625±177

*Valores médios em triplicata ± Desvio Padrão

Os resultados obtidos na caracterização físico-química da vinhaça, de uma maneira geral, aproximam-se de alguns resultados de trabalhos citados na literatura, entretanto, devido à grande variabilidade da composição que a vinhaça apresenta, alguns parâmetros apresentaram variações em seus componentes ao se comparar com resultados de outros estudos. A variação na composição química influencia as características físico-químicas.

Observa-se que a vinhaça apresenta pH baixo, valor de 3,97, e que é constituída principalmente por água (97,19%). Os valores encontrados para pH, sólidos totais, sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e potássio estão dentro da faixa de concentração apresentado por Elia Neto & Nakahodo (1995) citado por Freitas (2009), mas a concentração de sódio foi superior aos limites mostrados na Tabela 3.1.

O valor médio de sólidos dissolvidos encontrado para a vinhaça foi de 25822 mg/L, o que representa em torno de 2,4°Brix. De acordo com os autores Germek & Feigl (1987) quando não há redução percentual de volume de água da vinhaça, a mesma apresenta a concentração de 3°Brix.

O valor encontrado para cinzas foi semelhante ao valor (0,71%) encontrado por Rodella, Cardoso e Parazzi (1980) na composição de vinhaça de uma destilaria autônoma, enquanto que em outro trabalho Rodella e Ferrari (1977) encontraram o teor médio de cinzas de 27 amostras de vinhaça de melaço de 2,11%, com um coeficiente de variação de 23,4%.

Na caracterização da vinhaça utilizada no estudo de Brito et al. (2007), foi encontrado 26771 mg de DQO/L, valor próximo ao encontrado neste trabalho (26625 mg/L).

5.2 Produtos obtidos nos processo de microfiltração e nanofiltração

Através da Figura 5.1 pode-se visualizar o aspecto da alimentação (vinhaça) nos processos de MF e dos produtos obtidos (concentrado e permeado) ao atingir FC=4. Em todas as corridas de MF realizadas, os produtos obtidos apresentaram a mesma coloração e aparência na análise visual.

Figura 5.1: Vinhaça, concentrado e permeado na MF no FC=4.

Vale ressaltar que a vinhaça na saída da bica de destilação apresentava uma coloração marrom mais claro que a apresentada na Figura 5.1. E que após 24 horas, foi possível observar um escurecimento do efluente por causa da oxidação causada pela exposição do ar. Percebe-se que os processos de MF não foram eficientes para redução da cor da vinhaça, visto que o permeado, apesar de estar límpido, clarificado e mais brilhante, ainda apresenta uma coloração bastante escura. Observa-se também que o concentrado apresenta coloração um pouco mais clara comparada à da alimentação, devida a maior concentração de sólidos suspensos que modificam a cor original.

A Figura 5.2 apresenta as frações da alimentação, permeado e concentrado obtidos nos experimentos de NF ao atingir FC=2. O concentrado apresentou cor marrom mais intensa que o produto inicial. Já o permeado límpido possui coloração amarelada, devido à presença de alguns compostos fenólicos e melanoidinas (produto resultante da Reação de Maillard) (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Figura 5.2: Alimentação, concentrado e permeado na NF no FC=2.

5.2.1 Concentração de Sólidos

5.2.1.1 Microfiltração

Apesar de todas as amostras utilizadas nos experimentos pertencerem ao mesmo lote, as análises foram realizadas em todas as alimentações de cada corrida. A vinhaça apresenta uma composição muito ampla de materiais dissolvidos e em suspensão, dessa forma, seus constituintes apresentam uma grande facilidade de se decantarem e isso gera diferenças nos resultados das amostras destinadas às análises.

Os sólidos são compostos por substâncias dissolvidas e em suspensão, de composição orgânica e ou inorgânica. Analiticamente são considerados como sólidos dissolvidos àquelas substâncias ou partículas com diâmetros inferiores a 1,2 μm e como sólidos em suspensão as que possuírem diâmetros superiores (CETESB, 1992). As escalas em percentagem de Brix apresentam as concentrações percentuais dos sólidos solúveis contidos em uma amostra (solução com água), sendo 1º Brix igual a um grama de sólidos dissolvidos em 100 gramas. O sólido solúvel contido é o total de todos os sólidos dissolvidos na água, começando com açúcar, sais,

proteínas, ácidos, etc (MORAES, 2010). A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos das análises de sólidos totais, dissolvidos e suspensos na MF a FC=4 para a alimentação, permeado e concentrado.

Tabela 5.2: Resultados das análises de pH, sólidos totais, dissolvidos e suspensos e retenção de sólidos totais da alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C) dos experimentos de MF.

Membrana	P (bar)		pH	R(%) Sólidos Totais	Sólidos Totais (%)	Sólidos Dissolvidos (mg/L)	Sólidos Suspensos (mg/L)
CEL 100 kDa	1	A	4,03±0,01^{a}	35	2,76±0,0^{1i}	25980±530^{e}	1527±30^{ef}
		P	4,00±0,02^{bc}		2,43±0,00^{lm}	23115±95^{f}	0±0^{h}
		C	4,03±0,01^{a}		3,76±0,01^{e}	30535±155^{cd}	5920±40^{ab}
CEL 100 kDa	1,8	A	4,02±0,01^{ab}	38	2,88±0,02^{fg}	26067±472^{e}	1190±90^{g}
		P	4,00±0,01^{bc}		2,49±0,02^{k}	23607±150^{f}	0±0^{h}
		C	4,01±0,01^{b}		4,04±0,01^{b}	33407±344^{ab}	4690±190^{d}
CEL 100 kDa	2,6	A	3,95±0,01^{de}	39	2,81±0,00^{h}	25710±250^{e}	1240±20^{fg}
		P	3,91±0,01^{h}		2,42±0,00^{lm}	21640±440^{g}	0±0^{h}
		C	3,93±0,01^{efgh}		3,97±0,00^{c}	34230±1030^{ab}	4820±380^{cd}
CEL 100 kDa	3,4	A	3,98±0,01^{c}	40	2,85±0,01^{gh}	25980±530^{e}	1480±20^{efg}
		P	3,98±0,01^{c}		2,40±0,01^{m}	23147±42^{f}	0±0^{h}
		C	4,00±0,00^{bc}		4,03±0,01^{b}	3440±460^{a}	5880±40^{ab}
PVDF 0,2 µm	1	A	3,92±0,00^{fgh}	37	2,71±0,00^{j}	25710±250^{e}	1320±20^{efg}
		P	3,91±0,01^{gh}		2,35±0,00^{n}	23640±20^{f}	0±0^{h}
		C	3,91±0,01^{h}		3,73±0,00^{e}	30100±35^{d}	5040±20^{c}
PVDF 0,2 µm	1,8	A	3,95±0,01^{d}	38	2,83±0,01^{h}	25710±250^{e}	1550±10^{e}
		P	3,94±0,00^{def}		2,45±0,04^{kl}	22753±888^{fg}	0±0^{h}
		C	3,93±0,01^{efgh}		3,97±0,02^{c}	33113±369^{ab}	6090±30^{a}
PVDF 0,2 µm	2,6	A	3,96±0,01^{d}	38	2,73±0,00^{ij}	25710±250^{e}	1460±40^{efg}
		P	3,94±0,01d^{ef}		2,35±0,01^{n}	22433±439^{fg}	0±0^{h}
		C	3,95±0,01^{de}		3,83±0,01^{d}	31567±526^{c}	5780±60^{b}
PVDF 0,2 µm	3,4	A	3,92±0,01^{fgh}	40	2,89±0,01^{f}	25710±250^{e}	1490±30^{ef}
		P	3,91±0,01^{h}		2,48±0,01^{k}	22450±390^{fg}	0±0^{h}
		C	3,93±0,00^{efg}		4,12±0,01^{a}	33033±376^{b}	5900±60^{ab}

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Os valores de pH variaram de 3,9 a 4,0, em todas as amostras de alimentação, permeado e concentrado analisadas na MF. Em sua maioria, observou-se que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para as amostras num mesmo ensaio e que tanto no permeado quanto no concentrado ocorreu uma discreta diminuição do pH em relação à alimentação. Apesar da vinhaça apresentar pH ácido, sua aplicação ao solo provoca a elevação do pH do solo, devido à ação dos microrganismos presentes no meio (SILVA & RIBEIRO, 1998).

Analisando as colunas da Tabela 5.2, nota-se que houve diferença estatística, a 5% de significância, nas análises de sólidos totais, dissolvidos e suspensos entre a alimentação, permeado e concentrado de cada ensaio. Em todos os experimentos as membranas agiram como uma barreira à passagem de sólidos.

Observa-se que os permeados e concentrados obtidos também são constituídos principalmente por água, sendo importante para o auxilio na mobilidade dos nutrientes durante a fertirrigação e para o fornecimento de água às plantas em regiões mais áridas (ORLANDO FILHO, 1981).

Com relação ao teor de sólidos totais, comprovou-se a variabilidade das amostras de alimentação, entre as frações obtidas nos diferentes ensaios. As diferenças encontradas entre algumas amostras de alimentação da MF, que variou de 2,71 a 2,89% podem ser atribuídas a pequenas variações dos compostos da matéria-prima na porção de amostra selecionada. O concentrado apresentou concentração de sólidos totais variando entre 3,73 e 4,12% e o permeado entre 2,35 e 2,49%. O balanço de massa para sólidos totais considerando a alimentação, concentrado e permeado demonstrou na MF uma pequena diferença, entre -0,5 e 1,9%.

A maior concentração de sólidos totais foi observada na pressão de 3,4 bar, que apresentou coeficiente de retenção de 40%, nas duas membranas estudadas, CEL e PVDF. Na pressão de 1 bar, a PVDF 0,2 µm apresentou maior retenção, de 37%, quando comparada a CEL 100 kDa que obteve retenção de 35%. Nas pressões intermediárias, as retenções foram semelhantes entre as duas membranas, de 38 e 39%. Como os coeficientes de retenção de sólidos totais foram bastante próximos, optou-se pela escolha da membrana em função dos valores de fluxo de permeado.

Nicolaiewsky (1981) tratou da aplicação das técnicas de floculação, sedimentação e filtração no beneficiamento de vinhaça de melaço mista e de mandioca. A vinhaça mista, predominantemente de caldo, com 3,56% de sólidos totais, após o tratamento químico com cal, seguido de sedimentação e posterior filtração em filtros de areia, apresentou 3,39% de sólidos totais e nenhum conteúdo de sólidos em suspensão, sendo adequado ao processo de osmose inversa. Já os autores Zayas et at. (2007) aplicaram na vinhaça biologicamente tratada com 14300 mg/L de sólidos dissolvidos, os processos de coagulação/floculação (CF), com coagulante $FeCl_3$, e oxidação eletroquímica (OE) usando ânodo de Ti/RuPb(40%)O_x e cátodo de Ti/PtPd(10%)O_x, resultando em um produto com 20100 mg/L de sólidos dissolvidos. Os resultados mostraram que os processos de CF, usando 20 g/L de coagulante e no pH de 8,4, provocaram uma redução significativa na quantidade de DQO (84%), cor e turbidez (≈99%). O processo subsequente de OE completou satisfatoriamente a purificação da vinhaça biologicamente tratada, com remoção superior que 95% de DQO e na ordem de 100% de cor e turbidez.

Em nenhum experimento houve permeação de sólidos suspensos pela membrana, ou seja, ocorreu 100% de retenção, com formação de concentrado com valores médios de 5515 mg/L de sólidos suspensos.

Já com os resultados de sólidos dissolvidos, observa-se que o aumento da pressão permitiu a obtenção de um maior teor no concentrado, exceto na membrana de PVDF 0,2 µm a 1,8 bar que apresentou a maior concentração de sólidos dissolvidos, de 33113 mg/L, comparada as outras pressões da mesma membrana. A retenção aumentou à medida que a massa molecular de corte das membranas diminuiu. As maiores retenções dos sólidos dissolvidos foram obtidas com a membrana CEL 100 kDa de 24,3 a 36,8% seguida de PVDF 0,2 µm de 21,5 a 32%. Segundo Navarro, Sepúlveda e Rubio (2000) os teores de sólidos dissolvidos presentes na vinhaça de melaço são carboidratos não fermentáveis, sais e alguns compostos como furfural, glicerol, propanol e ácido lático.

5.2.1.2 Nanofiltração

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 estão apresentados os resultados das análises de pH, sólidos totais,

com seus respectivos coeficientes de retenção e sólidos dissolvidos dos ensaios da NF.

Tabela 5.3: Resultados das análises de pH, sólidos totais e dissolvidos da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1), permeado (P) e concentrado (C) e retenções de sólidos totais dos experimentos de NF.

Membrana	P (bar)		pH	Sólidos Totais (%)	R(%) Sólidos Totais	Sólidos Dissolvidos (mg/L)
PES 300 Da	15	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	47	24250 ± 30^{k}
		P	$3,97\pm0,01^{defg}$	$1,74\pm0,01^{m}$		15917 ± 150^{l}
		C	$3,96\pm0,01^{defghij}$	$3,29\pm0,01^{j}$		31140 ± 10^{i}
PES 300 Da	25	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	63	24250 ± 30^{k}
		P	$3,94\pm0,01^{fghijkl}$	$1,34\pm0,01^{pq}$		12630 ± 255^{nop}
		C	$3,92\pm0,01^{kl}$	$3,62\pm0,02^{h}$		35763 ± 845^{fg}
PES 300 Da	35	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	69	24250 ± 30^{k}
		P	$3,96\pm0,01^{defghij}$	$1,17\pm0,00^{tu}$		11140 ± 217^{rstu}
		C	$3,94\pm0,01^{fghijkl}$	$3,72\pm0,02^{fg}$		37103 ± 620^{de}
PES 500 Da	15	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	71	24250 ± 30^{k}
		P	$4,02\pm0,01^{ab}$	$1,12\pm0,02^{uvw}$		10433 ± 55^{stuv}
		C	$3,94\pm0,01^{hijkl}$	$3,90\pm0,01^{c}$		38053 ± 254^{abcd}
PES 500 Da	25	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	75	24250 ± 30^{k}
		P	$4,01\pm0,01^{abc}$	$1,00\pm0,03^{x}$		10040 ± 10^{uv}
		C	$3,98\pm0,01^{def}$	$3,98\pm0,01^{b}$		38253 ± 581^{abc}
PES 500 Da	35	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	75	24250 ± 30^{k}
		P	$3,98\pm0,01^{def}$	$1,00\pm0,04^{x}$		9843 ± 45^{v}
		C	$3,93\pm0,01^{kl}$	$3,96\pm0,04^{bc}$		38650 ± 291^{ab}
PES 1000 Da	15	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	57	24250 ± 30^{k}
		P	$3,95\pm0,01^{efghij}$	$1,46\pm0,01^{o}$		12597 ± 6^{nop}
		C	$3,94\pm0,01^{hijkl}$	$3,44\pm0,01^{i}$		33650 ± 150^{h}
PES 1000 Da	25	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	68	24250 ± 30^{k}
		P	$3,98\pm0,01^{bcde}$	$1,23\pm0,01^{st}$		11585 ± 145^{pqr}
		C	$3,93\pm0,01^{ijkl}$	$3,79\pm0,07^{ef}$		36310 ± 885^{efg}
PES 1000 Da	35	A1	$4,00\pm0,01^{abcd}$	$2,51\pm0,02^{l}$	73	24250 ± 30^{k}
		P	$3,97\pm0,00^{defgh}$	$1,05\pm0,02^{wx}$		10355 ± 35^{tuv}
		C	$3,94\pm0,01^{fghijkl}$	$3,94\pm0,00^{bc}$		37710 ± 280^{bcd}

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Tabela 5.4: Resultados das análises de pH, sólidos totais e dissolvidos da alimentação proveniente do permeado da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) e retenções de sólidos totais dos experimentos de NF.

Membrana	P (bar)		pH	Sólidos Totais (%)	R(%) Sólidos Totais	Sólidos Dissolvidos (mg/L)
PES 300 Da	15	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	58	25640 ± 20^{j}
		P	$3,99\pm0,01^{bcde}$	$1,57\pm0,03^{n}$		14373 ± 232^{m}
		C	$3,95\pm0,01^{efghijk}$	$3,70\pm0,01^{g}$		35270 ± 410^{g}
PES 300 Da	25	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	62	25640 ± 20^{j}
		P	$3,94\pm0,00^{ghijk}$	$1,43\pm0,01^{o}$		13427 ± 194^{mn}
		C	$3,93\pm0,01^{kl}$	$3,82\pm0,08^{de}$		36527 ± 810^{ef}
PES 300 Da	35	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	72	25640 ± 20^{j}
		P	$3,92\pm0,01^{kl}$	$1,16\pm0,01^{tuv}$		11550 ± 30^{pqrs}
		C	$3,95\pm0,01^{efghijk}$	$4,07\pm0,01^{a}$		38043 ± 737^{abcd}
PES 500 Da	15	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	67	25640 ± 20^{j}
		P	$4,03\pm0,01^{a}$	$1,31\pm0,00^{qr}$		12740 ± 168^{no}
		C	$3,95\pm0,01^{efghij}$	$3,94\pm0,02^{bc}$		37327 ± 214^{cde}
PES 500 Da	25	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	72	25640 ± 20^{j}
		P	$4,02\pm0,01^{ab}$	$1,14\pm0,01^{uv}$		11420 ± 26^{qrst}
		C	$3,97\pm0,00^{defgh}$	$4,06\pm0,00^{a}$		38390 ± 70^{abc}
PES 500 Da	35	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	73	25640 ± 20^{j}
		P	$3,97\pm0,01^{defghi}$	$1,09\pm0,01^{vw}$		11037 ± 205^{rstu}
		C	$3,92\pm0,00^{kl}$	$4,11\pm0,00^{a}$		38810 ± 472^{ab}
PES 1000 Da	15	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	63	25640 ± 20^{j}
		P	$3,97\pm0,01^{defg}$	$1,39\pm0,01^{op}$		13560 ± 20^{mn}
		C	$3,93\pm0,00^{jkl}$	$3,78\pm0,00^{efg}$		37280 ± 1021^{cde}
PES 1000 Da	25	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	67	25640 ± 20^{j}
		P	$3,98\pm0,01^{def}$	$1,29\pm0,01^{qrs}$		12490 ± 110^{nopq}
		C	$3,94\pm0,01^{hijkl}$	$3,89\pm0,01^{cd}$		38507 ± 543^{ab}
PES 1000 Da	35	A2	$3,91\pm0,01^{l}$	$2,61\pm0,01^{k}$	68	25640 ± 20^{j}
		P	$3,98\pm0,00^{cde}$	$1,26\pm0,00^{rs}$		11920 ± 35^{opqr}
		C	$3,98\pm0,00^{cde}$	$3,98\pm0,04^{b}$		39107 ± 583^{a}

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Os valores de pH também apresentaram na NF variações de 3,9 a 4,0. Houve pequena variação nos valores de pH das amostras de alimentação, permeado e concentrado. Para o concentrado, esse valor ficou entre 3,92 e 3,98 e no permeado apresentou-se entre 3,92 e 4,03. Observa-se que em todos os ensaios os valores de pH encontrados no permeado foram superiores aos do concentrado, exceto no experimento proveniente de PVDF na membrana de PES de 300 Da a 35 bar. Esses resultados indicam que ocorreu pouca concentração de íons hidrogênio pelas membranas estudadas.

Na NF, em todos os experimentos as membranas agiram como uma barreira à passagem de sólidos. A alimentação apresentou concentração de sólidos totais variando entre 2,5 e 2,6%, o concentrado entre 3,3 e 4,1% e o permeado entre 1,0 e 1,7%. Os coeficientes de retenção de sólidos totais variaram de 47 a 75%, sendo as maiores retenções observadas na membrana de PES 500 Da (67-75%), seguida de PES 1000 Da (57-73%). Essas membranas podem ter apresentado uma camada polarizada adjacente à sua superfície, que atuou como uma segunda membrana aumentando a retenção de sólidos (OBERMEYER et al., 1993), e desta forma, retendo mais que as membranas com menor massa molecular de corte a de 300 Da (47-72%). O balanço de massa para sólidos totais considerando a alimentação, concentrado e permeado apresentou erros entre -0,5 e 1,9% na MF e entre 0,1 e 2,7% na NF, demonstrando que esta pequena diferença corresponde ao material retido na superfície da membrana.

A membrana de PES de 500 Da a 35 bar usando o permeado proveniente da membrana de PVDF de 0,2 µm obteve a maior concentração de sólidos totais no concentrado de 4,1%, mas o permeado oriundo da CEL 100 kDa a 25 e 35 bar retiveram mais, concentrando a alimentação de 2,5% para um concentrado de 4,0%, formando um permeado com 1% de sólidos totais, porém seus fluxos não foram atrativos. Portanto, a PES de 1000 Da a 35 bar, que obteve o melhor fluxo, também resultou em boas retenções, de 73% com o uso do permeado proveniente da CEL 100 kDa e 68% para o permeado proveniente da PVDF 0,2 µm.

O teor de sólidos dissolvidos inicialmente em média de 24945 mg/L aumentou no concentrado para um teor médio de 36994 mg/L e, consequentemente, diminuiu no permeado para um teor médio de 12059 mg/L. Na NF também pode-se observar o mesmo comportamento

da MF, no qual o aumento da pressão permitiu um maior teor de sólidos dissolvidos no concentrado e menor no permeado, observando diferença estatística, ao nível de 5% de significância, entre os concentrados e permeados de alguns ensaios.

Nataraj, Hosamani e Aminabhavi (2006) relataram o uso de um processo híbrido de NF e osmose inversa (OI) para remoção de cor e contaminantes da vinhaça. Em ambos os processos foram empregados membranas de poliamídicas, tipo TFC (Composto Pelicular Fino), em espiral, de 6,5 cm de diâmetro e 53,3 cm de comprimento. Primeiramente, a NF foi eficaz na remoção de cor e partículas coloidais, acompanhadas de 80%, 95% e 45% na redução de sólidos dissolvidos totais, condutividade e concentração de íons de cloreto, respectivamente, na pressão de 30-50 bar. O processo sequencial de OI, a 50 bar, resultou em 99% de redução de DQO, potássio e resíduos de sólidos dissolvidos totais.

Para as corridas selecionadas da MF e NF, o balanço de massa ocorrido, tomando como base 100 kg de matéria-prima inicial, está ilustrado nas Figuras 5.3 e 5.4, que mostram os volumes e concentrações de água e de sólidos totais de cada corrente obtida de permeado e de concentrado.

As melhores condições do processo completo foram definidas pelo valor de fluxo de permeado descritos no item 5.3: membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar seguida de PES 1000 Da a 35 bar e PVDF 0,2 µm a 1 bar seguida também de PES 1000 Da a 35 bar. A alimentação da MF com membrana de CEL 100 kDa possuía 2,9% de sólidos totais, formando concentrado com 4,0% e permeado de 2,5%, que seguiu para NF, formando permeado de 1,0% e concentrado de 3,9%, gerando um concentrado da MF e da NF que misturados resultam em média de 3,94% de sólidos totais. Com a PVDF 0,2 µm, iniciou-se com 2,7%, resultando concentrado de 3,7% e permeado de em média 2,5%, no qual seguiu para NF, gerando permeado de 1,3% e concentrado de 4,0%, desta forma, com concentrado final com média de 3,88% de sólidos totais.

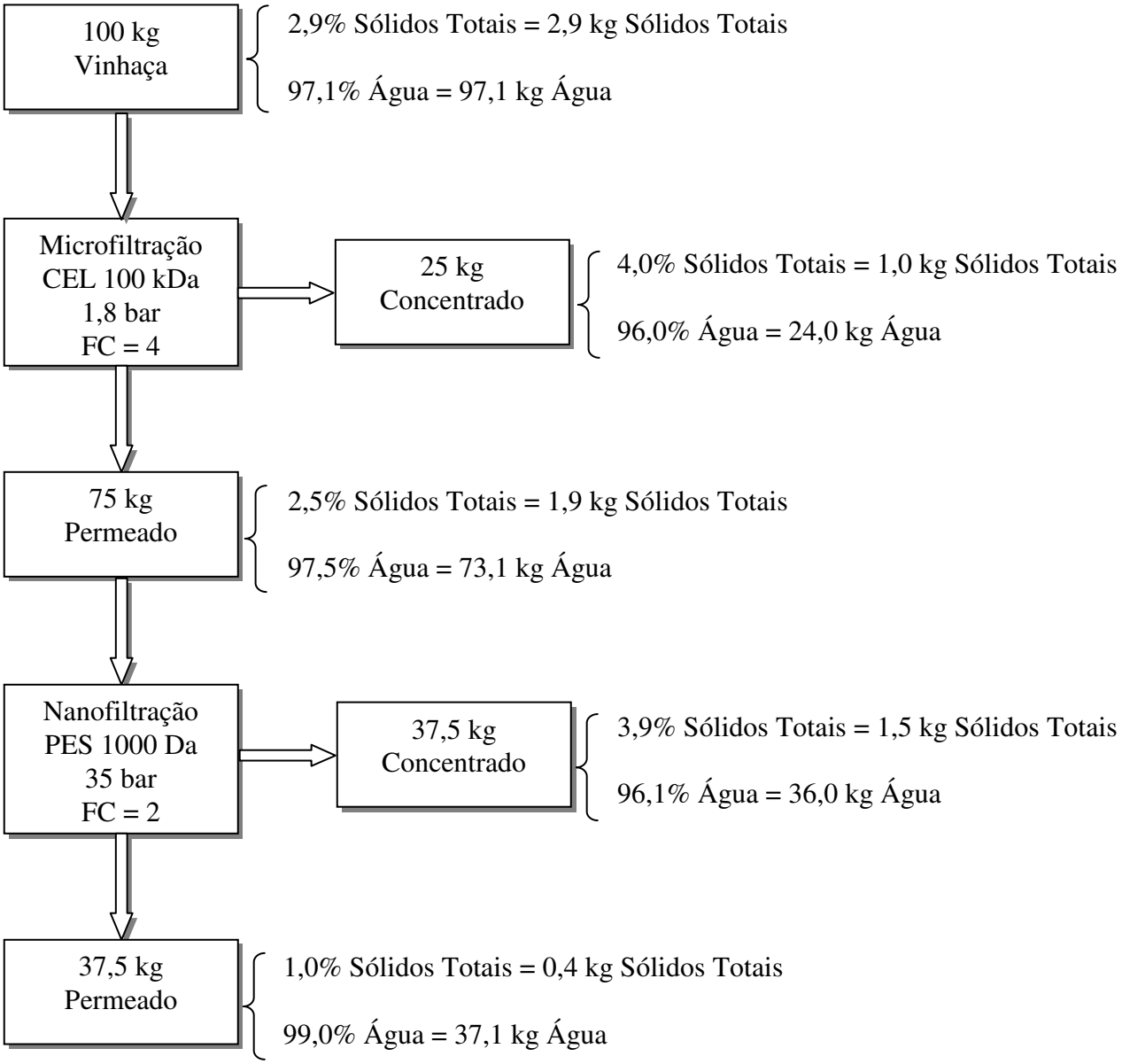


Figura 5.3: Diagrama mostrando os volumes de água e de sólidos totais produzidos nas etapas de MF utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar seguido de NF com PES 1000 Da a 35 bar.

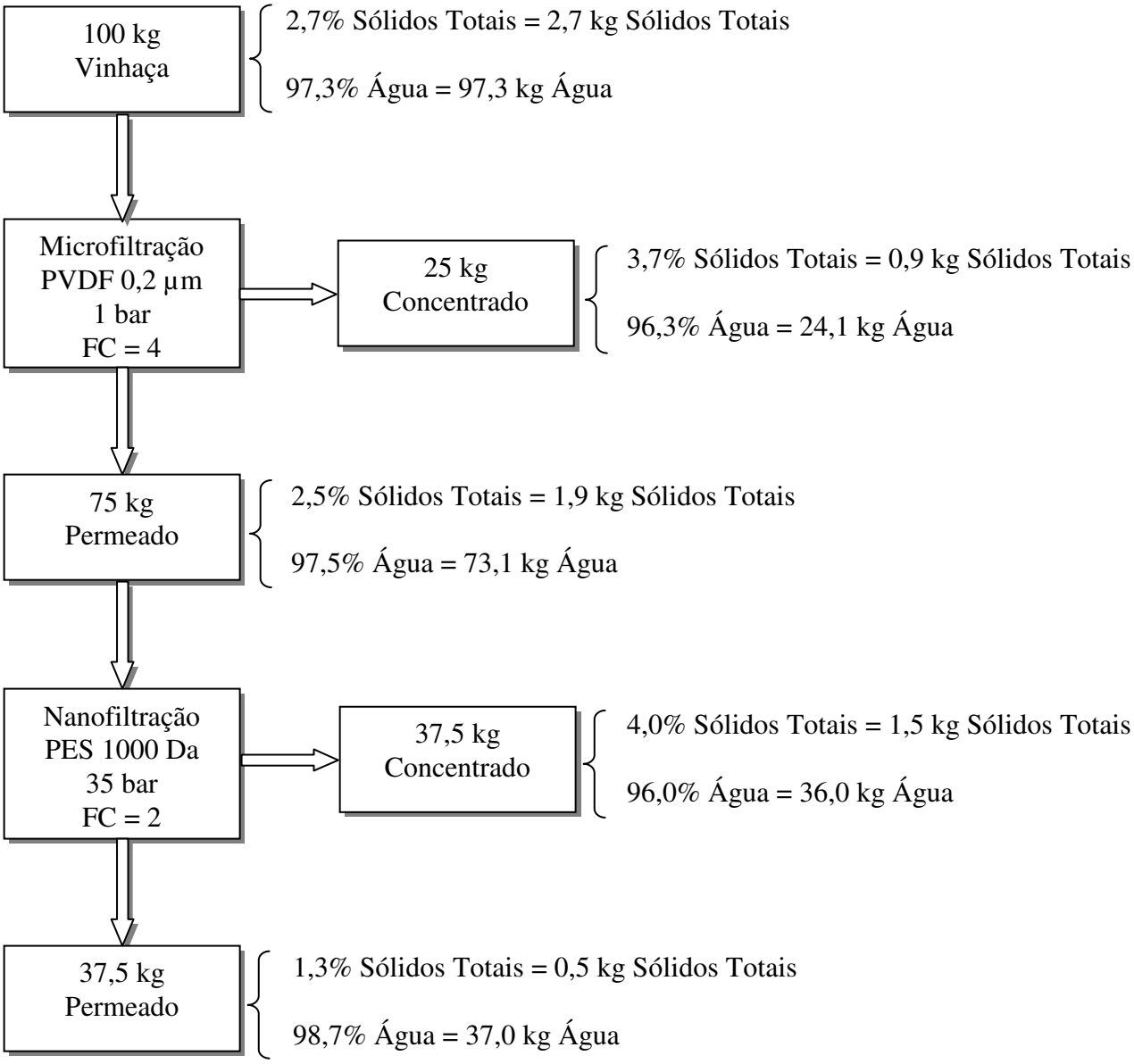


Figura 5.4: Diagrama mostrando os volumes de água e de sólidos totais produzidos nas etapas de MF utilizando membrana de PVDF 0,2 µm a 1 bar seguido de NF com PES 1000 Da a 35 bar.

Os concentrados encontrados na MF e NF devem ser misturados formando um concentrado final em torno de 3,9% de sólidos totais, podendo ser devidamente preparado para o uso em solo uma vez que há um aumento da concentração e isso facilitará o transporte, devendo

ser considerada a concentração para adequado manuseio e dosagem ao solo. Deve-se considerar que estes experimentos trabalharam com valores de FC fixos e relativamente baixos, sendo interessante explorar esta variável nos dois processos, MF e NF de maneira a obter FCs maiores. Isso levará evidentemente a produção de menores volumes de concentrados, com maior teor de sólidos totais e ao mesmo tempo maior volume de permeados com menor concentração de sólidos. Havendo a necessidade de uma ponderação de valores de FC que sejam atrativos para viabilização econômica do processo, visando o tempo para limpeza, área de membrana, investimento inicial em equipamentos, entre outras variáveis.

O permeado resultante da NF apresenta-se estéril e poderá ser concentrado posteriormente por osmose inversa ou utilizado em outros processos, como em processos biológicos. Sagne et al. (2008) e Couallier et al. (2006) estudaram a viabilidade do uso de condensados, formados durante a concentração da vinhaça, na etapa da fermentação alcoólica. Esses condensados foram tratados por osmose inversa para eliminação de compostos inibidores, como os ácidos orgânicos (acético, fórmico, propiônico, butírico, dentre outros), com formação de permeados com baixo efeito inibitório nas condições experimentais estudadas. Já Kim, Kim e Lee (1999) propuseram o uso de membrana cerâmica de ultrafiltração para o reciclo de vinhaça em um processo de fermentação alcoólica. Na reutilização do permeado na etapa de sacarificação, um rendimento equivalente de etanol foi obtido até o oitavo reciclo e um ligeiro aumento dos subprodutos na fermentação foi observado.

5.2.2 Concentração de Potássio e Sódio

5.2.2.1 Microfiltração

Os resultados de cinzas, potássio e sódio com seus respectivos coeficientes de retenção podem ser visualizados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação (A), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de MF.

Membrana	P (bar)		Cinzas (%)	Potássio (mg/L)	R(%) Potássio	Sódio (mg/L)	R(%) Sódio
CEL 100 kDa	1	A	0,76±0,01^{g}	1550±50^{cdefgh}	1,6	750±50^{bcdef}	1,7
		P	0,72±0,01^{hi}	1500±300^{cdefgh}		650±150^{def}	
		C	0,81±0,00^{cdef}	1600±0^{cdefgh}		1000±0^{abcde}	
CEL 100 kDa	1,8	A	0,82±0,00^{cde}	1650±50^{bcdefg}	1,5	850±50^{abcdef}	2,9
		P	0,76±0,02^{g}	1450±50^{cdefgh}		700±100^{cdef}	
		C	0,83±0,01^{cd}	2150±50^{ab}		1200±0^{ab}	
CEL 100 kDa	2,6	A	0,80±0,01^{ef}	1350±150^{defgh}	3,7	700±100^{cdef}	10,7
		P	0,76±0,00^{g}	1150±150^{gh}		500±0^{f}	
		C	0,84±0,01^{bc}	1750±50^{abcde}		1000±100^{abcde}	
CEL 100 kDa	3,4	A	0,80±0,01^{ef}	1450±150^{cdefgh}	13,8	700±100^{cdef}	14,3
		P	0,72±0,01^{hi}	1100±100^{h}		500±0^{f}	
		C	0,88±0,00^{a}	1700±100^{abcdef}		900±100^{abcdef}	
PVDF 0,2 µm	1	A	0,80±0,01^{ef}	1950±150abc	0,6	800±0^{bcdef}	4,7
		P	0,75±0,01^{gh}	1850±50^{abcd}		650±50^{def}	
		C	0,88±0,01^{a}	2200±0^{a}		1100±0^{abcd}	
PVDF 0,2 µm	1,8	A	0,81±0,00^{def}	1600±200^{cdefgh}	11,7	850±150^{abcdef}	17,6
		P	0,76±0,00^{g}	1300±300^{efgh}		500±100^{f}	
		C	0,85±0,01^{b}	1750±450^{abcde}		1300±400^{a}	
PVDF 0,2 µm	2,6	A	0,74±0,01^{gh}	1650±150^{bcdefg}	18,2	850±150^{abcdef}	23,5
		P	0,71±0,00^{i}	1200±200^{fgh}		550±150^{ef}	
		C	0,83±0,02^{bcd}	1800±200^{abcde}		950±150^{abcdef}	
PVDF 0,2 µm	3,4	A	0,79±0,00^{f}	1900±100^{abc}	17,8	1000±0^{abcde}	33,7
		P	0,73±0,01^{hi}	1350±250^{defgh}		500±100^{f}	
		C	0,90±0,01^{a}	2200±100^{a}		1150±50^{abc}	

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Os valores de cinzas variam pouco entre os diferentes experimentos realizados. Para o concentrado, esse valor variou de 0,81 a 0,90% e no permeado variou de 0,71 a 0,76%, mostrando que as cinzas atravessam a membrana, uma vez que em processos de MF os componentes de pequena massa molecular conseguem permeá-la. Porém o valor ligeiramente maior no concentrado mostra que a camada polarizada formada foi o suficiente para reter parte destes componentes de baixa massa molecular, podendo ter ocorrido interação dos compostos minerais

com outros compostos de maior massa molecular que ficaram retidos. Isso pode ser constatado pela diferença estatística entre as amostras de alimentação, permeado e concentrado.

Em processos de microfiltração a concentração dos íons potássio e sódio não é esperada, devido ao tamanho de suas partículas serem muito menor do que os poros da membrana, entretanto, as retenções observadas neste trabalho do potássio e sódio, podem ser explicadas pela formação de uma torta sobre a membrana ou pela interação desses íons com compostos de maior massa molecular.

Sabe-se que a vinhaça é fonte de potássio, e que traz benefícios para o solo (ARIENZO et al., 2009), quando aplicada em concentrações não excedidas pelos limites imposto pela Norma Técnica P4.231 (CETESB, 2006), que enfatiza que a aplicação de vinhaça só pode ser realizada se o teor de potássio disponível no solo for menor do que 5% da capacidade de troca de cátions. A retenção de potássio variou de 0,6 a 18,2%, sendo as maiores retenções ocorridas nas pressões 2,6 e 3,4 bar com a membrana de PVDF 0,2 µm.

A concentração de sódio encontrada na vinhaça é superior às concentrações observadas na literatura, provavelmente devido à cana-de-açúcar ter sido cultivada em solo que apresentava uma elevada concentração de sódio, refletindo em maiores concentrações na vinhaça utilizada neste experimento. Observa-se que a retenção de sódio variou de 1,7 a 33,7%, e as maiores retenções também foram observadas em pressões mais elevadas as quais devem ter auxiliado no entupimento dos poros, e na membrana de PVDF 0,2 µm, que mesmo tendo maior massa molecular de corte, apresentou maior retenção devido à camada polarizada ou pela maior afinidade desses íons com esse material da membrana.

A aplicação de elevadas doses de potássio e sódio pode levar a contaminação das águas subterrâneas pela lixiviação desses íons e também aumentar o potencial de risco de salinização do solo (LYRA; ROLIM; SILVA, 2003). Apesar das retenções observadas nos ensaios, observa-se na Tabela 5.5 que para cada pressão estudada, tanto para o potássio como para o sódio não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) em todos os ensaios entre alimentação e concentrado. Entre a alimentação e o permeado, a diferença estatística ocorreu somente na membrana de PVDF a 3,4 bar, na qual a alimentação apresentou maior concentração destes íons.

O teste de Tukey mostrou diferenças significativas entre as amostras de permeado e de concentrado, com exceção dos seguintes ensaios, para o potássio: CEL 100 kDa a 1 bar e PVDF 0,2 µm a 1 e 1,8 bar; e para sódio: CEL 100 kDa a 1 e 3,4 bar e PVDF 0,2 µm 1 e 2,6 bar.

Considerando a alimentação, o permeado e o concentrado, verificou-se que os balanços de massa do potássio e do sódio na membrana CEL 100 kDa, apresentaram erro variando de 1,5 a 13,8% e 1,7 a 14,3%, respectivamente, e na membrana de PVDF 0,2 µm, variou de 0,6 a 18,2% e 4,7 a 33,7%, indicando que essa diferença encontrada pode estar relacionada ao material retido na membrana e na camada polarizada. Os maiores erros foram observados em pressões mais elevadas e apesar da membrana de PVDF 0,2 µm apresentar maior tamanho de poros, seu balanço de massa apresentou maior quantidade de íons que faltaram para fechá-lo, quando comparados ao balanço de massa da CEL 100 kDa, mostrando a maior afinidade dos íons com esse material de membrana, principalmente o sódio.

5.2.2.2 Nanofiltração

Os valores de cinzas, potássio e sódio da NF com seus respectivos coeficientes de retenção são mostrados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de NF.

Membrana	P (bar)		Cinzas (%)	Potássio (mg/L)	R(%) Potássio	Sódio (mg/L)	R(%) Sódio
PES 300 Da	15	A1	0,78±0,01^{kl}	1550±50^{ijk}		750±150^{cdefg}	
		P	0,58±0,00^{m}	1300±0^{klm}	24	500±0^{ghijk}	23
		C	0,96±0,01^{j}	1700±0^{ghij}		650±50^{efghi}	
PES 300 Da	25	A1	0,80±0,01^{kl}	1750±50^{fghi}		750±150^{cdefg}	
		P	0,60±0,01^{m}	1050±50^{mnopq}	55	500±0^{ghijk}	50
		C	0,98±0,02^{j}	2350±50^{c}		1000±0^{abc}	
PES 300 Da	35	A1	0,80±0,01^{kl}	1550±50^{ijk}		750±150^{cdefg}	
		P	0,45±0,00^{qrst}	1200±0^{lmn}	47	600±173^{fghij}	29
		C	1,12±0,01^{ef}	2250±150^{cd}		850±50^{abcdef}	
PES 500 Da	15	A1	0,81±0,00^{k}	1750±50^{fghi}		750±150^{cdefg}	
		P	0,44±0,01^{stu}	1150±50^{mno}	51	500±0^{ghijk}	47
		C	1,17±0,02^{b}	2350±50^{c}		950±50^{abcd}	
PES 500 Da	25	A1	0,80±0,01^{kl}	1450±50^{jkl}		650±50^{efghi}	
		P	0,42±0,00^{u}	850±50^{pqrst}	51	250±50^{kl}	58
		C	1,17±0,01^{b}	1750±50^{fghi}		600±0^{fghij}	
PES 500 Da	35	A1	0,81±0,00^{k}	1450±50^{jkl}		650±50^{efghi}	
		P	0,38±0,01^{v}	900±100^{opqrs}	56	250±50^{kl}	64
		C	1,22±0,00^{a}	2050±50de		700±0^{defgh}	
PES 1000 Da	15	A1	0,81±0,00^{k}	1450±50^{jkl}		650±50^{efghi}	
		P	0,50±0,00^{o}	950±50^{nopqrs}	42	300±0^{kl}	50
		C	1,10±0,01^{fgh}	1650±50^{hij}		600±0^{fghij}	
PES 1000 Da	25	A1	0,80±0,01^{kl}	1750±50^{fghi}		750±150^{cdefg}	
		P	0,47±0,01^{pqrs}	1300±300^{klm}	28	450±150^{hijkl}	50
		C	1,13±0,01^{def}	1800±0^{efghi}		900±120^{abcd}	
PES 1000 Da	35	A1	0,80±0,01^{kl}	1450±50^{jkl}		800±100^{bcdef}	
		P	0,49±0,01^{op}	800±0^{qrst}	60	250±50^{kl}	67
		C	1,11±0,00^{efg}	2000±0^{def}		750±50^{cdefg}	

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Tabela 5.7: Resultados das análises de potássio e sódio da alimentação proveniente do permeado da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) com seus respectivos coeficientes de retenção dos experimentos de NF.

Membrana	P (bar)		Cinzas (%)	Potássio (mg/L)	R(%) Potássio	Sódio (mg/L)	R(%) Sódio
PES 300 Da	15	A2	$0,80\pm0,00^{kl}$	1900 ± 0^{efgh}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,54\pm0,01^{n}$	750 ± 50^{rst}	73	400 ± 100^{ijkl}	58
		C	$1,06\pm0,01^{i}$	2800 ± 100^{b}		950 ± 50^{abcd}	
PES 300 Da	25	A2	$0,79\pm0,00^{kl}$	1900 ± 0^{efgh}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,48\pm0,00^{opq}$	750 ± 5^{rst}	75	350 ± 150^{jkl}	65
		C	$1,09\pm0,01^{gh}$	3000 ± 100^{ab}		1000 ± 0^{abc}	
PES 300 Da	35	A2	$0,78\pm0,00^{l}$	1900 ± 0^{efgh}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,47\pm0,01^{pqr}$	700 ± 100^{st}	77	350 ± 150^{jkl}	68
		C	$1,08\pm0,01^{hi}$	3050 ± 250^{ab}		1100 ± 0^{a}	
PES 500 Da	15	A2	$0,80\pm0,00^{kl}$	1950 ± 50^{efg}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,43\pm0,00^{tu}$	950 ± 50^{nopqrs}	67	350 ± 50^{jkl}	63
		C	$1,16\pm0,01^{bc}$	2850 ± 50^{b}		950 ± 50^{abcd}	
PES 500 Da	25	A2	$0,80\pm0,00^{kl}$	1900 ± 0^{efgh}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,37\pm0,01^{v}$	600 ± 0^{t}	81	200 ± 0^{l}	81
		C	$1,24\pm0,01^{a}$	3150 ± 50^{a}		1050 ± 50^{ab}	
PES 500 Da	35	A2	$0,80\pm0,00^{kl}$	2000 ± 0^{def}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,45\pm0,00^{qrstu}$	950 ± 50^{nopqrs}	68	400 ± 0^{ijkl}	60
		C	$1,15\pm0,01^{bcd}$	2950 ± 50^{ab}		1000 ± 0^{abc}	
PES 1000 Da	15	A2	$0,81\pm0,01^{k}$	1950 ± 50^{efg}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,49\pm0,00^{op}$	950 ± 50^{nopqrs}	67	400 ± 100^{ijkl}	60
		C	$1,12\pm0,01^{efg}$	2900 ± 100^{ab}		1000 ± 0^{abc}	
PES 1000 Da	25	A2	$0,81\pm0,01^{k}$	2000 ± 0^{def}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,46\pm0,00^{qrst}$	1000 ± 0^{nopqr}	66	400 ± 0^{ijkl}	62
		C	$1,13\pm0,01^{cde}$	2950 ± 50^{ab}		1050 ± 150^{a}	
PES 1000 Da	35	A2	$0,81\pm0,01^{k}$	2050 ± 50^{de}		750 ± 50^{cdefg}	
		P	$0,45\pm0,01^{rstu}$	1100 ± 0^{mnop}	63	450 ± 50^{hijkl}	57
		C	$1,13\pm0,03^{cdef}$	2950 ± 50^{ab}		1050 ± 50^{ab}	

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

Conforme se observa nas Tabelas 5.6 e 5.7, em alguns ensaios, houve uma tendência de aumento do teor de cinzas no concentrado com o aumento da pressão de operação, mas com

relação ao tamanho dos poros da membrana, observa-se que a membrana de PES 500 Da apresentou maiores teores de cinzas no concentrado nas pressões estudadas. O valor de cinzas no concentrado variou de 0,96 a 1,24% e no permeado variou de 0,37 a 0,60%.

Pode-se observar que o coeficiente de retenção variou de 24 a 81% de potássio e 23 a 81% de sódio. Na maioria dos ensaios, as maiores retenções foram observadas na pressão de 25 ou 35 bar, exceto no experimento PES 1000 Da proveniente de PVDF 0,2 µm, em que a maior retenção de potássio foi observado a 15 bar.

Os resultados mostraram que a NF permitiu a passagem de potássio e sódio para a fração de permeado, visto que o permeado apresentou valores médios de potássio de 958 mg/L e de 383 mg/L de sódio.

Com o objetivo de estudar o uso da vinhaça concentrada na adubação de soqueira de cana-de-açúcar, Barbosa et al. (2006), utilizaram vinhaça concentrada contendo 40,75 kg/m³ de K_2O, e os resultados indicaram que o uso promoveu acréscimo de produtividade de cana e de açúcar por área colhida, podendo substituir com vantagem o uso de adubos minerais em doses equivalentes de NK ou com complementação nitrogenada. Em seu estudo, Gupta & Khan (2009), avaliaram o efeito da aplicação de efluentes de destilaria com diferentes diluições, contendo 10780 mg/L de potássio e 460 mg/L de sódio, nas propriedades físico-químicas e teor de sódio trocável em solos sódicos. A aplicação do efluente permitiu a redução de pH e sódio trocável, e aumentou o teor de carbono orgânico e o conteúdo de Ca, Mg e K trocáveis. A redução de sódio trocável foi dependente da concentração da solução do efluente, sendo a maior redução no solo observada com a aplicação de 40% de solução de efluente de destilaria.

5.2.3 DQO na micro e nanofiltração

A demanda química de oxigênio (DQO) é um indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte. Este parâmetro apenas estima a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio consumido

(VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997). A Tabela 5.8 mostra os valores de DQO obtidos nos experimentos selecionados da MF e NF.

De acordo com a Tabela 5.8, observa-se que nos processos de NF o concentrado apresentou teor de DQO em torno de 3 vezes superior ao permeado, já nos processos de MF o teor no concentrado quase dobrou em relação ao permeado. Verifica-se também que não há diferença estatística entre os permeados e concentrados dos experimentos selecionados de MF e entre os da NF. Portanto, não há diferenças entre os experimentos utilizados com relação à DQO.

Tabela 5.8: Resultados da análise de DQO da alimentação (A) e da alimentação proveniente do permeado da CEL 100 kDa (A1) e da PVDF 0,2 µm (A2), permeado (P) e concentrado (C) dos experimentos de MF e NF selecionados.

Membrana	Processo	P (bar)		DQO (mg O_2/l)
CEL 100 kDa	MF	1,8	A	26750±1090^{c}
			P	21083±764^{d}
			C	39417±1010^{a}
PVDF 0,2 µm	MF	1	A	26500±250^{c}
			P	22417±144^{d}
			C	39750±250^{a}
PES 1000 Da	NF	35	A1	21583±577^{d}
			P	10583±520^{e}
			C	35167±577^{b}
PES 1000 Da	NF	35	A2	22833±1465^{d}
			P	11667±878^{e}
			C	35333±382^{b}

Letras diferentes (na mesma coluna) significam diferença estatística, considerando nível de confiabilidade de 95%.

A preocupação com a contaminação dos cursos de água pela vinhaça levou Ludovice (1997) ao estudo de monitoramento de efluente de canal não revestido para condução de vinhaça, utilizando profundidades de coleta de 0,50 e 1,50 m, no qual utilizou como parâmetros de avaliação as análises de pH, condutividade elétrica (CE), sólidos dissolvidos totais (SDT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) entre outros. O autor verificou que ao longo dos anos a capacidade do solo em reter as várias substâncias

presentes na vinhaça não foi eficiente, apresentando no caso específico estudado, efeito poluente sobre o lençol freático. Já com relação à DQO, Ludovice (1997) verificou que a remoção média foi maior na profundidade de 1,5 m, indicando que a concentração desta variável sofreu decréscimo ao longo do perfil do solo. Os autores Lyra, Rolim e Silva (2003) avaliaram o potencial poluidor da vinhaça sobre a qualidade de água proveniente do lençol freático e concluíram que o solo foi eficiente na redução de DQO, uma vez que, resultou em valores muito inferiores no lençol, após infiltração pelo perfil do solo, quando comparados ao valor médio observado para DQO do resíduo *in natura.*

Apesar de, em média, o concentrado apresentar o valor de DQO 54% superior à alimentação, Brito & Rolim (2005), utilizaram vinhaça in natura com DQO de 48860 mg/L na incubação do solo, valor superior aos valores encontrados nos concentrados, resultando em ótimas taxas de remoção no lixiviado, independentemente da dose aplicada, o que mostra a eficiência do poder de remoção do solo para a matéria orgânica contida neste resíduo.

5.3 Fluxos de permeado

5.3.1 Microfiltração

De acordo com Cheryan (1998) o aumento da temperatura geralmente promove um aumento no fluxo de permeado, pela redução da viscosidade da solução e pelo aumento da velocidade do soluto através da membrana. Neste trabalho, apesar da vinhaça sair da bica de destilação à temperatura de aproximadamente 107°C (FREIRE & CORTEZ, 2000), manteve-se a temperatura constante em 60°C, devido à limitação do aquecimento na unidade laboratorial e também para manter as características das membranas utilizadas apesar de algumas delas permitirem operação a temperaturas até 95°C.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de permeação dos experimentos realizados em membrana CEL 100 kDa, nas pressões de 1; 1,8; 2,6 e 3,4 bar.

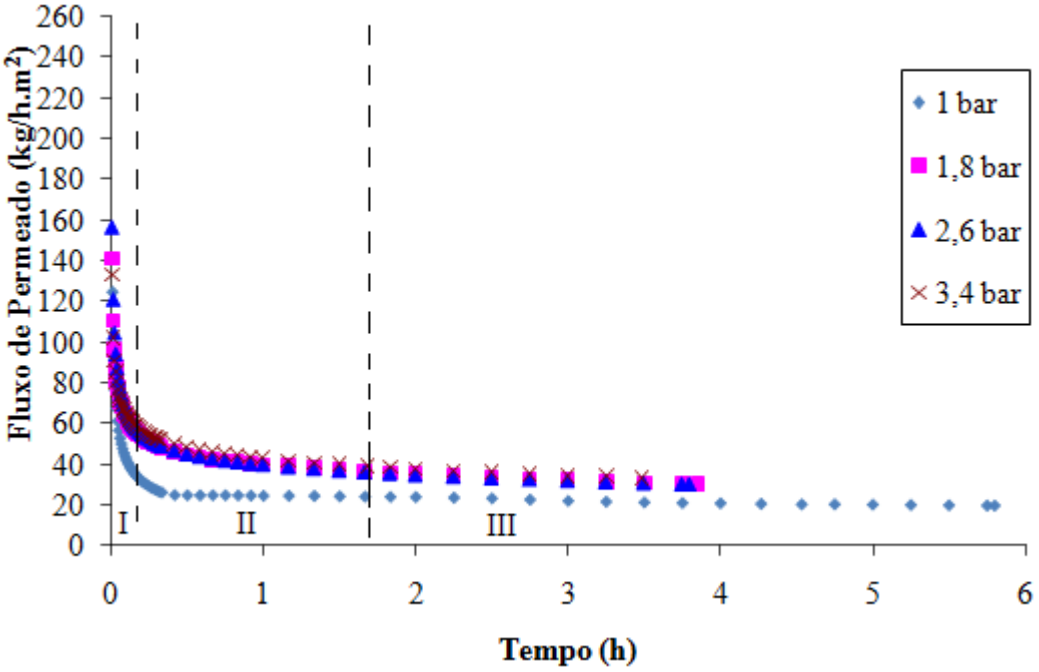


Figura 5.5: Curva de fluxo de permeado em membrana CEL 100 kDa na MF até FC igual a 4.

Observa-se que as curvas obtidas apresentam curvas típicas de permeado, descritas em três estágios diferentes, como mostradas na Figura 5.5. Segundo Marshall & Daufin (1995), o primeiro estágio (I) é caracterizado por uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos devido à polarização dos solutos por concentração na superfície da membrana. Nesse estágio, a perda do fluxo é reversível. Já no estágio II, a variação do fluxo é decrescente. Inicia-se a precipitação dos solutos acumulados, que leva ao bloqueio dos poros e à adsorção dos componentes na membrana, ocasionando a formação da camada polarizada e da incrustação. A diminuição do fluxo devido a este último fenômeno é irreversível. Por fim, no terceiro estágio (III) ocorre à consolidação da incrustação, nesse estágio o fluxo decresce continua e lentamente.

Na mesma Figura 5.5, também pode ser observado o efeito da pressão nas curvas obtidas. Nas pressões mais elevadas, notou-se uma semelhança entre as curvas, com fluxo a FC=4 de 30,3; 30,7 e 33,4 kg/m².h, para as respectivas pressões de 1,8; 2,6 e 3,4 bar. De acordo com Cheryan (1986), processos onde se trabalha com baixas pressões, soluções pouco concentradas e alta velocidade tangencial, o fluxo de permeado é altamente influenciado pela pressão. Neste

caso, o aumento da pressão ocasionou um maior aumento do fluxo somente na pressão de 1 para 1,8 bar. Pressões acima de 1,8 bar tiveram pouca influência nos fluxos de permeado, devido a formação da camada polarizada. É importante ressaltar que apesar do fluxo ter sido um pouco maior na pressão de 3,4 bar, foi selecionada a condição com pressão de 1,8 bar, sendo mais atrativa, pois além de apresentar um bom fluxo, o consumo de energia é menor em relação as pressões mais elevadas.

Nos experimentos de ultrafiltração conduzidos em escala laboratorial para purificação de efluente do processamento de cortiça, também foi observado o declínio no fluxo de permeado em relação ao tempo de operação. No ensaio realizado por Benítez et al. (2009) com membrana de polietersulfona, com massa molecular de corte de 5 kDa, velocidade constante de 2m/s, temperatura de 20°C e pressão de 6 bar, o fluxo de permeado inicial foi de 59,14 l/h.m² e decresceu até 25,68 l/h.m² depois de 3,25 horas de operação, que corresponde ao FC=4.

A Figura 5.6 mostra que o comportamento das curvas durante as corridas de acúmulo de permeado da membrana CEL 100 kDa na MF alcançou uma boa reprodutibilidade, visto que os resultados encontrados para as 7 corridas, necessárias para a produção de permeado para a etapa seguinte, nas mesmas condições operacionais foram semelhantes.

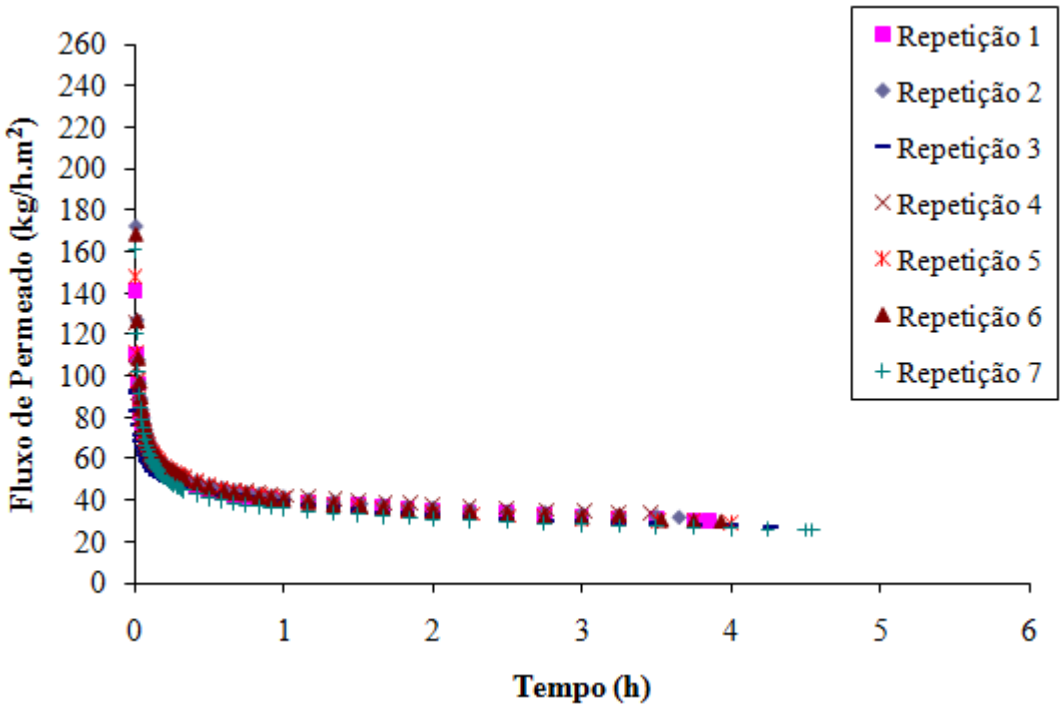


Figura 5.6: Repetições das corridas da MF em membrana CEL 100 kDa para acúmulo de permeado.

O comportamento do fluxo de permeado da membrana PVDF 0,2 µm durante a MF está apresentado na Figura 5.7. Neste experimento também se observou o comportamento típico de curvas de permeado, no qual os primeiros minutos foram caracterizados por uma queda brusca no fluxo devido à polarização por concentração. O acúmulo de material retido sobre a superfície da membrana reduziu o fluxo ao longo do tempo de processo, levando à incrustação.

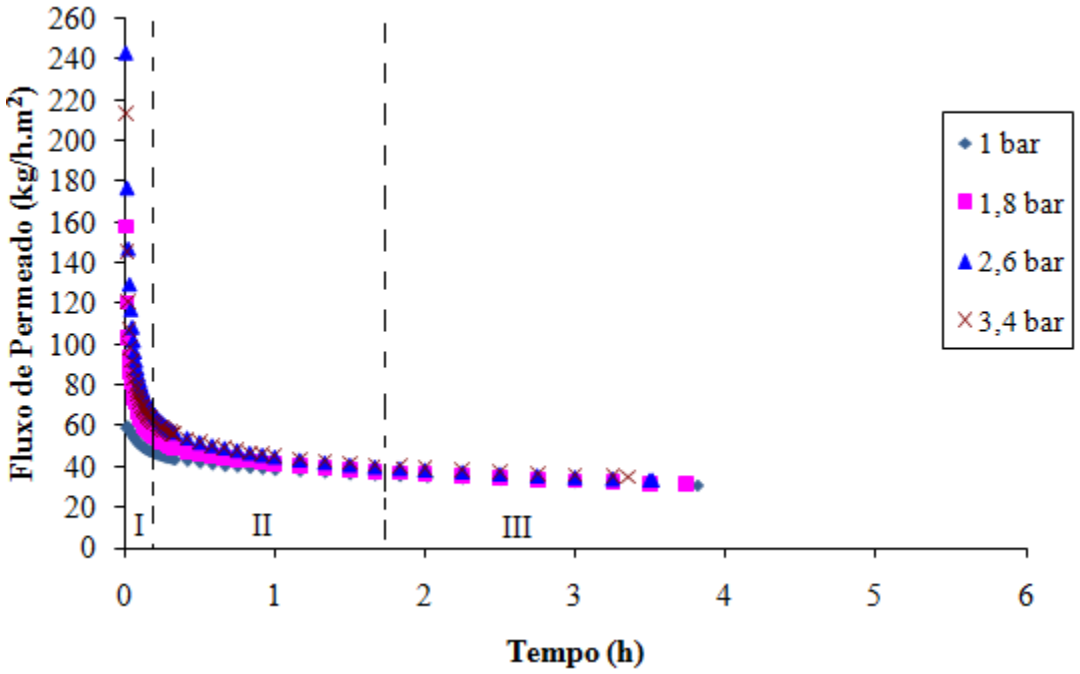


Figura 5.7: Curvas de fluxo de permeado em membrana PVDF 0,2 µm na MF até FC igual a 4.

É possível observar nas condições estudadas que as curvas mostraram-se semelhantes e com o aumento da pressão transmembrana não se obteve significativo aumento de fluxo. Para as pressões de 1; 1,8; 2,6 e 3,4 bar alcançou-se fluxos de 30,5; 31,2; 33,1; 34,8 kg/m².h respectivamente a FC=4.

Verifica-se na Figura 5.7 que o fluxo de permeado foi levemente superior quando comparados aos fluxos obtidos pela membrana CEL 100 kDa nas mesmas condições operacionais, com exceção a pressão de 1 bar. Pode-se observar que apesar dos poros da membrana de PVDF serem duas vezes maiores quando comparados aos da CEL, não foi observado um aumento proporcional do fluxo, pois de acordo com os autores Fukumoto, Delakis e Girard (1998), na presença de partículas, o fluxo pode não aumentar proporcionalmente com o tamanho do poro devido ao fenômeno incrustação. Isso se deve ao fato de que as partículas do soluto com a mesma grandeza dos poros da membrana causam a maior possibilidade de entupimento dos poros, ou seja, escolher uma membrana com poros maiores não significa obter

melhores fluxos.

A partir das Figuras 5.5 e 5.7, observa-se uma queda no fluxo de permeado em função do tempo em todas as corridas realizadas, com uma curva exponencial, típica de processos de MF. Também há uma redução do fluxo relevante nos primeiros 20 minutos, exceto na pressão de 1 bar da membrana PVDF 0,2 µm, pois o uso de baixa pressão numa membrana com maior massa molecular de corte, não auxiliou para o bloqueio físico dos poros, diferentemente do que foi observado em pressões mais elevadas e em membrana com poros mais fechados. A condição com pressão de 1 bar foi selecionada, pois apresenta fluxos de permeado semelhantes às outras condições e menor consumo de energia.

Na Figura 5.8 estão apresentadas as repetições das corridas da MF em membrana PVDF 0,2 µm para acúmulo de permeado, podendo notar uma ótima reprodutibilidade dos ensaios, visto que o tempo de corrida variou de 209 a 240 minutos.

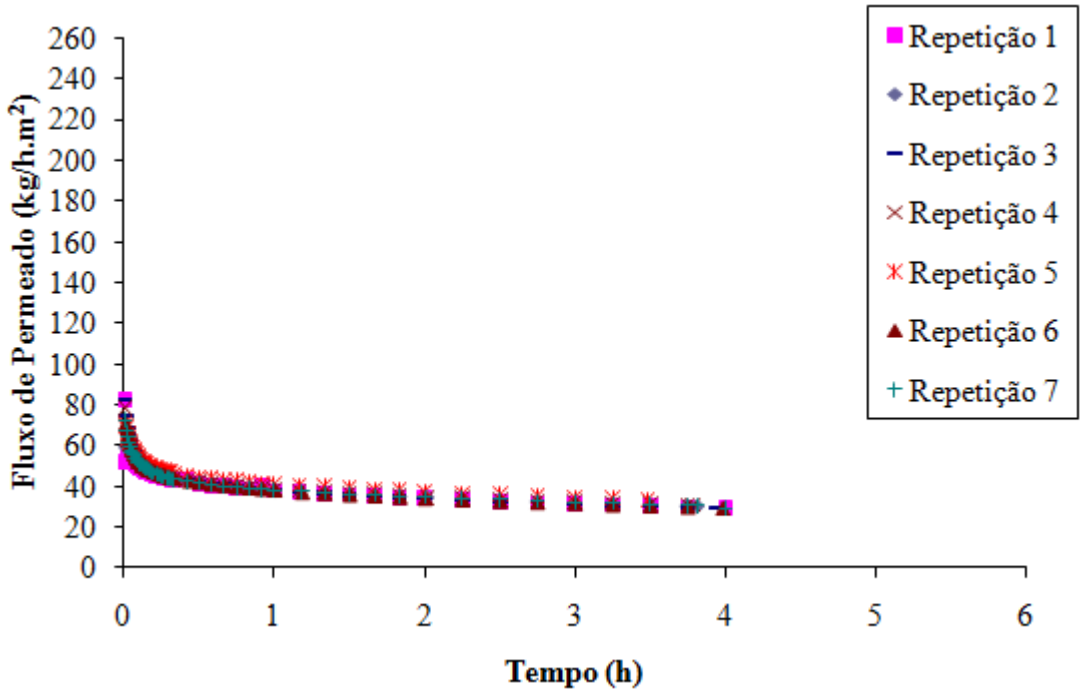


Figura 5.8: Repetições das corridas da MF em membrana PVDF 0,2 µm para acúmulo de permeado.

5.3.2 Nanofiltração

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam o comportamento das curvas de permeado da membrana de PES de diferentes massa molecular de corte durante a NF, sendo a alimentação provenientes de permeados da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm, respectivamente.

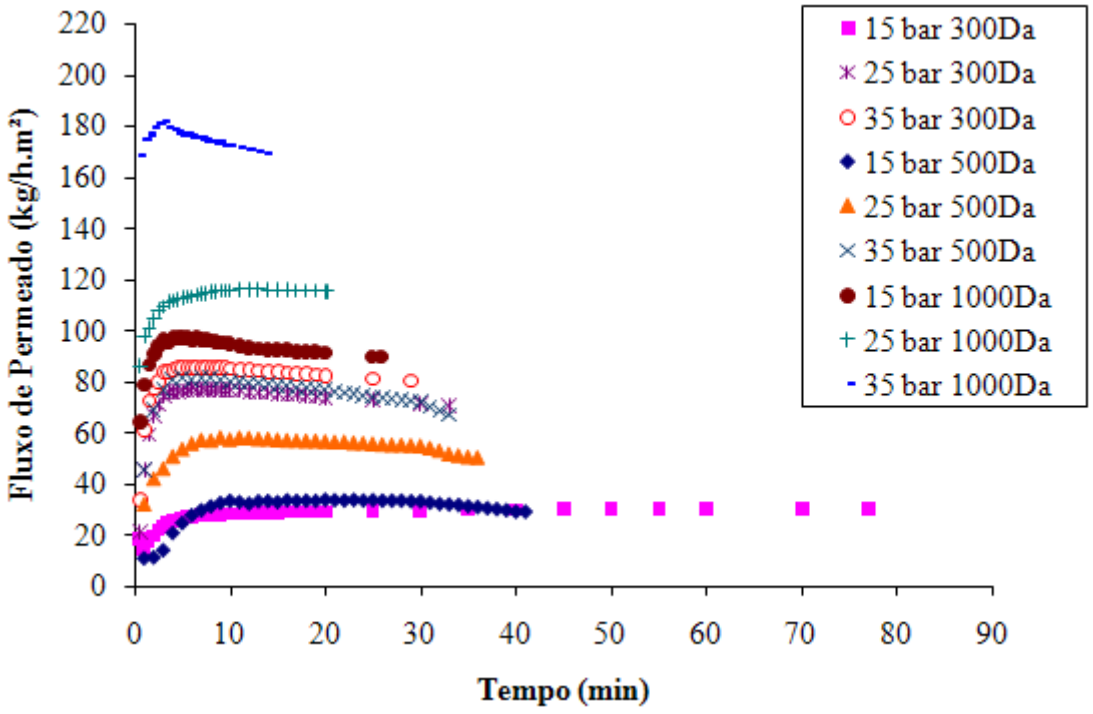


Figura 5.9: Curvas de fluxo de permeado em membrana de PES com diferentes massa molecular de corte na NF até FC igual a 2, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

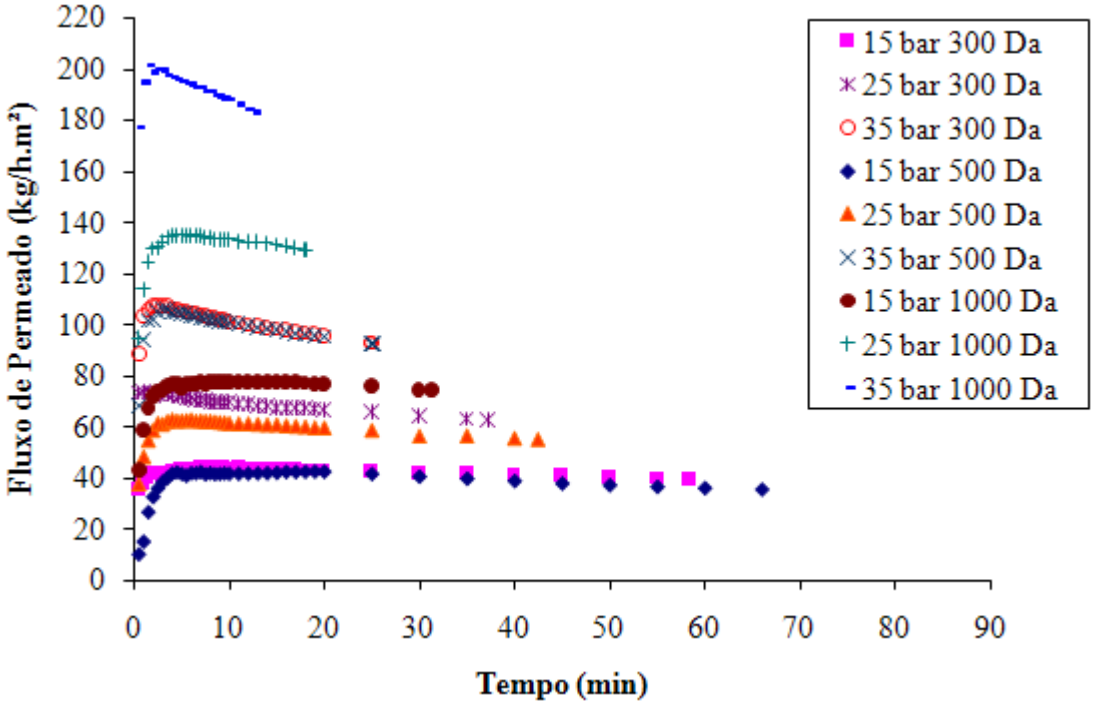


Figura 5.10: Curvas de fluxo de permeado em membrana de PES com diferentes massa molecular de corte na NF até FC igual a 2, de permeado da PVDF 0,2 µm 1 bar.

Pode-se verificar que todas as corridas apresentaram um comportamento diferente das corridas típicas de MF ou UF, onde há sempre uma queda de fluxo. Neste trabalho verificou-se que houve um aumento do fluxo nos primeiros minutos e em seguida uma tendência dos fluxos se manterem estáveis ou em leve declínio, devido à consolidação da incrustação. O fenômeno "Fluxo Paradoxal" é definido como uma discrepância do formato das curvas do processo típico de fluxo de permeado, que apresenta sempre queda de fluxo com o tempo, não importando o seu comportamento (LU; HWANG; JU, 1993, GREEN & BELFORT, 1980).

A tendência crescente do fluxo de permeado, para os primeiros minutos da corrida, está associada à dinâmica da formação da camada polarizada. Uma possível hipótese para explicar esse aumento é a presença de partículas de diferentes grandezas na composição da alimentação.

A deposição deste material, que apresenta grande facilidade de decantação, na superfície da membrana momentos antes do início da corrida pode ter permitido uma interação forte com o material da membrana levando a uma forte atração que provocou um maior entupimento e

consequentemente um baixo fluxo. Após o fechamento da unidade com acionamento do agitador esta camada mudou sua estrutura devido ao efeito de velocidade tangencial e o fluxo de permeado agiu de maneira a desobstruir a membrana, provocando assim o aumento de fluxo de permeado. Acrescido a isso pode-se considerar que o aumento da pressão ainda que seja rápido, o qual levou cerca de um minuto, também provocou o aumento do fluxo nos primeiros instantes. Estes fenômenos se sobrepondo levaram a um período de no máximo de 5 minutos para que o fluxo se estabilizasse. Nos processos de NF é comum que os fluxos tenham curvas tipicamente mais horizontais sem grandes mudanças nas taxas de queda de fluxo. Por isso as curvas apresentaram pequeno aumento de fluxo até cerca de 10 minutos para em seguida manter-se praticamente constante ou com ligeira queda.

Pode-se supor ainda que partículas menores, como os minerais, são arrastadas ao longo do processo pela solução de permeado atravessando a membrana, e também há a prevalência de partículas maiores na camada polarizada, como as responsáveis pela DQO, formando uma camada porosa que permite um maior fluxo de permeado.

Os valores de fluxos iniciais e finais foram bastante diferentes para cada membrana sob as diversas pressões utilizadas, sendo que a membrana PES 1000 Da apresentou os melhores fluxos, independente da pressão, com exceção do ensaio de 15 bar do permeado de PVDF 0,2 µm, que apresentou fluxo inferior quando comparada a PES de 500 e 300 Da a 35 bar. No geral, as membranas de PES 300 e 500 Da apresentaram curvas de permeação muito semelhantes nas pressões estudadas, em alguns casos, como na pressão de 25 bar, a PES 300 Da apresentou maior fluxo quando comparados a de 500 Da, pois o poro sendo mais aberto na membrana de 500 Da, permitiu a penetração de compostos entupidores que levaram à menor fluxo de permeado. Observa-se também que a pressão transmembrana teve grande influência nos fluxos, pois, quanto maior a pressão aplicada, maior foi o fluxo de permeado.

No tratamento de efluentes biologicamente tratados da indústria têxtil, Fersi, Gzara e Dhahbi (2005) utilizaram o processo de nanofiltração, com membrana de poliamida a 10 bar e 30°C. Os autores observaram um declínio do fluxo de permeado no decorrer do processo de 50 l/h.m² para valores próximos de 10 L/h.m², e obtiveram permeados reutilizáveis de qualidade,

com remoção superior a 90% de turbidez, cor e sólidos dissolvidos totais acompanhados de uma boa redução de DQO. Os mesmos autores estudaram o declínio do fluxo, concluindo que a polarização da concentração foi a maior causa do declínio dos fluxos da UF e a incrustação da NF. Concluíram também que a formação da camada polarizada no início da MF e UF contribuiu para uma queda mais acentuada nos primeiros instantes do fluxo de permeado, diferente dos processos de NF, na qual essa queda só ocorreu uma hora após o início do experimento (FERSI; GZARA; DHAHBI, 2009).

Para melhor visualização e analise dos fluxos de permeado, os gráficos foram apresentados conforme a massa molecular de corte da membrana. As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam as curvas de permeação da membrana PES de 300, 500 e 1000 Da, respectivamente, provenientes de permeado de CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm.

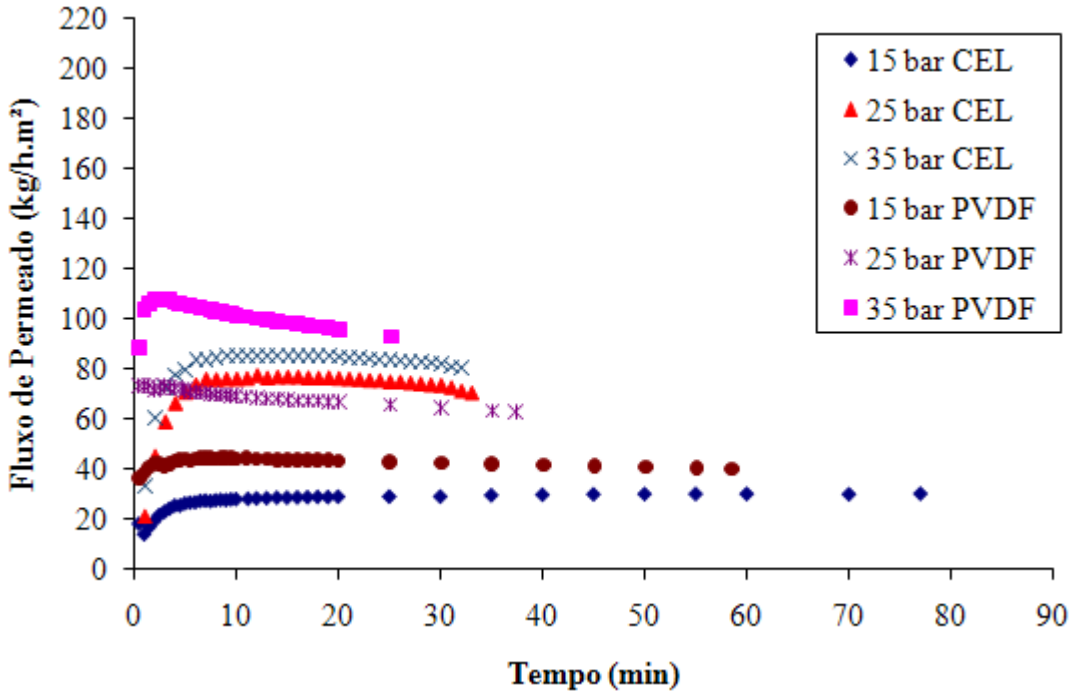


Figura 5.11: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 300 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm.

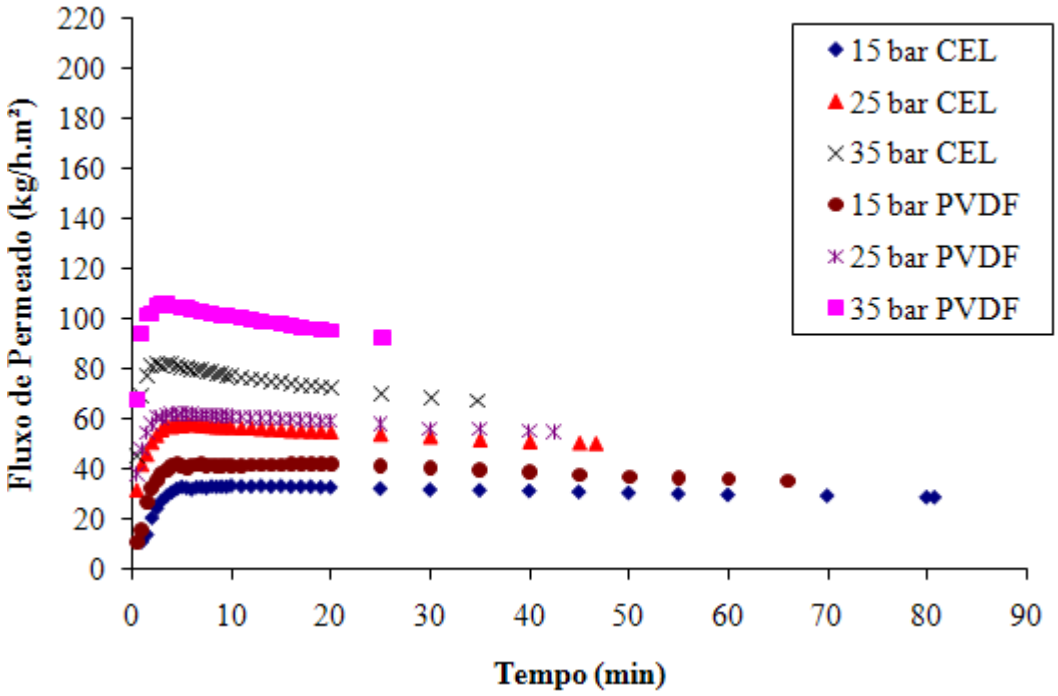


Figura 5.12: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 500 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm.

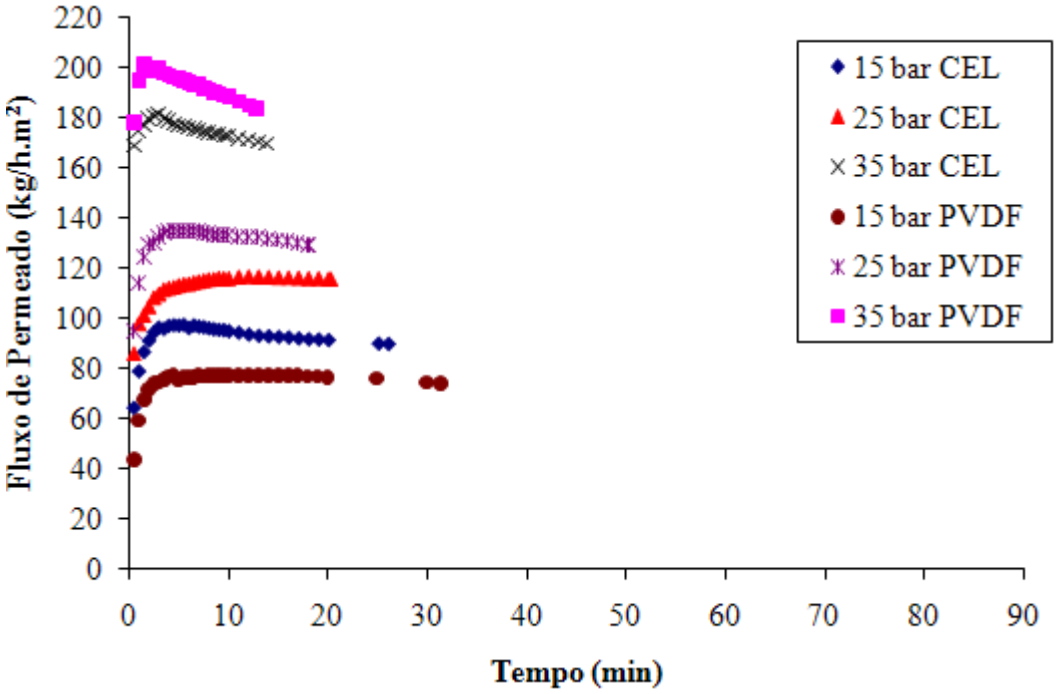


Figura 5.13: Curvas de fluxo de permeado em membrana PES de massa molecular de corte de 1000 Da na NF até FC igual a 2, provenientes de permeado da CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm.

Observa-se na Figura 5.11, que as corridas que procederam com permeado da PVDF 0,2 µm, apresentaram os melhores fluxos quando comparados com a do permeado da CEL 100 kDa, exceto na pressão de 25 bar, quando o fluxo foi maior com o uso do permeado da CEL 100 kDa.

Comportamento semelhante ao descrito acima se observa em todos os experimentos com a membrana de PES a 500 Da, de acordo com a Figura 5.12, pois como a membrana de PVDF 0,2 µm apresenta maior tamanho de poros em relação à CEL 100 kDa, ela permite a passagem de partículas de maiores diâmetros para o permeado na MF, que podem ter contribuído para formação de uma camada retida mais porosa na etapa seguinte de NF do que a camada formada com o permeado da CEL 100 kDa, resultando em maiores fluxos na NF.

Já na Figura 5.13, verifica-se que o fluxo proveniente de permeado da PVDF 0,2 µm só não foi superior na condição com pressão a 15 bar em membranas de PES 1000 Da.

Portanto, as condições que apresentaram os melhores fluxos foram PES 1000 Da a 35 bar

alimentados com permeados provenientes de CEL 100 kDa e PVDF 0,2 µm. Nesse cenário observa-se que a alimentação com permeado da PVDF 0,2 µm apresentou fluxo de 183,2 kg/m².h a FC= 2 e a com permeado da CEL 100 kDa de 169,2 kg/m².h. Com relação às retenções de sólidos totais, a corrida de NF alimentada com permeado de CEL 100 kDa apresentou uma retenção superior, de 73%, quando comparada a da PVDF 0,2 µm, de 68%. Entretanto, a condição que apresentou maior fluxo pode ser mais atrativa para uma operação industrial.

5.4 Ajuste ao modelo matemático baseado na Teoria da Renovação de Superfície

A Tabela 5.9 apresenta os valores calculados para os parâmetros do modelo matemático baseado na teoria da renovação de superfície (Eq. 3.5) e o coeficiente de correlação (R^2) para todos os ensaios da MF estudados. Os gráficos que apresentam os dados experimentais e as curvas ajustadas referentes ao modelo de renovação de superfície estão disponíveis no Apêndice C, para as corridas de MF.

Tabela 5.9: Parâmetros obtidos para o modelo de renovação de superfície.

Membrana	Pressão (bar)	J_0	J_F	$\lambda\ (h^{-1})$	R^2
CEL 100 kDa	1	78,71	23,26	9,80	97,62
CEL 100 kDa	1,8	85,82	36,18	4,95	94,74
CEL 100 kDa	2,6	93,07	36,68	5,41	94,84
CEL 100 kDa	3,4	81,92	39,14	4,03	94,79
PVDF 0,2 µm	1	54,87	33,37	2,02	95,47
PVDF 0,2 µm	1,8	93,40	38,08	5,96	94,07
PVDF 0,2 µm	2,6	133,64	41,48	7,00	95,03
PVDF 0,2 µm	3,4	106,05	42,27	5,98	93,65

A Figura 5.14 ilustra os dados experimentais do fluxo acumulado e a curva ajustada referente ao modelo de renovação de superfície do experimento da CEL a 100 kDa a 1 bar. Para as outras condições da MF os dados estão disponíveis no Apêndice C.

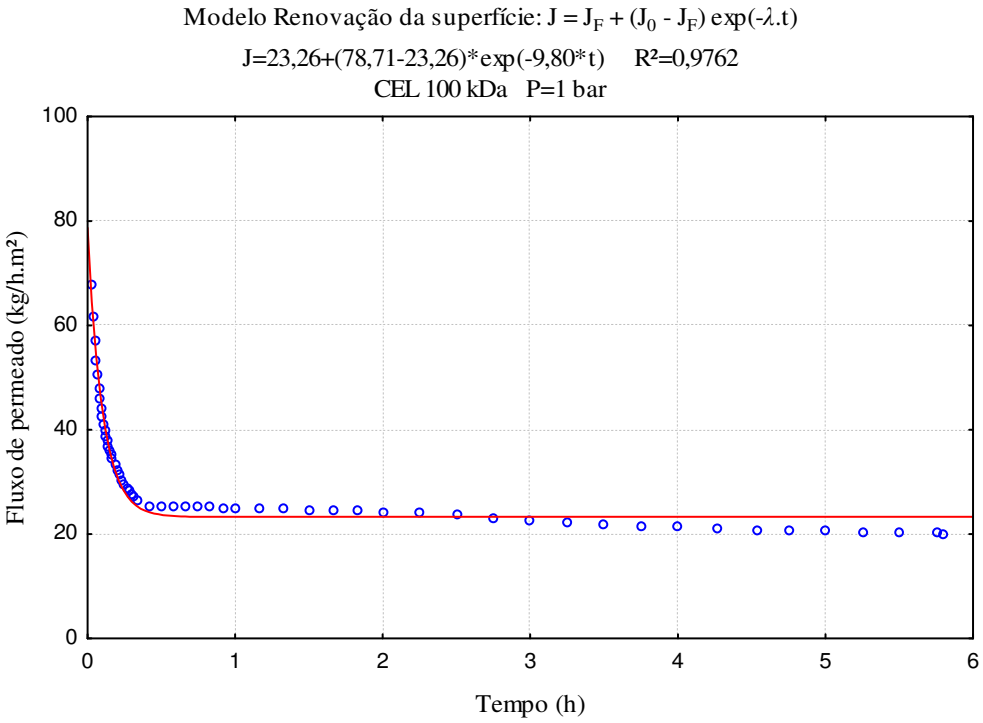


Figura 5.14: Dados experimentais do fluxo acumulado e a curva ajustada referente ao modelo de renovação de superfície do experimento de CEL 100 kDa a 1 bar.

Para o ajuste ao modelo matemático de cada experimento, foram desconsiderados os três primeiros pontos das curvas de fluxo, correspondentes a 90 segundos, para obtenção de resultados mais homogêneos nas condições experimentais definidas, visto que, no início dos ensaios há variações nas condições operacionais, tais como pressão principalmente e secundariamente a temperatura, e o sistema ainda está passando por ajuste às condições previamente definidas do processo.

De um modo geral, o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, visto que foram obtidos coeficientes de correlação superiores a 0,93.

Sabe-se que o valor de λ está associado à taxa de declínio de fluxo, e maiores valores de λ devem ser esperados, quanto mais acentuada a queda de fluxo nos primeiros minutos do experimento (estágio I da curva descrita por Marshall & Daufin (1995). Não foram encontrados valores muito elevados de taxa de declínio, demonstrando que não houve uma queda acentuada do fluxo de permeado logo no início do processo. A maior taxa de declínio encontrada foi no

experimento da CEL 100 kDa a 1 bar de 9,80 h^{-1}, mostrando a ocorrência de uma queda mais acentuada do fluxo de permeado no início do processo comparada aos outros ensaios, e a menor λ foi no experimento da PVDF 0,2 µm a 1 bar de 2,02 h^{-1}, mostrando uma tendência de maior estabilidade no valor do fluxo pelo tempo quando comparado aos demais experimentos, e ainda indicando que o fluxo atinge um valor constante mais rapidamente.

Ongaratto (2009) aplicou o modelo baseado na teoria da renovação da superfície no estudo de processo de microfiltração de suco de pitanga aplicando membrana de PVDF de 500 kDa e considerando o fluxo de permeado como uma função do tempo, encontrou taxas de declínio do fluxo entre 1,08 e 28,80 h^{-1} e R^2 entre 0,93 e 0,96.

Os dados experimentais da NF que foram ajustados ao modelo matemático baseado na teoria da renovação da superfície apresentaram valores muito baixos de coeficiente de correlação indicando que eles não representam o comportamento do fluxo de permeado em função do tempo. A tendência dos processos de NF e OR é de estabalecer um padrão onde o fluxo de permeado permanece praticamente constante, ou com pequena queda, porque os valores de pressão são bastante elevados e isto leva a ser um dos principais fatores que ajudam a definir o valor do fluxo de permeado.

6 CONCLUSÕES

É possível, através da combinação de MF e NF em sequência, concentrar a vinhaça. Os processos que apresentaram melhor fluxo e retenção de sólidos totais foram com a membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar seguida de PES 1000 Da a 35 bar e PVDF 0,2 µm a 1 bar seguida de PES 1000 Da a 35 bar.

Os processos de MF geraram um permeado límpido e ainda com coloração escura e concentrado com uma coloração levemente mais clara e turva que a alimentação. Os processos de NF formaram um permeado de coloração amarelada e um concentrado com cor marrom mais intensa que o produto inicial.

As MFs resultaram em retenções de 35 a 40% de sólidos totais e fluxos de permeado estabilizados por volta de 35 kg/m².h a FC=4, desta forma, optou-se pela escolha das menores pressões, 1 e 1,8 bar.

A NF proveniente da PVDF 0,2 µm apresentou fluxo 8,27% superior ao da CEL 100 kDa. Já a retenção de sólidos totais foi maior para o permeado proveniente da CEL 100 kDa em 7,4%. Os ensaios que resultaram em maior fluxo se apresentam como mais atrativos para um processo industrial.

As corridas de MF obtidas apresentaram curvas típicas de permeação e tiveram um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo da teoria da renovação da superfície, cujos valores de R^2 foram superiores a 0,93.

O fracionamento da vinhaça em permeado e concentrado abriu a hipótese para o uso das duas correntes. O concentrado final apresentou em torno de 3,9% de sólidos totais nos experimentos selecionados, devendo ser devidamente preparados para o uso em solo.

O permeado resultante da NF apresenta-se estéril e poderá ser posteriormente concentrado por osmose inversa ou utilizado em outros processos tais como: retorno à fermentação, embebição da moenda e outros fins.

Os fluxos obtidos na MF por volta de 35 kg/m².h a FC=4 e de NF por volta de 175 kg/m².h a FC=2 (obtido com velocidade tangencial de 1 m/s) e as retenções próximas de 40% na MF e 70% na NF são atrativos para a viabilização do processo industrial, uma vez que esses valores podem ser maiores quando aplicada maiores velocidades. Ou podendo operar a FCs mais elevados com maiores retenções.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a execução deste trabalho, várias possibilidades surgiram para estudos futuros com concentração de vinhaça:

- Avaliar as melhores condições estudadas em unidade piloto;
- Estudar a concentração por processos de membrana utilizando vinhaça com a temperatura que apresenta na saída da bica de destilação;
- Estudar a concentração de sólidos totais da vinhaça, utilizando maiores velocidades de escoamento tangencial e com obtenção de Fator de Concentração (FC) mais elevado, desejáveis na aplicação industrial;
- Estudar adequados procedimentos de limpeza da membrana para viabilização do processo industrial;
- Desenvolvimento de modelos matemáticos que se ajustam aos fluxos paradoxais observados na NF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU JÚNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J.C.. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos Especiais em Ciência do Solo**, Viçosa, v.4, p.391-470, 2005.

AMACHADO, L.A.; HABIB, M.. **Perspectivas e impactos da cultura de cana-de-açúcar no Brasil.** 2009. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2009_2/Cana/index.htm>. Acesso em: 4/11/2009.

AMARAL, I.O.G.. **Ultrafiltração com membrana mineral de efluente modelo de desengomagem têxtil para recuperação de PVA e água.** 2004. 72 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

ANA, FIESP, ÚNICA, CTC. **Manual de conservação e reúso de água na agroindústria sucroenergética.** Brasília, 2009.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists** (AOAC), 16th ed., 3. rev., Gaithersburg, 1997.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21ª ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARIENZO, M., CHRITEN, E.W.; QUAYLE, W.; KUMAR, A.. A review of the fate of potassium in the soil–plant system after land application of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**. v.164, p. 415–422, 2009.

ARNOT, T.C.; FIELD, R.W.; KOLTUNIEWICZ, A.B.. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions Part II. Mechanisms and modelling of flux decline. **Journal of Membrane Science**, v.169, p.1–15, 2000.

BARBOSA, V.; DURIGAN, A.M.P.R.; GLÓRIA, N.A.; MUTTON, M.A.. Uso de vinhaça concentrada na adubação de soqueira de cana-de-açúcar. **STAB**, v.24, n.6, p.26-31, jul-ago 2006.

BASSETTI, F.J.. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas.** 2002. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BENÍTEZ, F.J.; ACERO, J.L. ; LEAL, A.I. ; GONZÁLEZ, M.. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.1438-1445, 2009.

BENKE, M.B., MERMUT, A.R., CHATSON, B.. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. **Canadian Journal of Soil Science.** v.78, p.227–236, 1998.

BIASE, L.P.. Aspectos Gerais da concentração das vinhaças. In: II GERA Workshop de Gestão de Energia e Resíduos na Agroindústria Sucroalcooleira. **Resumos dos trabalhos apresentados...** São Paulo: FZEA – USP, jun. 2007.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O.. Química do processamento de alimentos. 3.ed. São Paulo: Varela; 2001. 144p.

BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A.. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais. Usinas de Açúcar e Álcool.** São Paulo: CETESB, cap.9, p.175-218, 1979.

BRASIL. **Portaria do Ministério do Interior nº 158**, de 03 de novembro de 1980 – Dispõe sobre o lançamento de vinhaça em coleções hídricas e sobre efluentes de destilarias e usinas de açúcar.

BRASIL. **Portaria do Ministério do Interior nº 323**, de 29 de novembro de 1978 – Proíbe o lançamento de vinhaça em coleções de água.

BRAUNBECK, O.; BAUEN, A.; ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L.. Prospects for green cane harvesting and cane residue use in Brazil. **Biomass And Bioenergy**, n.17, p.495-506, 16 jul. 1999.

BRIEGER F.. La destilación de los mostos de destilerías alcohólicas en São Paulo - Brasil. **Sugar y Azúcar,** v.74, p.69-74, 1979.

BRITO, F.L., ROLIM, M.M.. Comportamento do efluente e do solo fertirrigado com vinhaça. **Agropecuária Técnica**, Areia, PB, v.26, n.1, p.60–67, 2005.

BRITO, F.L., ROLIM, M.M., SILVA, J.A.A.; PEDROSA E.M.R.. Qualidade do percolado de solos que receberam vinhaça em diferentes doses e tempo de incubação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campinas Grande, PB, v.11, n.3, p.318–323, 2007.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Norma técnica P4.231, de 2006. **Vinhaça** - critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 12 p., dez. 2006.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Nota Técnica sobre tecnologia de controle - Indústria Têxtil - NT-22.** São Paulo, 1992, 31 p.

CHERYAN, M.. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publ. Co., Ilinois, 1998. 526p.

CIBIS, E; RYZNAR-LUTV, A.; KRZYWONOS, M.; MISKIEWICZ, T.. Aerobic biodegradation of vinasse: Effect of temperature, initial pH and pH control. **Journal of Biotechnology.** v.131, p. 133-187. 2007.

COUALLIER, E.M.; RUIZ, B.S.; LAMELOISE, M.L.; DECLOUX, M.. Usefulness of reverse osmosis in the treatment of condensates arising from the concentration of distillery vinasses. **Desalination.** v.196, p.306–317, 2006.

CONAB – Companhia nacional de abastecimento. **Segundo levantamento da safra de cana-de-açúcar 2010/2011**. Set. 2010. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: nov. 2010.

CORTEZ, L.A.B.; PÉREZ, L.E.B.. Experiences on vinasse disposal. Part III: Combustion of vinasse - # 6 fuel oil emulsions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v.14, n.1, mar. 1997.

DECLOUX, M., BORIES, A.. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**. v.104, p.509–517, 2002.

DEDINI Açúcar e Etanol. Disponível em: <http://www.dedini.com.br/pt/aea2.html>. Acesso em: 15 jul. 2010.

EDUARDO, J.H. de P.; DIAZ, A.I.B.. Novo processo para diminuir vinhaça. **Álcool e Açúcar**, ano 3, n.13, p.32-35, nov./dez. 1983.

ELIA NETO, A.; NAKAHODO, T.. **Caracterização físico-química da vinhaça – Projeto n°9500278.** Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar. Piracicaba, 26 p., 1995 *apud* FREITAS, 2009.

FERSI, C.; GZARA, L.; DHAHBI. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**. v.185, p.399–409, 2005.

FERSI, C.; GZARA, L.; DHAHBI. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. **Desalination.** v.244, p.321–332, 2009.

FREITAS, A.C.. **Degradação da vinhaça bruta com ozônio gerado eletroquimicamente.** 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B.. **Vinhaça de cana-de-açúcar.** Guaíra: Livraria e Editora Agropecuária, 2000.

FREIRE, W.J.; CORTEZ, L.A.B.; ROLIM, M.M.; BAUEN, A.. Use of sugarcane ethanol vinasse for brick manufacture. **AMA - Agricultural Mechanization in Asia**, Africa and Latin America, v. 32, n. 1, p.51-54, 2001.

FITZGIBBON, F., SINGH, D., MCMULLAN, G., MARCHANT, R.. The effect of phenolic acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. **Process Biochemistry**. v.33, p.799-803, 1998.

FUKUMOTO, L. R; DELAQUIS, P; GIRARD, B.. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 5, p. 845-850, 1998.

GERMEK, H.A.; FEIGHL, G.F.. Processos de redução de vinhaça. **STAB**, v.5, n.4, p.42-50, 1987.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R.. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

GLÓRIA, N.; ORLANDO FILHO, J.. Aplicação de vinhaça: Um resumo e discussões sobre o que foi pesquisado. Parte 1. **Álcool e Açúcar**, n. 14, p.24-35, jan./fev. 1984a.

GLÓRIA, N.; ORLANDO FILHO, J.. Aplicação de vinhaça: Um resumo e discussões sobre o que foi pesquisado. Parte 2. **Álcool e Açúcar**, n. 15, p.22-27, mar./abr. 1984b.

GLÓRIA, N.; ORLANDO FILHO, J.. Aplicação de vinhaça: Um resumo e discussões sobre o que foi pesquisado. Parte 3. **Álcool e Açúcar**, n. 16, p.32-39, jun. 1984c.

GREEN, G.; BELFORT, G.. Fouling of ultrafiltration membranes: lateral migration and the particle trajetory model. **Desalination**. v.35, p.129-147, 1980.

GUPTA, R.; KHAN, M.Z.. Evaluation of distillery effluent application effect on physico-chemical properties and exchangeable sodium content of sodic soils. **Sugar Tech**, v.11, n.4, p.330-337, 2009.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R.. **Processos de separação com membranas.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006, 180 p.

HINKOVA, A.; BUBNÍK, Z.; KADLEC, P.; PRIDAL, J.. Potentials of separation membranes in the sugar industry. **Separation And Purification Technology**, n. 26, p.101-110, 2002.

HO, W.S.W.; SIRKAR, K.K. **Membrane Handbook**. USA, vol. VII e VIII, p. 391-594, 1992. *apud* AMARAL (2004).

HULETT, D.. Concentração do vinhoto. **Sugar y Azúcar do Brasil**, v. 1, p.35-36, 1980.

KADIOGLU A.; ALGUR O.F., Tests of media with vinasse for *Chlamydomonas reinhardii* for possible reduction in vinasse pollution. **Bioresource Technology,** v.42, n.1, p.1–5, 1992.

KIM, J.S.; KIM, B.G.; LEE, C.H. Distillery waste recycle through membrane filtration in batch alcohol Fermentation. **Biotechnology Letters** 21: 401–405, 1999.

LEE, S.; LEUPTOW, R.M.. Reverse osmosis filtration for space mission wastewater: membrane properties and operating conditions. **Journal of Membrane Science,** v.182, p.77, 2001.

LEITE, G. de F.. Avaliação econômica da adubação com vinhaça e da adubação mineral de soqueiras de cana-de-açúcar na usina Monte Alegre Ltda. MONTE BELO – MG. **R. Un. Alfenas**, Alfenas, v.5, p.189-191, 1999.

LUDOVICE, M.T.F.. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático.** 1997. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

LU, W.M.; HWANG, K.J.; JU, S.C.. Studies on the mechanism of cross-flow filtration, **Chemical Engineering Science**, n. 5, v. 48, p. 863-872, 1993.

LYRA, M.R.C.C.; ROLIM, M.M.; SILVA, J.A.A.. Toposseqüência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.3, p.525-532, 2003.

MARQUES, M.O.. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S.V.; PINTO, A.S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J.C.M. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar.** Piracicaba: Editoral 2006. p. 360-375.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. In: **Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1995. cap. 1, p.8-35. IDF Special Issue, 9504.

MORAES, R.R. **Refratometria.** Disponível em: <http://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/REFRAT%D4METRO.PDF> Acesso em: Nov. 2010.

MAROULIS, Z.B.; SARAVACOS, G.D.. **Food process design.** Atenas, Grécia. Marcel Dekker, Inc.: Nova York, USA. 2003.

MOHANA, S.; ACHARYA, B.K.; MADAMWAR, D.. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, n. 163, p.12-25, 2009.

MULDER, M.. **Basic Principles of Membrane technology.** 2ª [s. L.]: Kluwer Academic Publishers, 2003. 564 p.

MUTHUKUMARAPPAN, K.; MARELLA, C.. Membrane Processing. In: Farid, M.M. **Mathematical modeling of food processing.** Dublin, Ireland. 2010. p. 735-758.

NATARAJ, S.K.; HOSAMANI, K.M.; AMINABHAVI, T.M.. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. **Water Research**, n.40, p.2349-2356, 2006.

NAVARRO, A.R.; SEPÚLVEDA, M. Del C.; RUBIO, M.C.. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, v. 20, p.581-585, 29 fev. 2000.

NEVES, M.C.P.; LIMA, I.T.; DOBEREINER, J. Efeito da vinhaça sobre a microflora do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, n.2, p.131-136, 1983.

NICOLAIEWSKY, E.. Tratamento físico-químico do vinhoto: floculação, sedimentação e filtração. **Brasil Açucareiro**, v. 98, n. 4, p.23-30, out. 1981.

NITAYAVARDHANA, S., KHANAL, S.K., Innovative Biorefinery Concept for Sugar-based Ethanol Industries: Production of Protein-rich Fungal Biomass on Vinasse as an Aquaculture Feed Ingredient, **Bioresource Technology** (2010), doi: 10.1016/j.biortech.2010.07.048

OBERMEYER, H.D.; KULOZIK, U.; KESSLER, H.G. Controlled deposit formation to influence the retention of solutes in reverse osmosis and ultrafiltration. **Desalination**, v. 90, p. 161-172, 1993.

ONGARATTO, R.S.; **Micro e Ultrafiltração de suco de pitanga: Estudo dos parâmetros de operação e do mecanismo de incrustação**. 2009. 207 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ORDÓNEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, v.1, 2005, 293 p.

ORLANDO FILHO, J. Sistema de aplicação de vinhaça em cana-de-açúcar. **Álcool & Açúcar.** v.1, n.1, p.28-36, 1981.

PINTO, C.P.. **Tecnologia da digestão anaeróbica da vinhaça e desenvolvimento sustentável.** 1999. 147 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento de sistemas energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

RAUTENBACH, R., LINN, T., EILERS, L.. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high pressure reverse osmosis and nanofiltration potential and limits of the process. **Journal of Membrane Science,** v.174, p.231, 2000.

RIJN C.J.M.. **Nano and Micro Engineered Membrane Technology**. Amsterdam: Elsevier, v. 10, 2004. 398 p.

RODELLA, A.A. ; CARDOSO, A.C. ; PARAZZI, C.. Composição de vinhaça de destilarias autônomas. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 96, n. 4, p. 25-28, 1980.

RODELLA, A.A.; FERRARI, S.E.. A composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilizante na cana-de-açúcar. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v.90, n.1, p.6-13, jul. 1977.

SAGNE, C.; FARGUES, C.; LEWANDOWSKI, R.; LAMELOISE, M.L.; DECLOUX, M.. Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation. **Desalination**, v.219, p.335–347, 2008.

SANTANA, S.S.. Economicidade da aplicação de vinhaça em comparação à adubação mineral. **Álcool & Açúcar**, n. 23, p.26-38, ago. 1985.

SANTOS, T.M.C.; SANTOS, M.A.L.; SANTOS, C.G.; SANTOS, V.R.; PACHECO, D.S. Efeito da fertirrigação com vinhaça nos microrganismos do solo. **Revista Caatinga**, Mossoró, v.22, n.1, p.155-160, jan/mar. 2009.

SÃO PAULO. Lei nº 7.641, de 19 de dezembro de 1991 - Dispõe sobre a proteção ambiental das bacias dos Rios Pardo, Mogi-Guaçú e Médio Grande e estabelece critérios para o uso e ocupação do solo. In: **Assembléia Legislativa do estado de São Paulo**. São Paulo, 1991.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G; WAITE, T.D.. **Nanofiltration – Principles and Applications**.

Elsevier, Great Britain, 2006.

SENA, M.E.R. (1998) - **Aproveitamento do Vinhoto como fertilizante e na geração de biogás através da combinação de processos com membranas e fermentação anaeróbica.** Projeto submetido à FAPERJ - E26/171.524/98-RJ. *apud* SIMÕES et al. (2004).

SILVA, A.J.N.; CABEDA, M.S.V.. Compactação e compressibilidade do solo sob sistemas de manejo e níveis de umidade. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.30, n.6, nov./dez. 2006

SILVA, A. J. N.; RIBEIRO, M. R. Caracterização de um Latossolo Amarelo sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar no Estado de Alagoas: propriedades químicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 2, p. 291-299, 1998.

SILVA, L.C.F.; ZAMBELLO Jr., E.; ORLANDO Fº, J.; ARRUDA Fº, H.C.. Utilização da vinhaça seca e das cinzas de caldeira como fertilizantes na cultura de cana-de-açúcar. **STAB**, v.1, n.6, p.35-41, jul./ago. 1983.

SILVA, M.A.S.; GRIEBELER, N.P.; BORGES, L.C.. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.1, jan./fev. 2007.

SILVA, M.A.; SILVA, G.L.. Utilização agrícola da vinhaça e demais efluentes líquidos. **Álcool e Açúcar**, n. 31, p.12-25, nov./dez. 1986.

SILVA, F.C.; **Aplicação de membranas poliméricas para obtenção de licopeno concentrado a partir de polpa de mamão (*Carica papaya* L.).** 2010. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SIMÕES, C.L.N.; SENA, M.E.R.; CAMPOS, R. Estudo da viabilidade econômica da concentração de vinhaça através de osmose inversa. In: XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. **Anais...** Florianópolis, SC, 2004.

SONG, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, [s.i.], v.139, p.183-200, 1998.

TEDESCO, M.J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C. & CAMARGO, F.A.O. Resíduos Orgânicos no solo e os Impactos no Ambiente. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (eds). **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo:** Ecossistemas Tropicais e Subtropicais. Porto Alegre: GENESIS, 1999. 508p.

UDOP – União dos produtores de bioenergia. Disponível em : <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=29960> Acesso em: março 2010.

UNICA. União da Indústria de cana-de-açúcar. Disponível em: < http://www.unica.com.br>. Acesso em: nov. 2009.

VACCARI, G.; DOSI, E.; MANTOVANI, G.; GRESELIN, M.. Use of vinasses for compost production. **International Sugar Journal**, v.101, p.192-196, 1999 *apud* VACCARI et al., 2005.

VACCARI, G.; TAMBURINI, E.; SGUALDINO, G.; URBANIEC, K.; KLEMES, J.. Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions. **Journal of Cleaner Production**, n. 13, p.499-507, 2005.

VALENTE, J.P.S.; PADILHA, P.M.; SILVA, A.M.M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu – SP. **Eclética Química,** São Paulo, v. 22, 1997.

WATANABE, A.P.; USHIKUBO, F.Y.; VIOTTO, L.A. Evaluation of permeate flux in microfiltration of Tamarind (Tamarindus indica L.) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v.200, p.337-338, 2006.

WILKIE, Ann C.; RIEDESEL, Kelly J.; OWENS, John M.. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass And Bioenergy**, v. 19, p.63-102, 2000.

ZAYAS, T.; RÓMERO, V.; SALGADO, L.; MERAZ, M.; MORALES, U.. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. **Separation and Purification Technology**, n. 57, p.270-276, 13 abr. 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Curvas de fluxos de permeado da MF (Unidade de laboratório)

Todos os experimentos de microfiltração foram realizados na mesma temperatura, rotação e área de permeação, 60ºC, 500 rpm e 0,00515 m², respectivamente. As pressões utilizadas foram 1; 1,8; 2,6 e 3,4 bar. A massa inicial de alimentação foi de 800 g e conduzidos até fator de concentração igual a 4.

Nas Tabelas A.1 a A.8 e nas Figuras A.1 a A.8 são apresentados os dados obtidos para o fluxo permeado de cada experimento da MF.

Tabela A.1: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 1 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	5,37	125,05	5,37	125,05	1,01
1,0	7,85	91,40	2,48	57,75	1,01
1,5	9,88	76,69	2,03	47,27	1,01
2,0	11,64	67,77	1,76	40,99	1,01
2,5	13,23	61,62	1,59	37,03	1,02
3,0	14,70	57,05	1,47	34,23	1,02
3,5	16,03	53,33	1,33	30,97	1,02
4,0	17,35	50,50	1,32	30,74	1,02
4,5	18,57	48,05	1,22	28,41	1,02
5,0	19,72	45,92	1,15	26,78	1,03
5,5	20,85	44,14	1,13	26,31	1,03
6,0	21,95	42,60	1,1	25,62	1,03
6,5	22,99	41,18	1,04	24,22	1,03
7,0	24,07	40,04	1,08	25,15	1,03
7,5	25,03	38,86	0,96	22,36	1,03
8,0	26,00	37,84	0,97	22,59	1,03
8,5	26,97	36,94	0,97	22,59	1,03
9,0	27,92	36,12	0,95	22,12	1,04
9,5	28,83	35,34	0,91	21,19	1,04
10	29,78	34,67	0,95	22,12	1,04

11	31,51	33,35	1,73	20,14	1,04
12	33,24	32,25	1,73	20,14	1,04
13	34,88	31,24	1,64	19,10	1,05
14	36,57	30,42	1,69	19,68	1,05
15	38,11	29,58	1,54	17,93	1,05
16	39,67	28,87	1,56	18,16	1,05
17	41,13	28,17	1,46	17,00	1,05
18	42,66	27,60	1,53	17,81	1,06
19	44,14	27,05	1,48	17,23	1,06
20	45,62	26,56	1,48	17,23	1,06
25	54,34	25,31	8,72	20,31	1,07
30	64,94	25,20	10,60	24,68	1,09
35	75,76	25,20	10,82	25,20	1,10
40	86,57	25,20	10,81	25,17	1,12
45	97,34	25,19	10,77	25,08	1,14
50	107,97	25,14	10,63	24,75	1,16
55	118,37	25,06	10,40	24,22	1,17
60	128,47	24,93	10,10	23,52	1,19
70	149,86	24,93	21,39	24,91	1,23
80	170,67	24,84	20,81	24,23	1,27
90	190,98	24,71	20,31	23,65	1,31
100	210,72	24,54	19,74	22,98	1,36
110	230,73	24,42	20,01	23,30	1,41
120	250,53	24,31	19,80	23,05	1,46
135	278,28	24,00	27,75	21,54	1,53
150	305,07	23,68	26,79	20,80	1,62
165	326,53	23,04	21,46	16,66	1,69
180	346,60	22,42	20,07	15,58	1,76
195	368,95	22,03	22,35	17,35	1,86
210	391,65	21,72	22,70	17,62	1,96
225	413,88	21,42	22,23	17,26	2,07
240	438,31	21,26	24,43	18,96	2,21
256	461,37	20,98	23,06	16,78	2,36
272	483,46	20,70	22,09	16,08	2,53
285	507,84	20,75	24,38	21,84	2,74
300	530,63	20,59	22,79	17,69	2,97
315	552,69	20,43	22,06	17,12	3,23
330	575,35	20,30	22,66	17,59	3,56
345	596,41	20,13	21,06	16,35	3,93
348	600,14	20,08	3,73	14,48	4,00

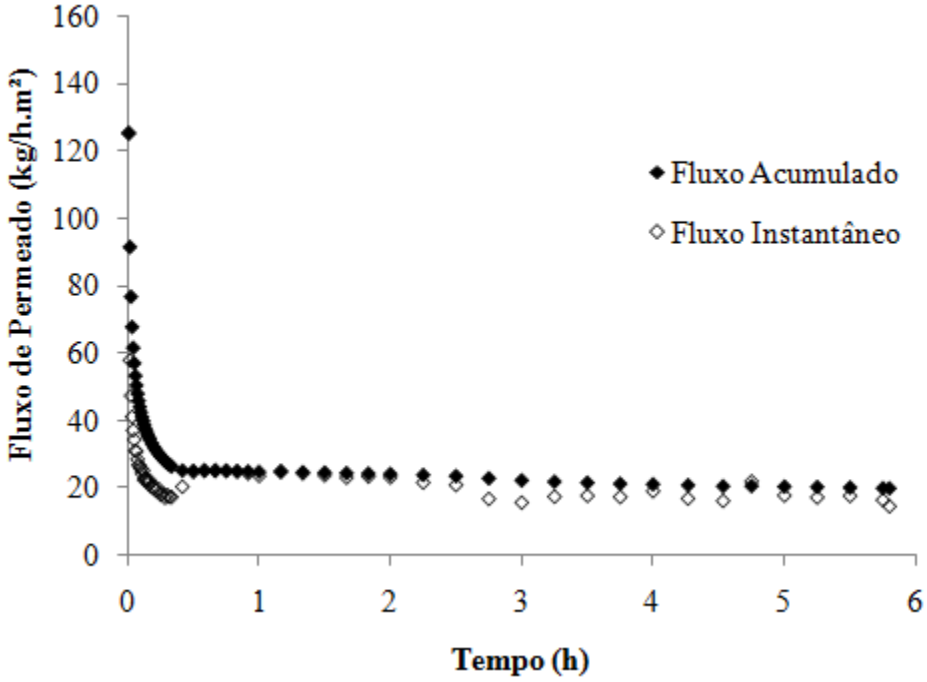


Figura A.1: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.2: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 1,8 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	6,05	140,89	6,05	140,89	1,01
1,0	9,48	110,38	3,43	79,88	1,01
1,5	12,41	96,33	2,93	68,23	1,02
2,0	15,04	87,56	2,63	61,25	1,02
2,5	17,53	81,65	2,49	57,99	1,02
3,0	19,92	77,31	2,39	55,66	1,03
3,5	22,20	73,85	2,28	53,10	1,03

4,0	24,41	71,06	2,21	51,47	1,03
4,5	26,56	68,72	2,15	50,07	1,03
5,0	28,65	66,72	2,09	48,67	1,04
5,5	30,69	64,97	2,04	47,51	1,04
6,0	32,71	63,48	2,02	47,04	1,04
6,5	34,72	62,20	2,01	46,81	1,05
7,0	36,68	61,01	1,96	45,64	1,05
7,5	38,65	60,00	1,97	45,88	1,05
8,0	40,57	59,05	1,92	44,71	1,05
8,5	42,47	58,18	1,90	44,25	1,06
9,0	44,37	57,40	1,90	44,25	1,06
9,5	46,29	56,74	1,92	44,71	1,06
10	48,10	56,01	1,81	42,15	1,06
11	51,93	54,97	3,83	44,60	1,07
12	55,50	53,85	3,57	41,57	1,07
13	59,13	52,96	3,63	42,27	1,08
14	62,68	52,13	3,55	41,34	1,09
15	66,19	51,38	3,51	40,87	1,09
16	69,72	50,74	3,53	41,10	1,10
17	73,14	50,10	3,42	39,82	1,10
18	76,57	49,53	3,43	39,94	1,11
19	79,80	48,90	3,23	37,61	1,11
20	83,11	48,39	3,31	38,54	1,12
25	99,58	46,38	16,47	38,35	1,14
30	115,52	44,84	15,94	37,12	1,17
35	130,94	43,56	15,42	35,91	1,20
40	146,01	42,50	15,07	35,09	1,22
45	161,53	41,80	15,52	36,14	1,25
50	176,48	41,10	14,95	34,81	1,28
55	191,01	40,44	14,53	33,84	1,31
60	205,24	39,83	14,23	33,14	1,35
70	235,32	39,14	30,08	35,02	1,42
80	261,86	38,11	26,54	30,90	1,49
90	288,90	37,38	27,04	31,48	1,57
100	314,19	36,58	25,29	29,45	1,65
110	338,57	35,84	24,38	28,39	1,73
120	362,94	35,22	24,37	28,38	1,83
135	398,09	34,34	35,15	27,29	1,99
150	432,65	33,58	34,56	26,83	2,18
165	466,49	32,92	33,84	26,27	2,40

180	499,16	32,29	32,67	25,36	2,66
195	528,66	31,57	29,50	22,90	2,95
210	559,50	31,02	30,84	23,94	3,33
225	588,82	30,47	29,32	22,76	3,79
231	600,14	30,25	11,32	21,97	4,00

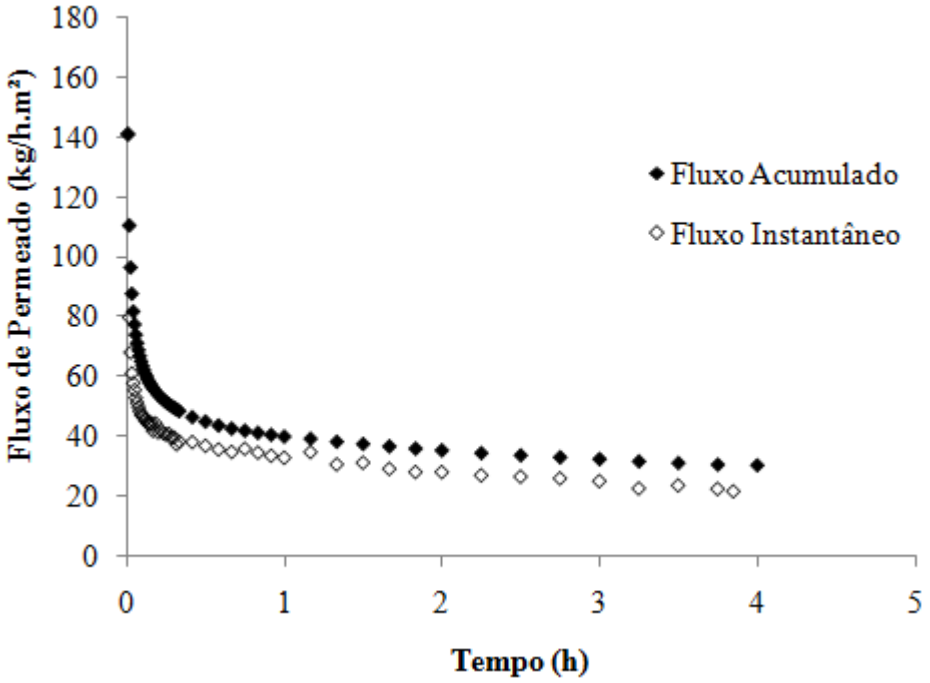


Figura A.2: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 1,8 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.3: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 2,6 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	6,71	156,26	6,71	156,26	1,01
1,0	10,39	120,98	3,68	85,70	1,01
1,5	13,47	104,56	3,08	71,73	1,02
2,0	16,21	94,37	2,74	63,81	1,02
2,5	18,74	87,28	2,53	58,92	1,02
3,0	21,12	81,97	2,38	55,42	1,03
3,5	23,45	78,01	2,33	54,26	1,03

4,0	25,67	74,72	2,22	51,70	1,03
4,5	27,86	72,09	2,19	51,00	1,04
5,0	29,98	69,82	2,12	49,37	1,04
5,5	32,08	67,91	2,10	48,90	1,04
6,0	34,12	66,21	2,04	47,51	1,04
6,5	36,13	64,72	2,01	46,81	1,05
7,0	38,13	63,42	2,00	46,57	1,05
7,5	40,09	62,24	1,96	45,64	1,05
8,0	42,02	61,16	1,93	44,94	1,06
8,5	43,94	60,19	1,92	44,71	1,06
9,0	45,83	59,29	1,89	44,01	1,06
9,5	47,72	58,49	1,89	44,01	1,06
10	49,57	57,72	1,85	43,08	1,07
11	53,45	56,58	3,88	45,18	1,07
12	57,03	55,34	3,58	41,68	1,08
13	60,70	54,37	3,67	42,73	1,08
14	64,30	53,48	3,60	41,92	1,09
15	67,89	52,70	3,59	41,80	1,09
16	71,42	51,97	3,53	41,10	1,10
17	74,73	51,18	3,31	38,54	1,10
18	78,09	50,51	3,36	39,12	1,11
19	81,45	49,91	3,36	39,12	1,11
20	84,74	49,33	3,29	38,31	1,12
25	101,41	47,23	16,67	38,82	1,15
30	117,32	45,53	15,91	37,05	1,17
35	132,74	44,16	15,42	35,91	1,20
40	148,36	43,19	15,62	36,37	1,23
45	163,44	42,29	15,08	35,12	1,26
50	178,19	41,50	14,75	34,35	1,29
55	193,18	40,90	14,99	34,91	1,32
60	207,71	40,31	14,53	33,84	1,35
70	234,57	39,02	26,86	31,27	1,41
80	262,80	38,25	28,23	32,87	1,49
90	288,52	37,33	25,72	29,95	1,56
100	313,83	36,54	25,31	29,47	1,65
110	339,73	35,96	25,90	30,16	1,74
120	363,69	35,29	23,96	27,90	1,83
135	399,78	34,48	36,09	28,01	2,00
150	433,53	33,65	33,75	26,20	2,18
165	469,44	33,13	35,91	27,88	2,42
180	501,98	32,47	32,54	25,26	2,68
195	533,49	31,86	31,51	24,46	3,00

210	564,07	31,28	30,58	23,74	3,39
225	593,63	30,72	29,56	22,95	3,88
228	600,14	30,65	6,51	25,27	4,00

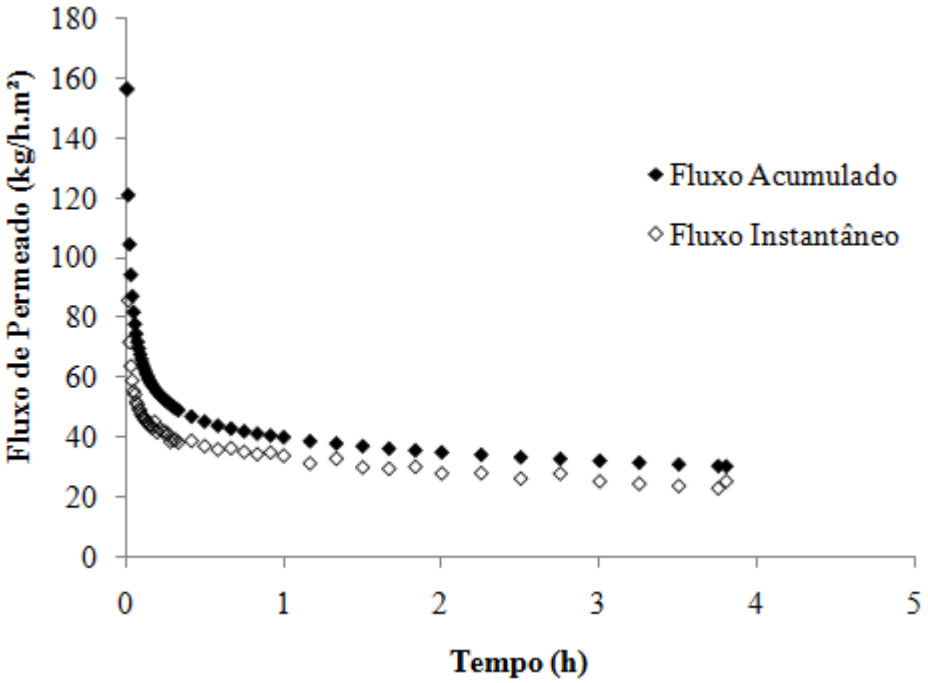


Figura A.3: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 2,6 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.4: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de CEL de 100 kDa a 3,4 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	5,72	133,20	5,72	133,20	1,01
1,0	8,77	102,12	3,05	71,03	1,01
1,7	12,96	90,91	4,19	73,92	1,02
2,0	14,65	85,29	1,69	57,88	1,02
2,5	17,27	80,43	2,62	61,01	1,02
3,0	19,81	76,89	2,54	59,15	1,03
3,5	22,22	73,92	2,41	56,12	1,03
4,0	24,58	71,55	2,36	54,96	1,03

4,5	26,86	69,50	2,28	53,10	1,03
5,0	29,10	67,77	2,24	52,16	1,04
5,5	31,45	66,58	2,35	54,73	1,04
6,0	33,73	65,46	2,28	53,10	1,04
6,5	35,93	64,36	2,20	51,23	1,05
7,0	38,09	63,36	2,16	50,30	1,05
7,5	40,24	62,47	2,15	50,07	1,05
8,0	42,39	61,70	2,15	50,07	1,06
8,5	44,46	60,90	2,07	48,20	1,06
9,0	46,50	60,16	2,04	47,51	1,06
9,5	48,53	59,48	2,03	47,27	1,06
10	50,55	58,86	2,02	47,04	1,07
11	54,61	57,81	4,06	47,27	1,07
12	58,61	56,87	4,00	46,57	1,08
13,3	63,91	55,83	5,30	46,40	1,09
14	66,43	55,25	2,52	43,79	1,09
15,2	70,90	54,46	4,47	44,87	1,10
16	74,25	54,03	3,35	46,44	1,10
17	78,10	53,49	3,85	44,83	1,11
18	81,92	52,99	3,82	44,48	1,11
19	85,70	52,52	3,78	44,01	1,12
20	89,43	52,06	3,73	43,43	1,13
25	107,53	50,08	18,10	42,15	1,16
30	125,63	48,76	18,10	42,15	1,19
35	142,62	47,45	16,99	39,57	1,22
40	159,32	46,38	16,70	38,89	1,25
45	175,27	45,35	15,95	37,14	1,28
50	191,28	44,54	16,01	37,28	1,31
55	206,72	43,76	15,44	35,96	1,35
60	222,31	43,14	15,59	36,31	1,38
70	251,40	41,82	29,09	33,87	1,46
80	280,87	40,88	29,47	34,31	1,54
90	310,40	40,16	29,53	34,38	1,63
101	341,01	39,31	30,61	32,40	1,74
110	364,96	38,63	23,95	30,99	1,84
120	390,60	37,90	25,64	29,85	1,95
135	428,33	36,94	37,73	29,29	2,15
150	465,52	36,14	37,19	28,87	2,39
165	501,57	35,39	36,05	27,98	2,68
180	535,69	34,65	34,12	26,49	3,03
195	570,36	34,06	34,67	26,91	3,48
209	600,19	33,44	29,83	24,81	4,00

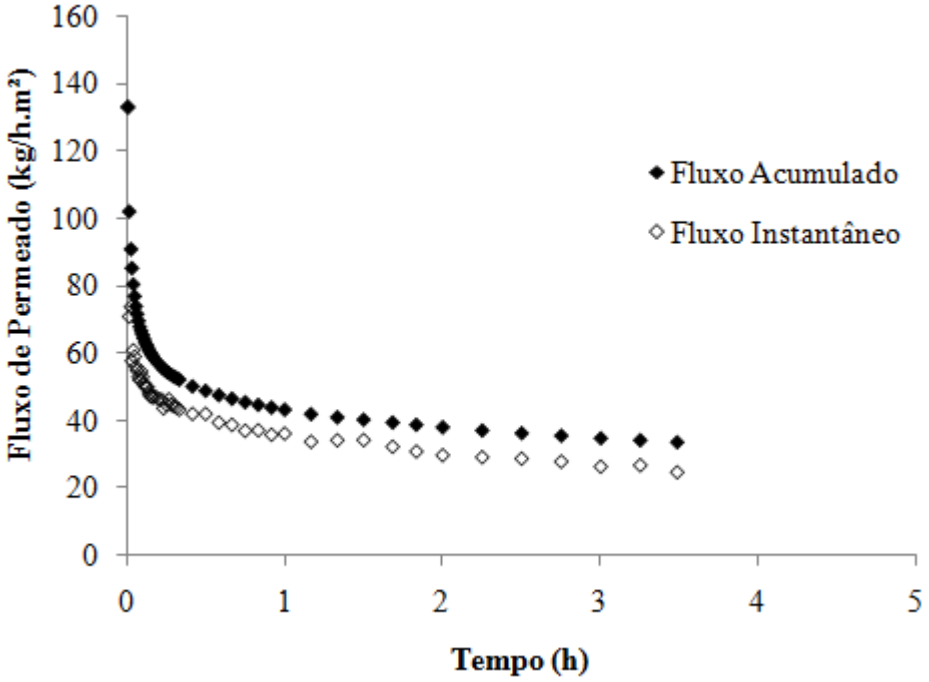


Figura A.4: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de CEL 100 kDa a 3,4 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.5: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	2,53	58,92	2,53	58,92	1,00
1,0	5,13	59,73	2,60	60,55	1,01
1,5	7,56	58,68	2,43	56,59	1,01
2,0	9,87	57,46	2,31	53,79	1,01
2,5	12,06	56,17	2,19	51,00	1,02
3,0	14,20	55,11	2,14	49,84	1,02
3,5	16,29	54,19	2,09	48,67	1,02
4,0	18,31	53,30	2,02	47,04	1,02
4,5	20,30	52,53	1,99	46,34	1,03
5,0	22,24	51,79	1,94	45,18	1,03
5,5	24,19	51,21	1,95	45,41	1,03
6,0	26,07	50,59	1,88	43,78	1,03
6,5	27,95	50,07	1,88	43,78	1,04

7,0	29,79	49,55	1,84	42,85	1,04
7,5	31,65	49,14	1,86	43,31	1,04
8,0	33,48	48,73	1,83	42,62	1,04
8,5	35,33	48,40	1,85	43,08	1,05
9,0	37,11	48,01	1,78	41,45	1,05
9,5	38,92	47,70	1,81	42,15	1,05
10	40,69	47,38	1,77	41,22	1,05
11	44,21	46,80	3,52	40,99	1,06
12	47,70	46,28	3,49	40,64	1,06
13	51,10	45,77	3,40	39,59	1,07
14	54,53	45,35	3,43	39,94	1,07
15	57,92	44,96	3,39	39,47	1,08
16	61,28	44,60	3,36	39,12	1,08
17	64,61	44,25	3,33	38,77	1,09
18	67,94	43,95	3,33	38,77	1,09
19	71,21	43,64	3,27	38,07	1,10
20	74,49	43,37	3,28	38,19	1,10
25	91,65	42,69	17,16	39,96	1,13
30	107,67	41,79	16,02	37,31	1,16
35	123,09	40,95	15,42	35,91	1,18
40	138,02	40,18	14,93	34,77	1,21
45	153,65	39,76	15,63	36,40	1,24
50	168,59	39,26	14,94	34,79	1,27
55	182,96	38,73	14,37	33,46	1,30
60	196,93	38,22	13,97	32,53	1,33
70	226,64	37,70	29,71	34,59	1,40
80	254,22	37,00	27,58	32,11	1,47
90	279,02	36,10	24,80	28,88	1,54
100	306,58	35,70	27,56	32,09	1,62
110	332,45	35,19	25,87	30,12	1,71
121	360,55	34,70	28,10	29,74	1,82
135	393,83	33,97	33,28	27,68	1,97
150	429,61	33,35	35,78	27,77	2,16
165	463,57	32,71	33,96	26,36	2,38
180	498,59	32,25	35,02	27,18	2,65
195	529,66	31,63	31,07	24,12	2,96
210	560,50	31,08	30,84	23,94	3,34
225	592,26	30,65	31,76	24,65	3,85
229	600,13	30,51	7,87	22,91	4,00

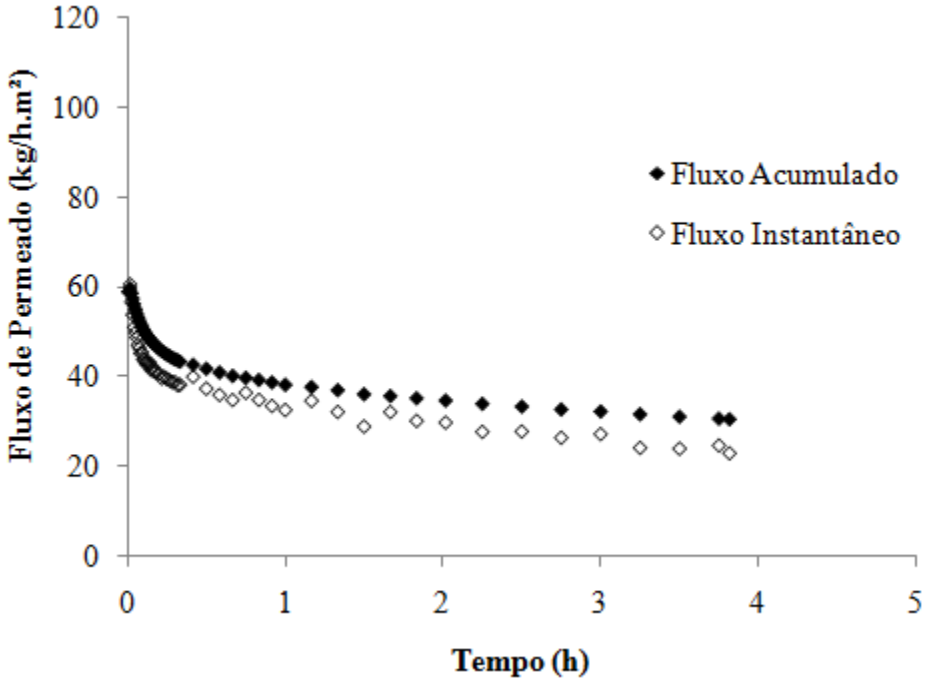


Figura A.5: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.6: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1,8 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	6,78	157,89	6,78	157,89	1,01
1,0	10,34	120,40	3,56	82,90	1,01
1,5	13,31	103,32	2,97	69,16	1,02
2,0	16,02	93,27	2,71	63,11	1,02
2,5	18,52	86,26	2,50	58,22	1,02
3,0	20,92	81,20	2,40	55,89	1,03
3,5	23,21	77,21	2,29	53,33	1,03
4,0	25,37	73,85	2,16	50,30	1,03
4,5	27,50	71,16	2,13	49,60	1,04
5,0	29,58	68,88	2,08	48,44	1,04
5,5	31,62	66,94	2,04	47,51	1,04

6,0	33,61	65,22	1,99	46,34	1,04
6,5	35,58	63,74	1,97	45,88	1,05
7,0	37,55	62,46	1,97	45,88	1,05
7,5	39,43	61,21	1,88	43,78	1,05
8,0	41,36	60,20	1,93	44,94	1,05
8,5	43,21	59,19	1,85	43,08	1,06
9,0	45,11	58,36	1,90	44,25	1,06
9,5	46,94	57,53	1,83	42,62	1,06
10	48,78	56,80	1,84	42,85	1,06
11	52,72	55,81	3,94	45,88	1,07
12	56,48	54,80	3,76	43,78	1,08
13	60,18	53,90	3,70	43,08	1,08
14	63,84	53,10	3,66	42,62	1,09
15	67,42	52,33	3,58	41,68	1,09
16	70,98	51,65	3,56	41,45	1,10
17	74,52	51,04	3,54	41,22	1,10
18	77,99	50,45	3,47	40,40	1,11
19	81,45	49,91	3,46	40,29	1,11
20	84,90	49,43	3,45	40,17	1,12
25	101,67	47,35	16,77	39,05	1,15
30	118,84	46,12	17,17	39,98	1,17
35	135,26	45,00	16,42	38,24	1,20
40	151,28	44,04	16,02	37,31	1,23
45	167,48	43,34	16,20	37,73	1,26
50	183,22	42,67	15,74	36,65	1,30
55	198,11	41,94	14,89	34,67	1,33
60	212,62	41,26	14,51	33,79	1,36
70	241,06	40,10	28,44	33,11	1,43
80	268,79	39,12	27,73	32,29	1,51
90	295,22	38,19	26,43	30,77	1,58
100	322,39	37,54	27,17	31,64	1,68
110	348,06	36,84	25,67	29,89	1,77
120	372,11	36,11	24,05	28,00	1,87
135	408,36	35,22	36,25	28,14	2,04
150	442,95	34,38	34,59	26,85	2,24
165	476,48	33,62	33,53	26,03	2,47
180	509,98	32,99	33,50	26,00	2,76
195	542,25	32,38	32,27	25,05	3,10
210	572,45	31,74	30,20	23,44	3,52
224	600,24	31,20	27,79	23,11	4,00

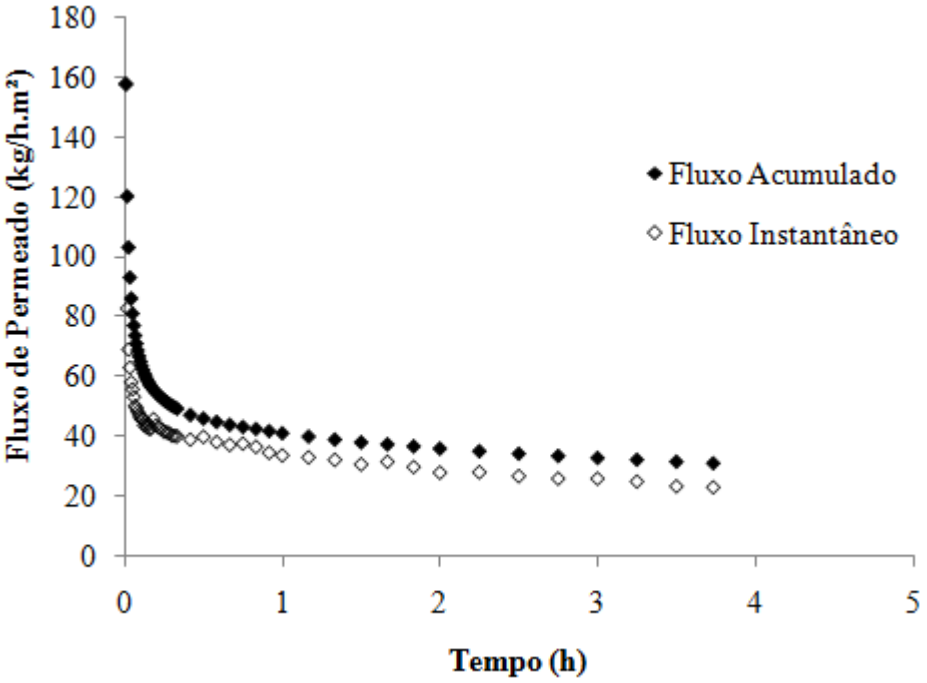


Figura A.6: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 1,8 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.7: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 2,6 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	10,43	242,89	10,43	242,89	1,01
1,0	15,17	176,63	4,74	110,38	1,02
1,5	18,91	146,79	3,74	87,09	1,02
2,0	22,21	129,30	3,30	76,85	1,03
2,5	25,11	116,95	2,90	67,53	1,03
3,0	27,90	108,29	2,79	64,97	1,04
3,5	30,55	101,63	2,65	61,71	1,04
4,0	33,03	96,15	2,48	57,75	1,04
4,5	35,44	91,70	2,41	56,12	1,05
5,0	37,82	88,07	2,38	55,42	1,05
5,5	40,09	84,87	2,27	52,86	1,05
6,0	42,34	82,17	2,25	52,40	1,06

6,5	44,51	79,73	2,17	50,53	1,06
7,0	46,69	77,66	2,18	50,77	1,06
7,5	48,76	75,70	2,07	48,20	1,06
8,0	50,83	73,98	2,07	48,20	1,07
8,5	52,88	72,44	2,05	47,74	1,07
9,0	54,91	71,04	2,03	47,27	1,07
9,5	56,91	69,75	2,00	46,57	1,08
10	58,87	68,55	1,96	45,64	1,08
11	63,13	66,82	4,26	49,60	1,09
12	67,17	65,18	4,04	47,04	1,09
13	71,11	63,69	3,94	45,88	1,10
14	74,96	62,34	3,85	44,83	1,10
15	78,78	61,15	3,82	44,48	1,11
16	82,52	60,05	3,74	43,55	1,12
17	86,22	59,05	3,70	43,08	1,12
18	89,88	58,14	3,66	42,62	1,13
19	93,49	57,29	3,61	42,03	1,13
20	97,08	56,52	3,59	41,80	1,14
25	115,56	53,82	18,48	43,04	1,17
30	133,34	51,75	17,78	41,41	1,20
35	150,59	50,10	17,25	40,17	1,23
40	167,85	48,86	17,26	40,19	1,27
45	184,52	47,74	16,67	38,82	1,30
50	199,53	46,47	15,01	34,95	1,33
55	214,74	45,46	15,21	35,42	1,37
60	229,38	44,51	14,64	34,09	1,40
70	258,39	42,98	29,01	33,78	1,48
80	286,73	41,73	28,34	33,00	1,56
90	313,68	40,58	26,95	31,38	1,65
100	340,28	39,62	26,60	30,97	1,74
110	366,70	38,82	26,42	30,76	1,85
120	392,34	38,07	25,64	29,85	1,96
135	429,56	37,05	37,22	28,89	2,16
150	465,27	36,12	35,71	27,72	2,39
165	500,43	35,31	35,16	27,29	2,67
180	533,96	34,54	33,53	26,03	3,01
195	566,53	33,83	32,57	25,28	3,43
210	597,62	33,14	31,09	24,13	3,95
211	600,11	33,12	2,49	28,99	4,00

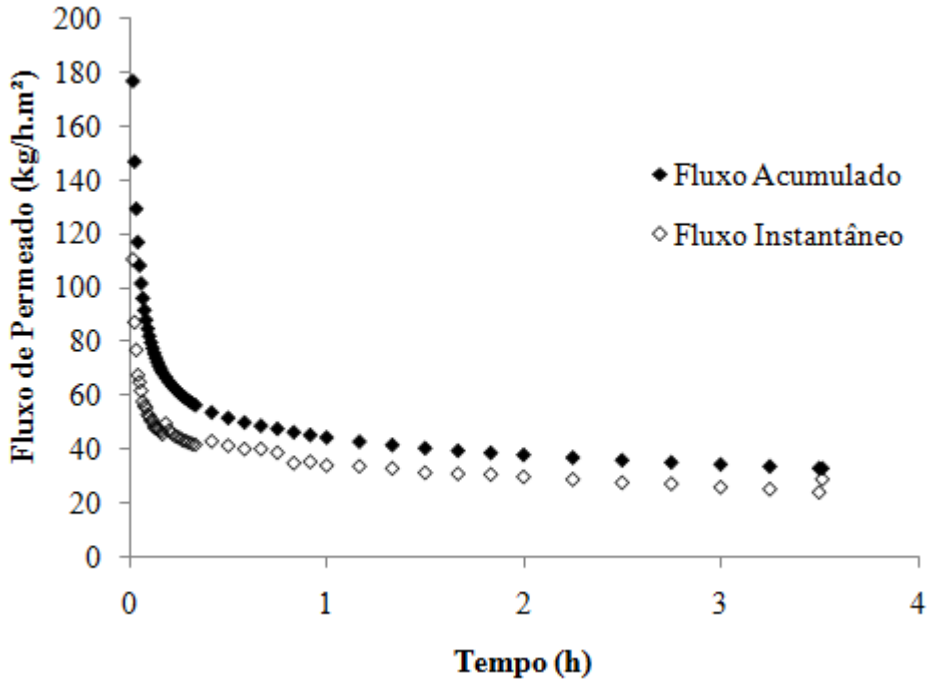


Figura A.7: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 2,6 bar, de vinhaça in natura.

Tabela A.8: Dados experimentais para MF, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 3,4 bar, de vinhaça in natura.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	9,16	213,31	9,16	213,31	1,01
1,0	12,52	145,78	3,36	78,25	1,02
1,5	15,58	120,94	3,06	71,26	1,02
2,0	18,42	107,24	2,84	66,14	1,02
2,5	21,09	98,23	2,67	62,18	1,03
3,0	23,66	91,83	2,57	59,85	1,03
3,5	26,19	87,13	2,53	58,92	1,03
4,0	28,52	83,02	2,33	54,26	1,04
4,5	30,91	79,98	2,39	55,66	1,04
5,0	33,22	77,36	2,31	53,79	1,04
5,5	35,49	75,13	2,27	52,86	1,05
6,0	37,73	73,22	2,24	52,16	1,05
6,5	39,94	71,55	2,21	51,47	1,05

7,0	42,08	70,00	2,14	49,84	1,06
7,5	44,28	68,74	2,20	51,23	1,06
8,0	46,37	67,49	2,09	48,67	1,06
8,5	48,49	66,42	2,12	49,37	1,06
9,0	50,60	65,46	2,11	49,14	1,07
9,5	52,63	64,51	2,03	47,27	1,07
10	54,70	63,69	2,07	48,20	1,07
11	59,08	62,54	4,38	51,00	1,08
12	63,36	61,48	4,28	49,84	1,09
13	67,55	60,50	4,19	48,79	1,09
14	71,59	59,54	4,04	47,04	1,10
15	75,69	58,75	4,10	47,74	1,10
16	79,88	58,13	4,19	48,79	1,11
17	83,95	57,50	4,07	47,39	1,12
18	87,97	56,91	4,02	46,81	1,12
19	91,89	56,31	3,92	45,64	1,13
20	95,84	55,80	3,95	45,99	1,14
25	115,36	53,73	19,52	45,46	1,17
30	133,71	51,90	18,35	42,73	1,20
35	151,48	50,39	17,77	41,38	1,23
40	168,77	49,13	17,29	40,26	1,27
45	185,28	47,94	16,51	38,45	1,30
50	201,22	46,86	15,94	37,12	1,34
55	217,25	45,99	16,03	37,33	1,37
60	232,99	45,21	15,74	36,65	1,41
70	263,59	43,85	30,60	35,63	1,49
80	293,19	42,67	29,60	34,47	1,58
90	322,46	41,72	29,27	34,08	1,67
100	351,03	40,87	28,57	33,27	1,78
110	378,87	40,10	27,84	32,42	1,90
120	405,86	39,38	26,99	31,43	2,03
135	444,81	38,36	38,95	30,23	2,25
150	482,66	37,47	37,85	29,38	2,52
165	518,90	36,62	36,24	28,13	2,84
180	553,90	35,83	35,00	27,17	3,24
195	587,70	35,09	33,80	26,24	3,76
201	600,70	34,80	13,00	25,23	4,00

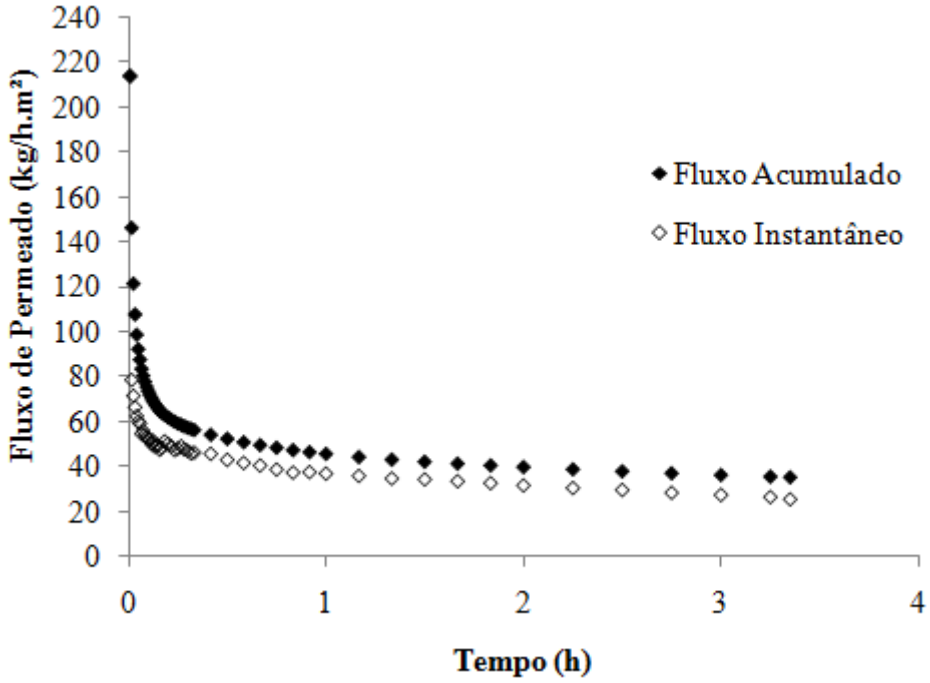


Figura A.8: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PVDF de 0,2 µm a 3,4 bar, de vinhaça in natura.

APÊNDICE B - Curvas de fluxos de permeado da NF (Unidade de laboratório)

Os experimentos de nanofiltração também foram realizados na temperatura de 60ºC, rotação de 500 rpm e área de permeação de 0,00515 m². As pressões utilizadas foram 15; 25 e 35 bar. Foi utilizada membrana de PES de massa molecular de corte de 300, 500 e 1000 Da. A massa inicial de alimentação foi de 400 g do permeado selecionado da MF da CEL 100 kDa e da PVDF 0,2 µm e conduzidos até fator de concentração igual a 2.

Nas Tabelas B.1 a B.18 e nas Figuras B.1 a B.18 são apresentados os dados obtidos para o fluxo permeado de cada experimento da NF.

Tabela B.1: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	0,79	18,40	0,79	18,40	1,00
1,0	1,22	14,21	0,43	10,01	1,00
1,5	2,19	17,00	0,97	22,59	1,01
2,0	3,35	19,50	1,16	27,01	1,01
2,5	4,69	21,84	1,34	31,21	1,01
3,0	5,95	23,09	1,26	29,34	1,02
3,5	7,33	24,39	1,38	32,14	1,02
4,0	8,78	25,56	1,45	33,77	1,02
4,5	9,88	25,56	1,10	25,62	1,03
5,0	11,34	26,41	1,46	34,00	1,03
5,5	12,63	26,74	1,29	30,04	1,03
6,0	13,85	26,88	1,22	28,41	1,04
6,5	15,29	27,39	1,44	33,53	1,04
7,0	16,57	27,56	1,28	29,81	1,04
7,5	17,58	27,29	1,01	23,52	1,05
8,0	19,01	27,67	1,43	33,30	1,05
8,5	20,34	27,86	1,33	30,97	1,05
9,0	21,45	27,75	1,11	25,85	1,06
9,5	22,85	28,01	1,40	32,60	1,06
10	24,12	28,08	1,27	29,58	1,06
11,2	27,08	28,23	2,96	29,46	1,07
12	29,27	28,40	2,19	30,72	1,08
13	31,83	28,51	2,56	29,81	1,09
14	34,52	28,71	2,69	31,32	1,09
15	36,96	28,69	2,44	28,41	1,10
16	39,58	28,80	2,62	30,51	1,11
17	42,13	28,86	2,55	29,69	1,12
18	44,78	28,97	2,65	30,86	1,13
19	47,24	28,95	2,46	28,64	1,13
20	49,93	29,07	2,69	31,32	1,14
25	62,55	29,13	12,62	29,39	1,19
30	75,11	29,15	12,56	29,25	1,23
35	89,04	29,62	13,93	32,44	1,29

40	102,53	29,85	13,49	31,41	1,34
45	116,15	30,05	13,62	31,72	1,41
50	129,31	30,11	13,16	30,65	1,48
55	142,59	30,19	13,28	30,93	1,55
60	155,45	30,17	12,86	29,95	1,64
70	180,40	30,01	24,95	29,05	1,82
77	200,08	30,26	19,68	32,74	2,00

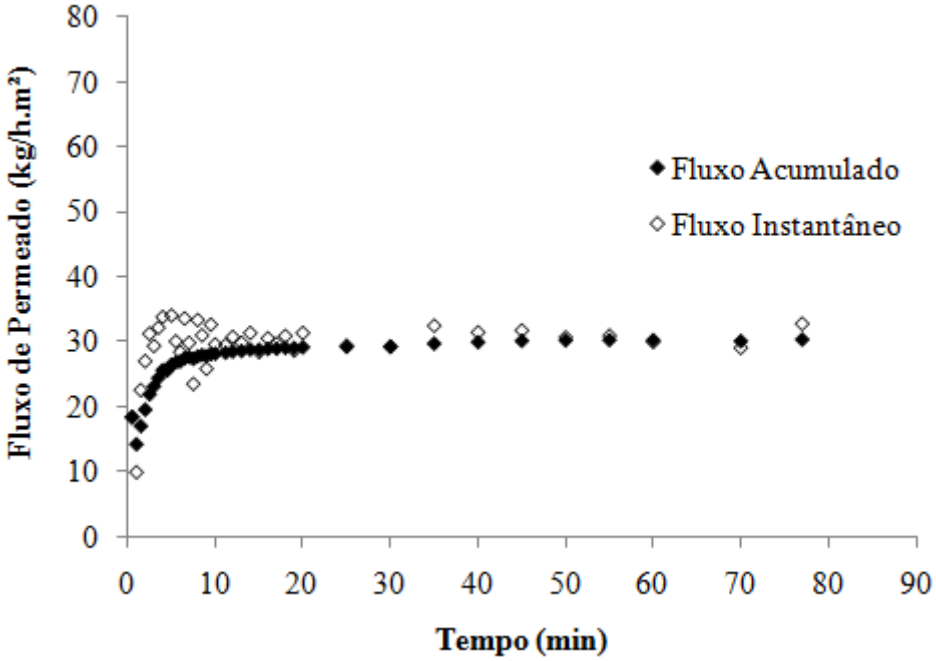


Figura B.1: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.2: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	0,91	21,19	0,91	21,19	1,00
1,0	3,89	45,29	2,98	69,40	1,01
1,5	7,61	59,07	3,72	86,63	1,02
2,0	11,42	66,49	3,81	88,73	1,03
2,5	15,19	70,75	3,77	87,79	1,04

3,0	19,03	73,86	3,84	89,42	1,05
3,5	22,88	76,12	3,85	89,66	1,06
4,0	26,09	75,95	3,21	74,75	1,07
4,5	29,44	76,18	3,35	78,01	1,08
5,0	32,73	76,22	3,29	76,62	1,09
5,5	36,09	76,40	3,36	78,25	1,10
6,0	39,99	77,61	3,90	90,82	1,11
6,5	42,78	76,63	2,79	64,97	1,12
7,0	46,29	77,00	3,51	81,74	1,13
7,5	49,56	76,94	3,27	76,15	1,14
8,0	52,90	76,99	3,34	77,78	1,15
8,5	55,98	76,68	3,08	71,73	1,16
9,0	59,18	76,56	3,20	74,52	1,17
9,5	62,59	76,71	3,41	79,41	1,19
10	65,67	76,46	3,08	71,73	1,20
11	72,02	76,23	6,35	73,94	1,22
12	78,28	75,96	6,26	72,89	1,24
13	84,43	75,62	6,15	71,61	1,27
14	90,90	75,60	6,47	75,33	1,29
15	96,70	75,06	5,80	67,53	1,32
16	102,99	74,95	6,29	73,24	1,35
17	108,98	74,64	5,99	69,75	1,37
18	114,86	74,30	5,88	68,46	1,40
19	120,60	73,91	5,74	66,83	1,43
20	126,61	73,71	6,01	69,98	1,46
25	156,27	72,78	29,66	69,07	1,64
30	183,82	71,34	27,55	64,16	1,85
33	200,17	70,63	16,35	63,46	2,00

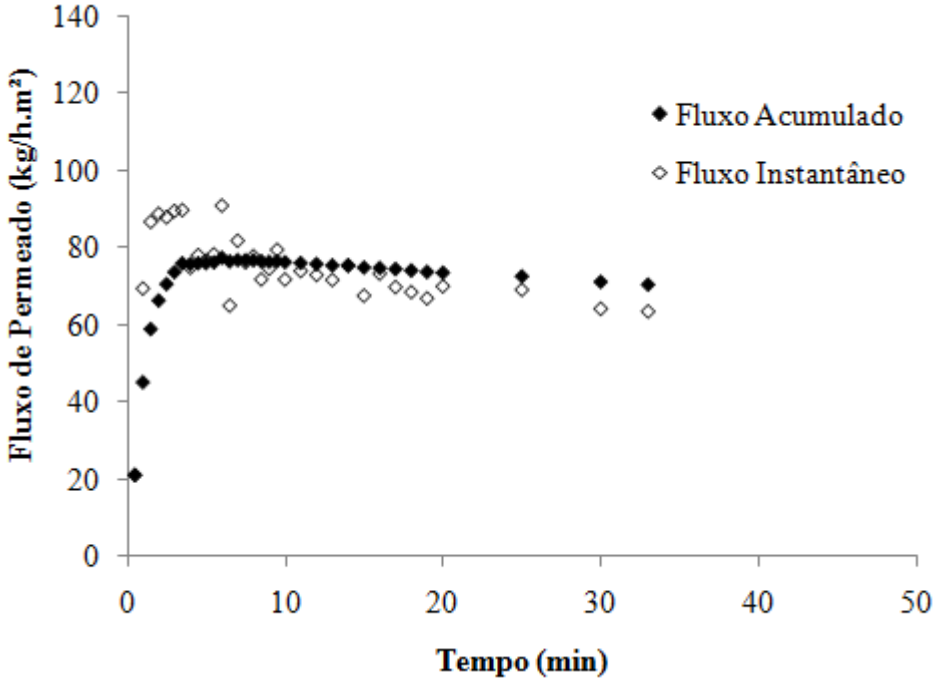


Figura B.2: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.3: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	1,43	33,30	1,43	33,30	1,00
1,0	5,22	60,78	3,79	88,26	1,01
1,5	9,34	72,50	4,12	95,94	1,02
2,0	13,35	77,72	4,01	93,38	1,03
2,5	17,12	79,74	3,77	87,79	1,04
3,0	21,54	83,60	4,42	102,93	1,06
3,5	25,26	84,03	3,72	86,63	1,07
4,0	29,14	84,82	3,88	90,36	1,08
4,5	32,90	85,13	3,76	87,56	1,09
5,0	36,58	85,19	3,68	85,70	1,10
5,5	40,32	85,36	3,74	87,09	1,11
6,0	44,02	85,43	3,70	86,16	1,12

6,5	47,73	85,50	3,71	86,40	1,14
7,0	51,41	85,51	3,68	85,70	1,15
7,5	55,04	85,45	3,63	84,53	1,16
8,0	58,75	85,51	3,71	86,40	1,17
8,5	62,22	85,23	3,47	80,81	1,18
9,0	65,97	85,35	3,75	87,33	1,20
9,5	69,68	85,40	3,71	86,40	1,21
10	72,98	84,98	3,30	76,85	1,22
11	80,10	84,79	7,12	82,90	1,25
12	87,08	84,49	6,98	81,27	1,28
13	94,05	84,24	6,97	81,16	1,31
14	101,02	84,02	6,97	81,16	1,34
15	107,75	83,64	6,73	78,36	1,37
16	114,70	83,47	6,95	80,92	1,40
17	121,38	83,14	6,68	77,78	1,44
18	128,05	82,83	6,67	77,66	1,47
19	134,67	82,53	6,62	77,08	1,51
20	141,21	82,21	6,54	76,15	1,55
25	173,75	80,92	32,54	75,78	1,77
29	200,21	80,39	26,46	77,02	2,00

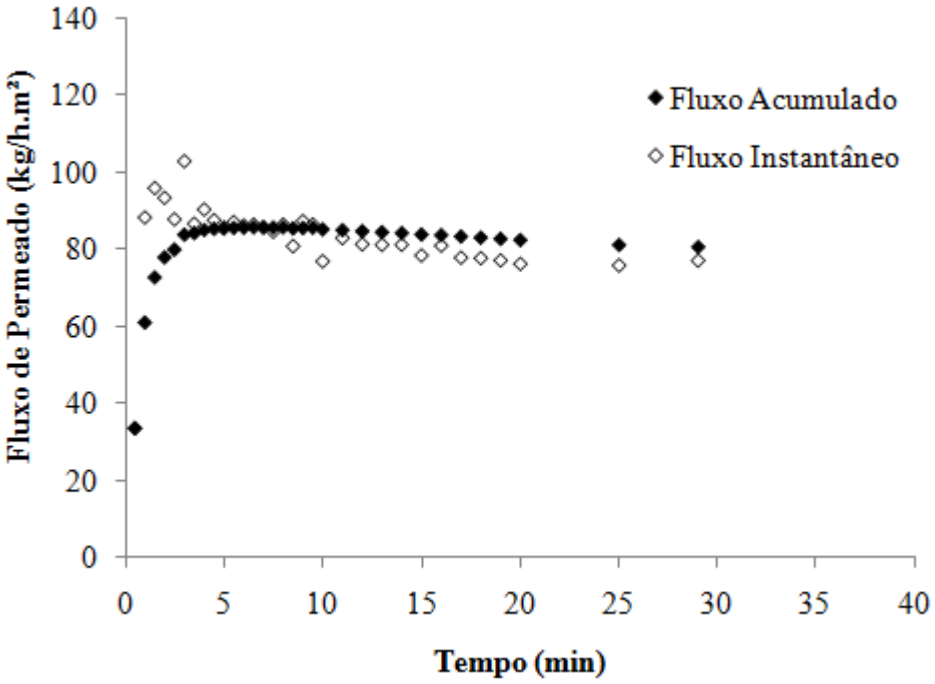


Figura B.3: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.4: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	0,47	10,95	0,47	10,95	1,00
1,0	0,97	11,29	0,50	11,64	1,00
1,5	1,81	14,05	0,84	19,56	1,00
2,0	3,55	20,67	1,74	40,52	1,01
2,5	5,26	24,50	1,71	39,82	1,01
3,0	7,08	27,48	1,82	42,38	1,02
3,5	8,83	29,38	1,75	40,75	1,02
4,0	10,61	30,88	1,78	41,45	1,03
4,5	12,44	32,19	1,83	42,62	1,03
5,0	14,17	33,00	1,73	40,29	1,04
5,5	15,39	32,58	1,22	28,41	1,04

6,0	16,47	31,96	1,08	25,15	1,04
6,5	18,33	32,84	1,86	43,31	1,05
7,0	19,79	32,92	1,46	34,00	1,05
7,5	20,95	32,52	1,16	27,01	1,06
8,0	22,83	33,23	1,88	43,78	1,06
8,5	24,09	33,00	1,26	29,34	1,06
9,0	25,59	33,11	1,50	34,93	1,07
9,5	26,93	33,01	1,34	31,21	1,07
10	28,73	33,45	1,80	41,92	1,08
11	31,44	33,28	2,71	31,55	1,09
12	34,20	33,18	2,76	32,14	1,09
13	37,28	33,39	3,08	35,86	1,10
14	39,86	33,15	2,58	30,04	1,11
15	42,96	33,35	3,10	36,10	1,12
16	45,48	33,10	2,52	29,34	1,13
17	48,31	33,09	2,83	32,95	1,14
18	51,19	33,11	2,88	33,53	1,15
19	53,63	32,87	2,44	28,41	1,15
20	56,40	32,84	2,77	32,25	1,16
25	69,40	32,32	13,00	30,27	1,21
30	82,08	31,86	12,68	29,53	1,26
35	95,15	31,65	13,07	30,44	1,31
40	107,85	31,39	12,70	29,58	1,37
45	119,78	30,99	11,93	27,78	1,43
50	131,48	30,62	11,70	27,25	1,49
55	142,72	30,21	11,24	26,18	1,55
60	153,82	29,85	11,10	25,85	1,62
70	176,98	29,44	23,16	26,97	1,79
80	198,38	28,87	21,40	24,92	1,98
80,8	200,19	28,85	1,81	26,34	2,00

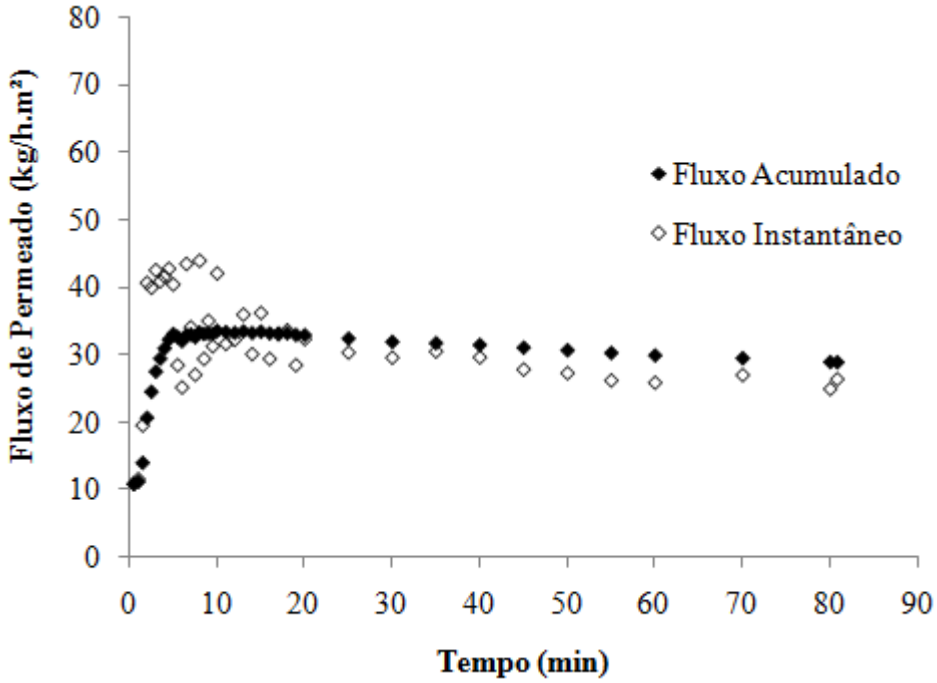


Figura B.4: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.5: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	1,36	31,67	1,36	31,67	1,00
1,0	3,58	41,68	2,22	51,70	1,01
1,5	5,88	45,64	2,30	53,56	1,01
2,0	8,66	50,42	2,78	64,74	1,02
2,5	11,43	53,24	2,77	64,51	1,03
3,0	14,28	55,42	2,85	66,37	1,04
3,5	17,08	56,82	2,80	65,20	1,04
4,0	19,43	56,56	2,35	54,73	1,05
4,5	22,32	57,75	2,89	67,30	1,06
5,0	24,46	56,96	2,14	49,84	1,07
5,5	27,22	57,63	2,76	64,27	1,07
6,0	29,65	57,54	2,43	56,59	1,08

6,5	31,93	57,20	2,28	53,10	1,09
7,0	34,37	57,17	2,44	56,82	1,09
7,5	36,61	56,84	2,24	52,16	1,10
8,0	38,94	56,68	2,33	54,26	1,11
8,5	41,30	56,57	2,36	54,96	1,12
9,0	43,65	56,47	2,35	54,73	1,12
9,5	46,08	56,48	2,43	56,59	1,13
10	48,28	56,22	2,20	51,23	1,14
11	52,93	56,03	4,65	54,14	1,15
12	57,76	56,05	4,83	56,24	1,17
13	62,21	55,72	4,45	51,81	1,18
14	66,78	55,54	4,57	53,21	1,20
15	71,27	55,32	4,49	52,28	1,22
16	75,61	55,02	4,34	50,53	1,23
17	80,20	54,93	4,59	53,44	1,25
18	84,73	54,81	4,53	52,75	1,27
19	89,27	54,71	4,54	52,86	1,29
20	93,68	54,54	4,41	51,35	1,31
25	115,08	53,60	21,40	49,84	1,40
30	135,53	52,60	20,45	47,62	1,51
35	154,37	51,36	18,84	43,87	1,63
40	174,13	50,69	19,76	46,02	1,77
45	193,93	50,18	19,80	46,11	1,94
46,6	200,10	49,97	6,17	44,07	2,00

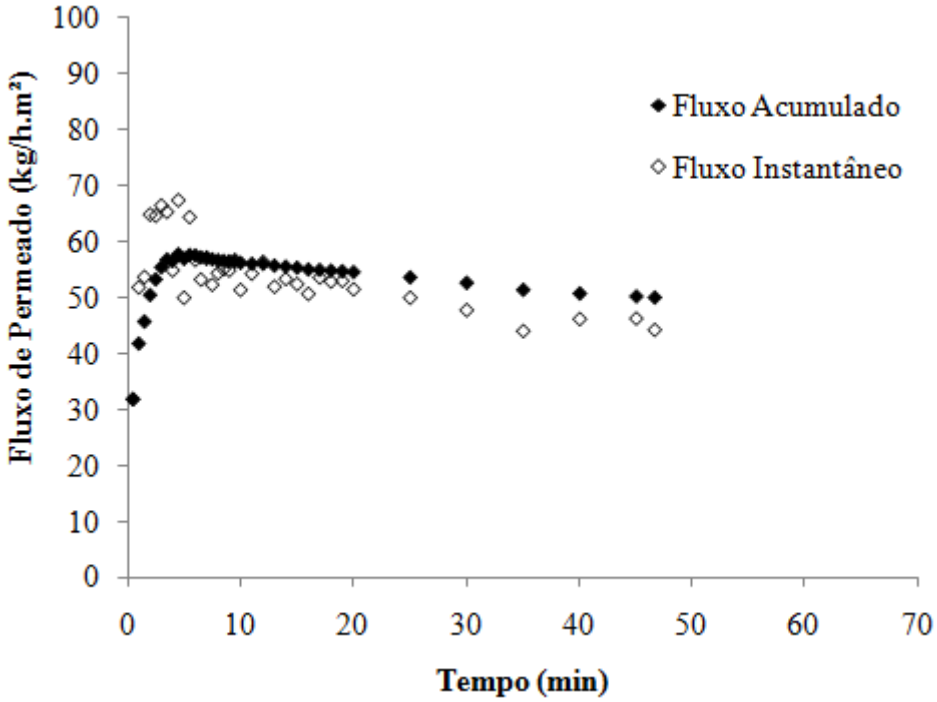


Figura B.5: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.6: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	1,95	45,41	1,95	45,41	1,00
1,0	5,92	68,93	3,97	92,45	1,02
1,5	9,93	77,08	4,01	93,38	1,03
2,0	13,88	80,81	3,95	91,99	1,04
2,5	17,54	81,69	3,66	85,23	1,05
3,0	20,86	80,96	3,32	77,31	1,06
3,5	24,58	81,77	3,72	86,63	1,07
4,0	27,99	81,48	3,41	79,41	1,08
4,5	31,19	80,70	3,20	74,52	1,08
5,0	34,40	80,11	3,21	74,75	1,09
5,5	37,75	79,92	3,35	78,01	1,10
6,0	41,03	79,62	3,28	76,38	1,11
6,5	44,45	79,63	3,42	79,64	1,13

7,0	47,52	79,04	3,07	71,49	1,13
7,5	50,64	78,62	3,12	72,66	1,14
8,0	53,98	78,57	3,34	77,78	1,16
8,5	56,78	77,78	2,80	65,20	1,17
9,0	60,06	77,70	3,28	76,38	1,18
9,5	62,98	77,19	2,92	68,00	1,19
10	66,18	77,06	3,20	74,52	1,20
11	72,11	76,33	5,93	69,05	1,22
12	78,18	75,86	6,07	70,68	1,24
13	84,04	75,27	5,86	68,23	1,27
14	89,95	74,81	5,91	68,81	1,29
15	95,74	74,32	5,79	67,42	1,31
16	101,48	73,85	5,74	66,83	1,34
17	107,07	73,33	5,59	65,09	1,37
18	112,81	72,97	5,74	66,83	1,39
19	118,48	72,61	5,67	66,02	1,42
20	123,89	72,13	5,41	62,99	1,45
25	150,65	70,16	26,76	62,32	1,60
30	176,77	68,61	26,12	60,83	1,79
34,7	200,13	67,12	23,36	57,63	2,00

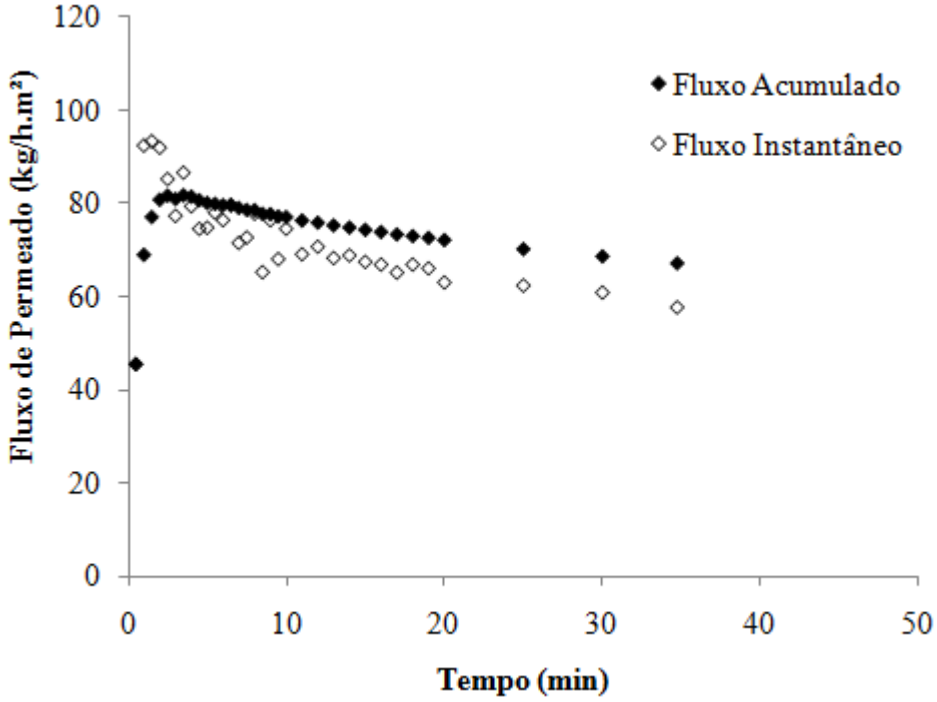


Figura B.6: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.7: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	2,75	64,04	2,75	64,04	1,01
1,0	6,76	78,71	4,01	93,38	1,02
1,5	11,14	86,47	4,38	102,00	1,03
2,0	15,64	91,05	4,50	104,79	1,04
2,5	20,25	94,31	4,61	107,35	1,05
3,0	24,80	96,25	4,55	105,96	1,07
3,5	28,78	95,74	3,98	92,68	1,08
4,0	33,32	96,99	4,54	105,72	1,09
4,5	37,58	97,24	4,26	99,20	1,10
5,0	41,69	97,09	4,11	95,71	1,12
5,5	45,99	97,36	4,30	100,14	1,13
6,0	49,50	96,05	3,51	81,65	1,14
6,5	54,22	97,13	4,72	110,01	1,16

7,0	58,09	96,63	3,87	90,12	1,17
7,5	62,10	96,41	4,01	93,38	1,18
8,0	65,95	95,99	3,85	89,66	1,20
8,5	69,80	95,62	3,85	89,66	1,21
9,0	73,71	95,36	3,91	91,05	1,23
9,5	77,70	95,23	3,99	92,92	1,24
10	81,44	94,83	3,74	87,09	1,26
11	89,01	94,22	7,57	88,14	1,29
12	96,30	93,44	7,29	84,88	1,32
13	103,80	92,97	7,50	87,33	1,35
14	111,50	92,73	7,70	89,66	1,39
15	119,20	92,53	7,70	89,66	1,42
16	126,82	92,29	7,62	88,73	1,46
17	134,17	91,90	7,35	85,58	1,50
18	141,60	91,60	7,43	86,51	1,55
19	149,32	91,51	7,72	89,89	1,60
20	156,76	91,26	7,44	86,63	1,64
25	192,86	89,82	36,10	84,07	1,93
26	200,28	89,69	7,42	86,40	2,00

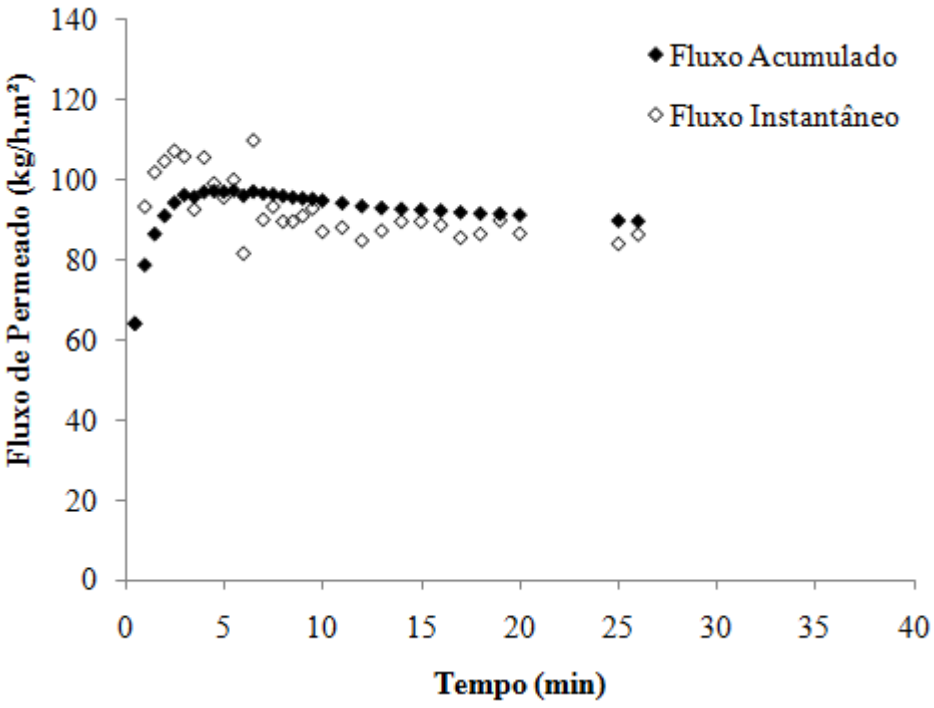


Figura B.7: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 15 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.8: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	3,69	85,93	3,69	85,93	1,01
1,0	8,39	97,69	4,70	109,45	1,02
1,5	13,02	101,07	4,63	107,82	1,03
2,0	17,93	104,39	4,91	114,34	1,05
2,5	23,19	108,01	5,26	122,49	1,06
3,0	28,20	109,45	5,01	116,67	1,08
3,5	33,42	111,18	5,22	121,56	1,09
4,0	38,41	111,81	4,99	116,20	1,11
4,5	43,35	112,17	4,94	115,04	1,12
5,0	48,46	112,85	5,11	119,00	1,14
5,5	53,51	113,28	5,05	117,60	1,15
6,0	58,45	113,43	4,94	115,04	1,17
6,5	63,63	113,98	5,18	120,63	1,19
7,0	68,78	114,41	5,15	119,93	1,21
7,5	73,91	114,74	5,13	119,46	1,23
8,0	79,14	115,19	5,23	121,79	1,25
8,5	84,17	115,30	5,03	117,14	1,27
9,0	89,46	115,74	5,29	123,19	1,29
9,5	94,33	115,62	4,87	113,41	1,31
10	99,29	115,61	4,96	115,51	1,33
11	109,69	116,11	10,40	121,09	1,38
12	119,80	116,24	10,11	117,72	1,43
13	129,72	116,19	9,92	115,51	1,48
14	139,54	116,05	9,82	114,34	1,54
15	149,27	115,87	9,73	113,29	1,60
16	159,23	115,88	9,96	115,97	1,66
17	169,05	115,79	9,82	114,34	1,73
18	178,73	115,62	9,68	112,71	1,81
19	188,59	115,57	9,86	114,81	1,89
20	198,15	115,36	9,56	111,31	1,98
20,2	200,28	115,33	2,13	112,73	2,00

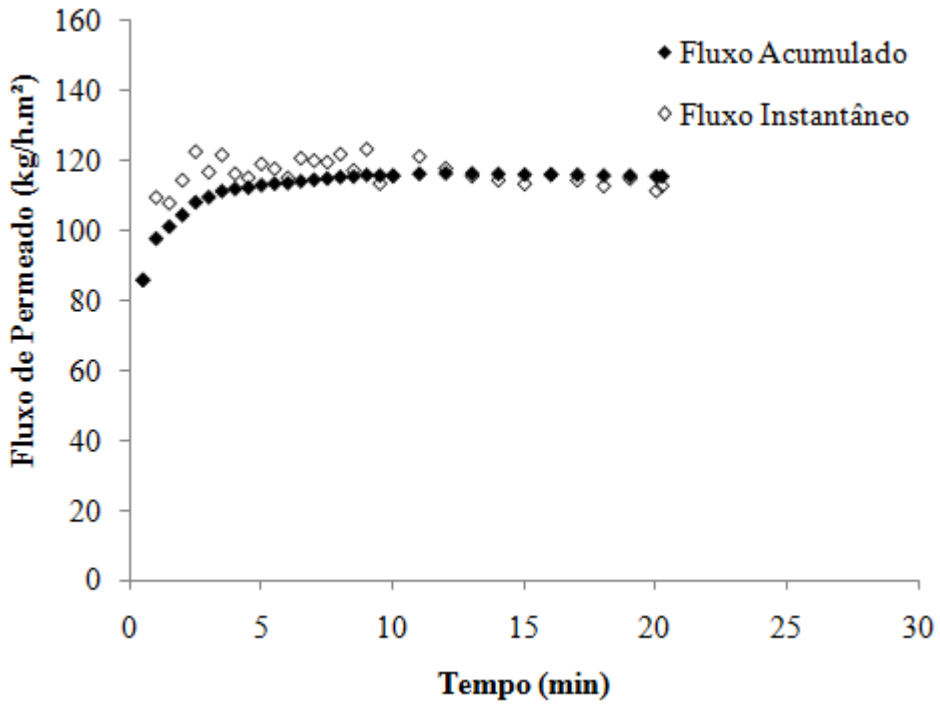


Figura B.8: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 25 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.9: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	7,24	168,60	7,24	168,60	1,02
1,0	14,99	174,54	7,75	180,48	1,04
1,5	22,77	176,75	7,78	181,18	1,06
2,0	30,84	179,55	8,07	187,93	1,08
2,5	38,87	181,04	8,03	187,00	1,11
3,0	46,78	181,56	7,91	184,20	1,13
3,5	53,96	179,51	7,18	167,20	1,16
4,0	61,40	178,73	7,44	173,26	1,18
4,5	68,59	177,48	7,19	167,44	1,21
5,0	75,84	176,61	7,25	168,83	1,23
5,5	83,48	176,73	7,64	177,92	1,26
6,0	90,61	175,84	7,13	166,04	1,29
6,5	97,92	175,41	7,31	170,23	1,32

7,0	105,30	175,15	7,38	171,86	1,36
7,5	112,23	174,24	6,93	161,38	1,39
8,0	119,39	173,77	7,16	166,74	1,43
8,5	126,73	173,60	7,34	170,93	1,46
9,0	134,14	173,54	7,41	172,56	1,50
9,5	140,71	172,46	6,57	153,00	1,54
10	148,13	172,48	7,42	172,79	1,59
11	161,90	171,37	13,77	160,33	1,68
12	175,98	170,75	14,08	163,94	1,79
13	189,65	169,86	13,67	159,17	1,90
13,8	200,24	169,20	10,59	158,09	2,00

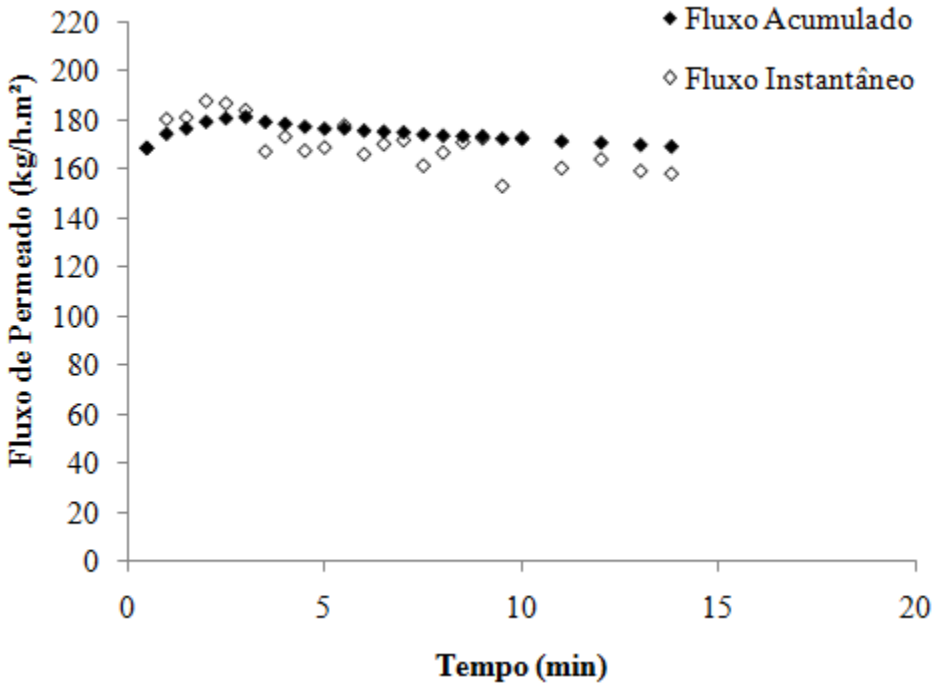


Figura B.9: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 35 bar, de permeado da CEL 100 kDa a 1,8 bar.

Tabela B.10: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC

0,5	1,54	35,86	1,54	35,86	1,00
1,0	3,28	38,19	1,74	40,52	1,01
1,5	5,20	40,36	1,92	44,71	1,01
2,0	7,26	42,27	2,06	47,97	1,02
2,5	9,00	41,92	1,74	40,52	1,02
3,0	10,56	40,99	1,56	36,33	1,03
3,5	12,57	41,82	2,01	46,81	1,03
4,0	14,80	43,08	2,23	51,93	1,04
4,5	16,69	43,19	1,89	44,01	1,04
5,0	18,87	43,94	2,18	50,77	1,05
5,5	20,37	43,12	1,50	34,93	1,05
6,0	22,60	43,86	2,23	51,93	1,06
6,5	24,55	43,98	1,95	45,41	1,07
7,0	26,50	44,08	1,95	45,41	1,07
7,5	28,45	44,17	1,95	45,41	1,08
8,0	30,17	43,91	1,72	40,05	1,08
8,5	32,39	44,37	2,22	51,70	1,09
9,0	33,99	43,97	1,60	37,26	1,09
9,5	36,05	44,18	2,06	47,97	1,10
10	37,63	43,82	1,58	36,79	1,10
11	41,63	44,07	4,00	46,57	1,12
12	45,15	43,81	3,52	40,99	1,13
13	48,72	43,64	3,57	41,57	1,14
14	52,40	43,58	3,68	42,85	1,15
15	56,02	43,49	3,62	42,15	1,16
16	59,51	43,31	3,49	40,64	1,17
17	63,61	43,57	4,10	47,74	1,19
18	66,73	43,17	3,12	36,33	1,20
19	70,42	43,16	3,69	42,97	1,21
20	74,11	43,15	3,69	42,97	1,23
25	91,84	42,77	17,73	41,29	1,30
30	109,01	42,31	17,17	39,98	1,37
35	125,92	41,89	16,91	39,38	1,46
40	141,96	41,32	16,04	37,35	1,55
45	158,64	41,05	16,68	38,84	1,66
50	174,22	40,57	15,58	36,28	1,77
55	189,49	40,12	15,27	35,56	1,90
58,4	200,11	39,86	10,62	35,84	2,00

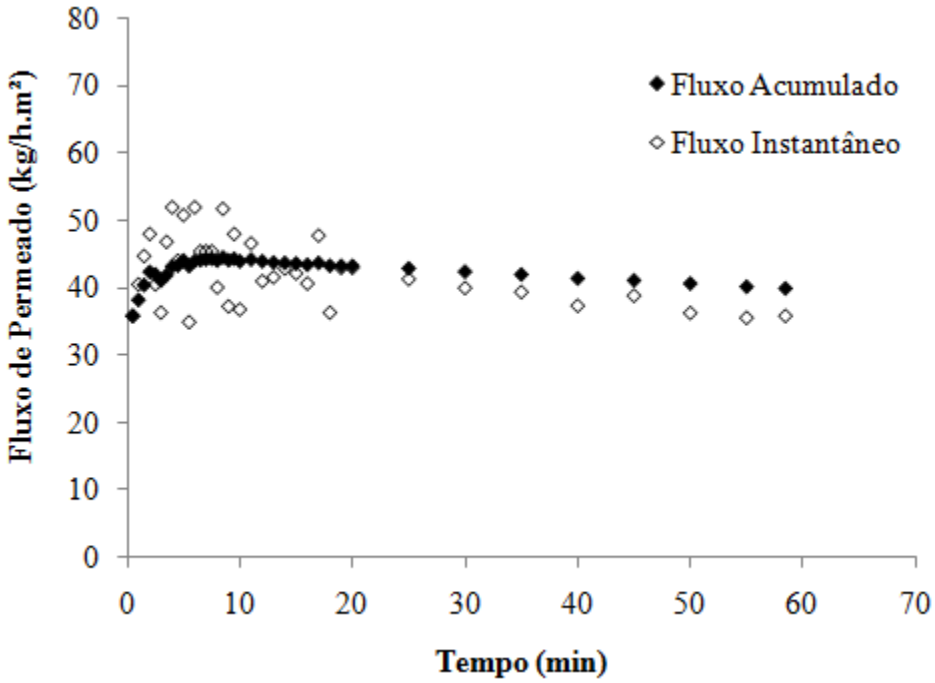


Figura B.10: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.11: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	3,14	73,12	3,14	73,12	1,01
1,0	6,31	73,47	3,17	73,82	1,02
1,5	9,42	73,12	3,11	72,42	1,02
2,0	12,34	71,84	2,92	68,00	1,03
2,5	15,59	72,61	3,25	75,68	1,04
3,0	18,94	73,51	3,35	78,01	1,05
3,5	21,73	72,29	2,79	64,97	1,06
4,0	24,95	72,63	3,22	74,99	1,07
4,7	28,93	72,13	3,98	69,17	1,08
5,0	30,77	71,66	1,84	64,92	1,08
5,5	33,54	71,01	2,77	64,51	1,09
6,0	36,57	70,97	3,03	70,56	1,10
6,5	39,42	70,61	2,85	66,37	1,11

7,0	42,27	70,31	2,85	66,37	1,12
7,5	45,16	70,11	2,89	67,30	1,13
8,0	47,93	69,76	2,77	64,51	1,14
8,5	50,88	69,70	2,95	68,70	1,15
9,0	53,82	69,63	2,94	68,46	1,16
9,5	56,51	69,26	2,69	62,64	1,16
10	59,49	69,27	2,98	69,40	1,17
11	64,97	68,77	5,48	63,81	1,19
12	70,64	68,54	5,67	66,02	1,21
13	75,97	68,04	5,33	62,06	1,23
14	81,60	67,87	5,63	65,55	1,26
15	86,90	67,46	5,30	61,71	1,28
16	92,48	67,30	5,58	64,97	1,30
17	97,98	67,11	5,50	64,04	1,32
18	103,63	67,04	5,65	65,79	1,35
19	109,06	66,83	5,43	63,23	1,37
20	114,49	66,65	5,43	63,23	1,40
25	140,46	65,42	25,97	60,48	1,54
30	165,79	64,35	25,33	58,99	1,71
35	189,44	63,02	23,65	55,07	1,90
37,3	200,07	62,52	10,63	54,77	2,00

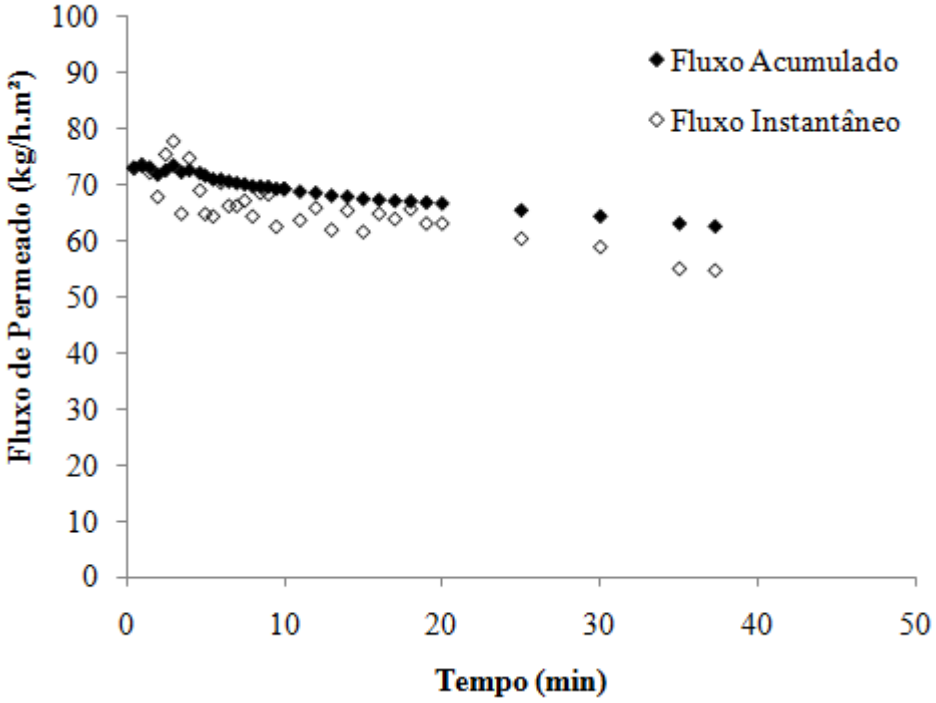


Figura B.11: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.12: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 300 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	3,79	88,26	3,79	88,26	1,01
1,0	8,86	103,16	5,07	118,07	1,02
1,5	13,62	105,72	4,76	110,85	1,04
2,0	18,43	107,30	4,81	112,01	1,05
2,5	23,05	107,35	4,62	107,59	1,06
3,0	27,67	107,39	4,62	107,59	1,07
3,5	32,29	107,42	4,62	107,59	1,09
4,0	36,44	106,07	4,15	96,64	1,10
4,5	40,92	105,88	4,48	104,33	1,11
5,0	45,22	105,31	4,30	100,14	1,13
5,5	49,66	105,13	4,44	103,40	1,14
6,0	53,91	104,62	4,25	98,97	1,16
6,5	58,31	104,45	4,40	102,46	1,17

7,0	62,40	103,80	4,09	95,25	1,18
7,5	66,42	103,12	4,02	93,62	1,20
8,0	70,54	102,67	4,12	95,94	1,21
8,5	74,89	102,59	4,35	101,30	1,23
9,1	79,43	101,86	4,54	91,14	1,25
9,5	82,99	101,72	3,56	98,69	1,26
10	86,88	101,16	3,89	90,59	1,28
11	94,98	100,54	8,10	94,31	1,31
12	102,83	99,78	7,85	91,40	1,35
13	110,88	99,31	8,05	93,73	1,38
14	118,79	98,80	7,91	92,10	1,42
15	126,60	98,27	7,81	90,94	1,46
16	134,41	97,81	7,81	90,94	1,51
17	141,75	97,09	7,34	85,46	1,55
18	149,27	96,56	7,52	87,56	1,60
19	156,69	96,02	7,42	86,40	1,64
20	163,99	95,47	7,30	85,00	1,69
25	198,92	92,65	34,93	81,34	1,99
25,1	200,19	92,68	1,27	98,58	2,00

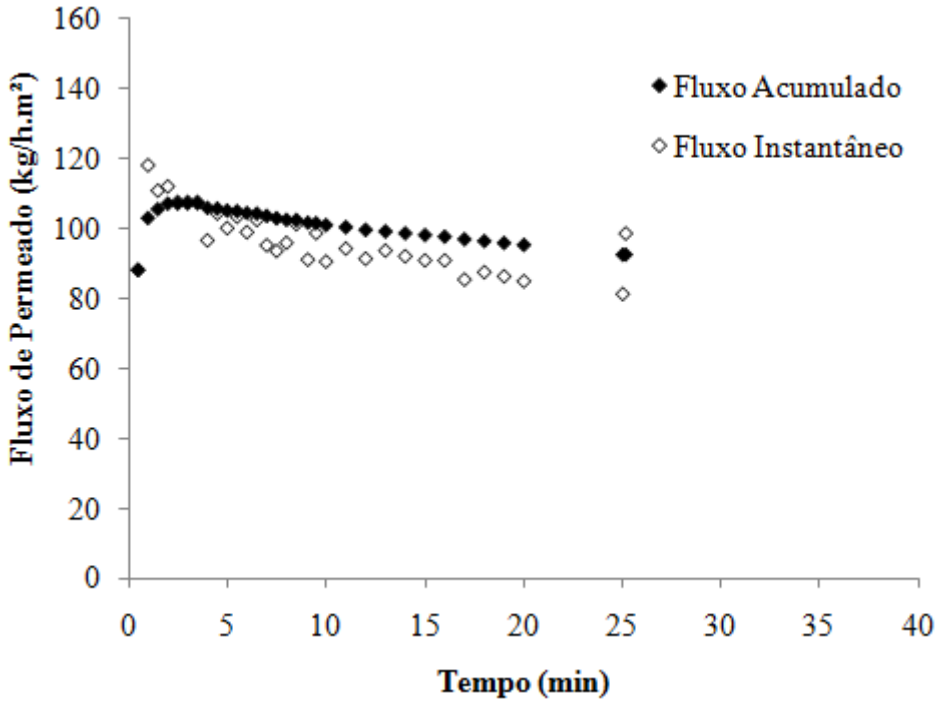


Figura B.12: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 300 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.13: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	0,44	10,25	0,44	10,25	1,00
1,0	1,30	15,14	0,86	20,03	1,00
1,5	3,42	26,55	2,12	49,37	1,01
2,0	5,57	32,43	2,15	50,07	1,01
2,5	7,68	35,77	2,11	49,14	1,02
3,0	9,86	38,27	2,18	50,77	1,03
3,5	11,98	39,85	2,12	49,37	1,03
4,0	14,24	41,45	2,26	52,63	1,04
4,5	16,22	41,97	1,98	46,11	1,04
5,0	17,77	41,38	1,55	36,10	1,05
5,5	19,20	40,65	1,43	33,30	1,05
6,0	21,45	41,63	2,25	52,40	1,06
6,5	23,22	41,59	1,77	41,22	1,06
7,0	25,32	42,12	2,10	48,90	1,07
7,5	26,56	41,23	1,24	28,88	1,07
8,0	28,64	41,68	2,08	48,44	1,08
8,5	30,14	41,29	1,50	34,93	1,08
9,0	31,99	41,39	1,85	43,08	1,09
9,5	33,92	41,57	1,93	44,94	1,09
10	35,60	41,45	1,68	39,12	1,10
11	39,14	41,43	3,54	41,22	1,11
12	42,77	41,50	3,63	42,27	1,12
13	46,41	41,57	3,64	42,38	1,13
14	50,03	41,61	3,62	42,15	1,14
15	53,81	41,77	3,78	44,01	1,16
16	57,85	42,10	4,04	47,04	1,17
17	61,46	42,10	3,61	42,03	1,18
18	65,21	42,18	3,75	43,66	1,19
19	68,92	42,24	3,71	43,20	1,21
20	72,50	42,21	3,58	41,68	1,22
25	88,78	41,35	16,28	37,91	1,29
30	103,89	40,32	15,11	35,19	1,35
35	118,68	39,48	14,79	34,44	1,42
40	132,64	38,61	13,96	32,51	1,50
45	145,44	37,63	12,80	29,81	1,57

50	158,68	36,95	13,24	30,83	1,66
55	171,68	36,35	13,00	30,27	1,75
60	184,68	35,84	13,00	30,27	1,86
66	200,12	35,31	15,44	29,96	2,00

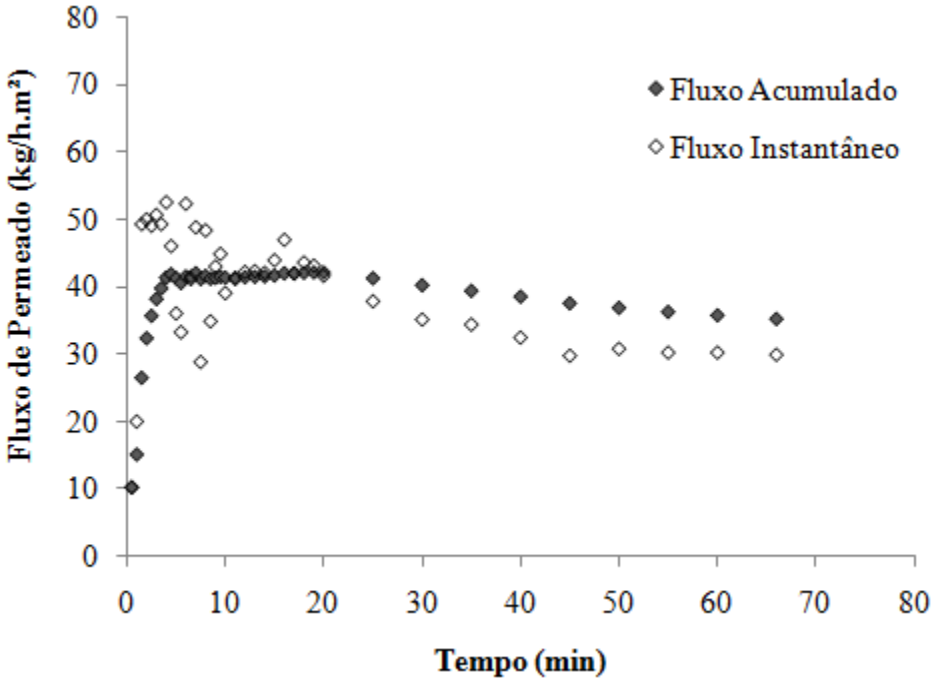


Figura B.13: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.14: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	1,62	37,73	1,62	37,73	1,00
1,0	4,14	48,20	2,52	58,68	1,01
1,5	7,02	54,49	2,88	67,07	1,02
2,0	10,02	58,33	3,00	69,86	1,03
2,5	13,10	61,01	3,08	71,73	1,03
3,0	15,65	60,74	2,55	59,38	1,04
3,5	18,57	61,78	2,92	68,00	1,05
4,0	21,45	62,44	2,88	67,07	1,06
4,5	23,95	61,97	2,50	58,22	1,06

5,0	26,64	62,04	2,69	62,64	1,07
5,5	29,35	62,14	2,71	63,11	1,08
6,0	32,13	62,35	2,78	64,74	1,09
6,5	34,56	61,91	2,43	56,59	1,09
7,0	37,26	61,98	2,70	62,88	1,10
7,5	39,86	61,88	2,60	60,55	1,11
8,0	42,50	61,86	2,64	61,48	1,12
8,5	44,92	61,53	2,42	56,36	1,13
9,0	47,46	61,40	2,54	59,15	1,13
9,5	50,03	61,32	2,57	59,85	1,14
10	52,43	61,05	2,40	55,89	1,15
11	57,55	60,92	5,12	59,62	1,17
12	62,72	60,86	5,17	60,20	1,19
13	67,69	60,63	4,97	57,87	1,20
14	72,77	60,52	5,08	59,15	1,22
15	77,78	60,38	5,01	58,33	1,24
16	82,55	60,07	4,77	55,54	1,26
17	87,48	59,92	4,93	57,40	1,28
18	92,18	59,63	4,70	54,73	1,30
19	96,89	59,38	4,71	54,84	1,32
20	101,80	59,27	4,91	57,17	1,34
25	125,29	58,35	23,49	54,70	1,46
30	144,66	56,15	19,37	45,11	1,57
35	168,96	56,21	24,30	56,59	1,73
40	189,93	55,29	20,97	48,83	1,90
42,5	200,07	54,86	10,14	47,99	2,00

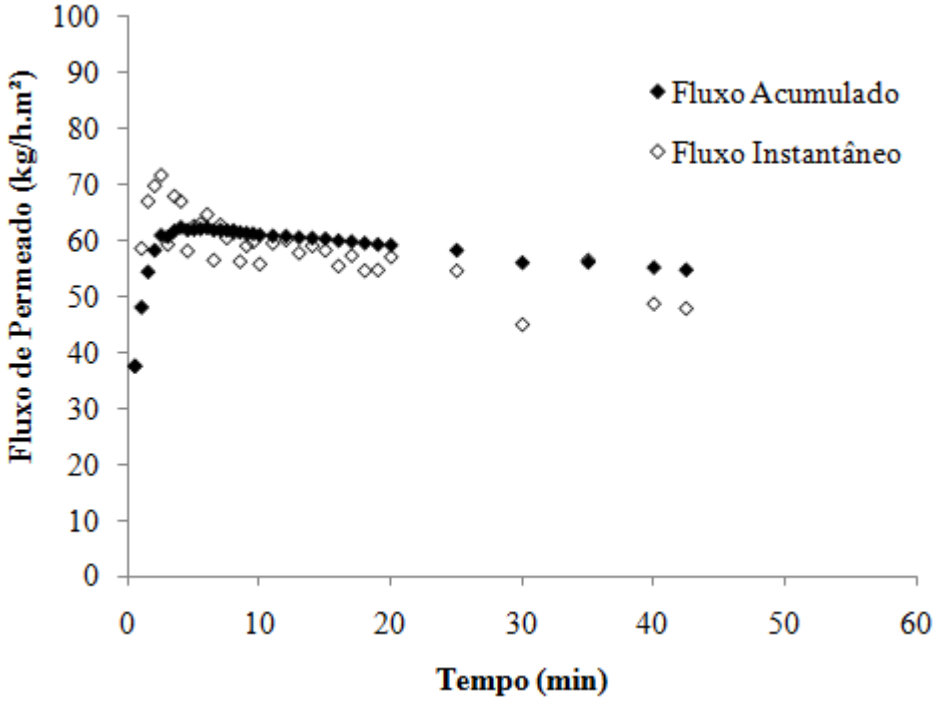


Figura B.14: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.15: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 500 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	2,91	67,77	2,91	67,77	1,01
1,0	8,04	93,62	5,13	119,46	1,02
1,5	13,06	101,38	5,02	116,90	1,03
2,0	17,50	101,88	4,44	103,40	1,05
2,5	22,55	105,03	5,05	117,60	1,06
3,0	27,26	105,80	4,71	109,68	1,07
3,5	31,70	105,46	4,44	103,40	1,09
4,0	35,92	104,56	4,22	98,27	1,10
4,5	40,37	104,46	4,45	103,63	1,11
5,0	44,64	103,95	4,27	99,44	1,13
5,5	49,05	103,84	4,41	102,70	1,14
6,0	53,31	103,45	4,26	99,20	1,15
6,5	57,42	102,86	4,11	95,71	1,17

7,0	61,53	102,35	4,11	95,71	1,18
7,5	65,80	102,15	4,27	99,44	1,20
8,0	69,86	101,68	4,06	94,55	1,21
8,5	73,96	101,31	4,10	95,48	1,23
9,0	78,12	101,07	4,16	96,88	1,24
9,5	82,47	101,08	4,35	101,30	1,26
10	86,39	100,59	3,92	91,29	1,28
11	94,45	99,98	8,06	93,85	1,31
12	102,44	99,40	7,99	93,03	1,34
13	110,17	98,68	7,73	90,01	1,38
14	118,12	98,24	7,95	92,57	1,42
15	125,96	97,78	7,84	91,29	1,46
16	133,54	97,18	7,58	88,26	1,50
17	140,78	96,42	7,24	84,30	1,54
18	148,30	95,93	7,52	87,56	1,59
19	155,67	95,40	7,37	85,81	1,64
20	163,18	95,00	7,51	87,44	1,69
25	198,68	92,53	35,50	82,67	1,99
25,2	200,16	92,41	1,48	78,33	2,00

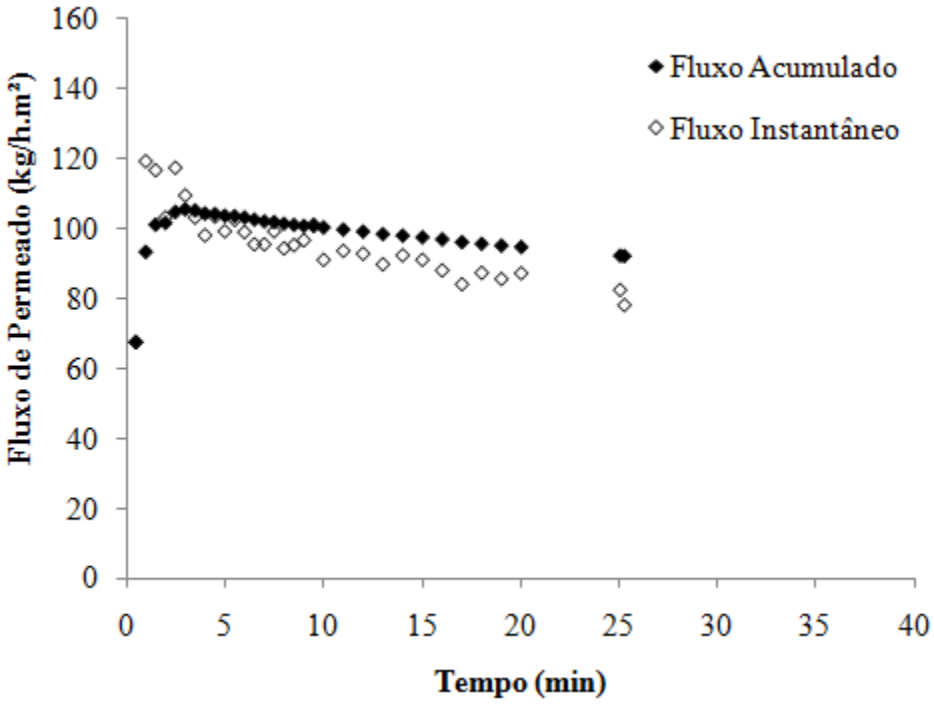


Figura B.15: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 500 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.16: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	1,85	43,08	1,85	43,08	1,00
1,0	5,06	58,92	3,21	74,75	1,01
1,5	8,69	67,46	3,63	84,53	1,02
2,0	12,30	71,61	3,61	84,07	1,03
2,5	15,86	73,87	3,56	82,90	1,04
3,0	19,14	74,29	3,28	76,38	1,05
3,5	22,73	75,62	3,59	83,60	1,06
4,0	26,34	76,67	3,61	84,07	1,07
4,5	29,76	77,00	3,42	79,64	1,08
5,0	32,26	75,13	2,50	58,22	1,09
5,5	36,09	76,40	3,83	89,19	1,10
6,0	39,39	76,44	3,30	76,85	1,11
6,5	42,71	76,51	3,32	77,31	1,12
7,0	46,43	77,23	3,72	86,63	1,13
7,5	49,46	76,79	3,03	70,56	1,14
8,0	53,06	77,23	3,60	83,83	1,15
8,5	56,27	77,08	3,21	74,75	1,16
9,0	59,74	77,29	3,47	80,81	1,18
9,5	63,06	77,29	3,32	77,31	1,19
10	66,31	77,21	3,25	75,68	1,20
11	72,97	77,24	6,66	77,55	1,22
12	79,75	77,38	6,78	78,94	1,25
13	86,37	77,36	6,62	77,08	1,28
14	93,06	77,40	6,69	77,90	1,30
15	99,37	77,14	6,31	73,47	1,33
16	105,98	77,12	6,61	76,96	1,36
17	112,57	77,10	6,59	76,73	1,39
18	118,99	76,97	6,42	74,75	1,42
19	125,27	76,77	6,28	73,12	1,46
20	131,37	76,48	6,10	71,03	1,49
25	163,01	75,92	31,64	73,68	1,69
30	191,78	74,43	28,77	67,00	1,92
31,4	200,16	74,15	8,38	68,23	2,00

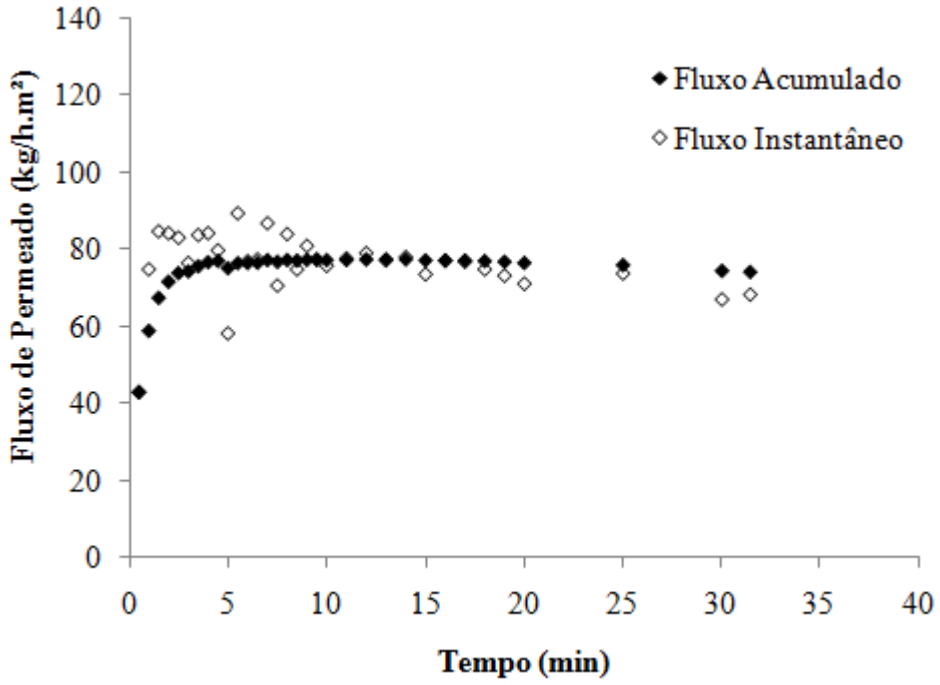


Figura B.16: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 15 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.17: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	4,05	94,31	4,05	94,31	1,01
1,0	9,74	113,41	5,69	132,51	1,02
1,5	15,98	124,04	6,24	145,31	1,04
2,0	22,19	129,19	6,21	144,61	1,06
2,5	27,86	129,76	5,67	132,04	1,07
3,0	34,00	131,96	6,14	142,98	1,09
3,5	40,15	133,57	6,15	143,22	1,11
4,0	46,10	134,19	5,95	138,56	1,13
4,5	51,94	134,39	5,84	136,00	1,15
5,0	57,74	134,46	5,80	135,07	1,17
5,5	63,51	134,45	5,77	134,37	1,19
6,0	69,18	134,25	5,67	132,04	1,21
6,5	75,03	134,40	5,85	136,23	1,23
7,0	80,75	134,32	5,72	133,20	1,25

7,5	86,08	133,64	5,33	124,12	1,27
8,0	91,65	133,39	5,57	129,71	1,30
8,5	97,03	132,92	5,38	125,29	1,32
9,0	102,75	132,93	5,72	133,20	1,35
9,5	108,42	132,89	5,67	132,04	1,37
10	114,04	132,78	5,62	130,88	1,40
11	124,83	132,13	10,79	125,64	1,45
12	135,97	131,93	11,14	129,71	1,51
13	147,08	131,74	11,11	129,36	1,58
14	157,81	131,25	10,73	124,94	1,65
15	168,38	130,70	10,57	123,07	1,73
16	178,94	130,22	10,56	122,96	1,81
17	189,14	129,55	10,20	118,77	1,90
18	198,84	128,62	9,70	112,94	1,99
18,1	200,25	128,61	1,41	126,29	2,00

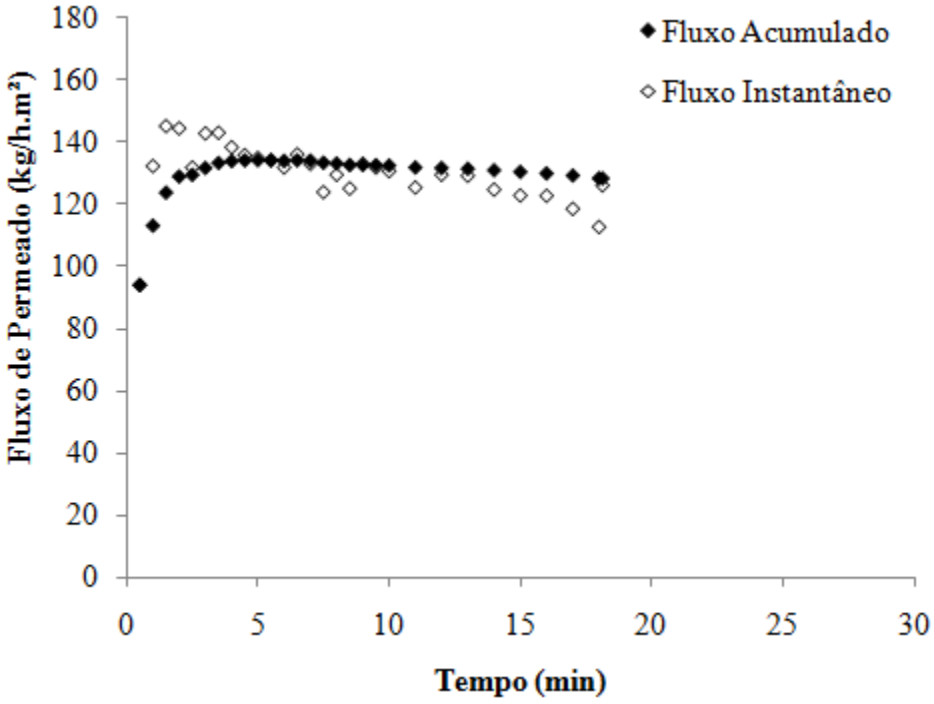


Figura B.17: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 25 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tabela B.18: Dados experimentais para NF, utilizando membrana de PES de 1000 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

Tempo (min)	Massa permeado (g)	Fluxo acumulado (kg/m².h)	Massa instantânea (g)	Fluxo instantâneo (kg/m².h)	FC
0,5	7,62	177,45	7,62	177,45	1,02
1,0	16,72	194,68	9,10	211,92	1,04
1,5	25,92	201,20	9,20	214,24	1,07
2,0	34,11	198,58	8,19	190,72	1,09
2,5	42,90	199,81	8,79	204,70	1,12
3,0	51,39	199,46	8,49	197,71	1,15
3,5	59,36	197,48	7,97	185,60	1,17
4,0	67,50	196,49	8,14	189,56	1,20
4,5	75,72	195,92	8,22	191,42	1,23
5,0	83,83	195,22	8,11	188,86	1,27
5,5	91,89	194,53	8,06	187,70	1,30
6,0	99,94	193,95	8,05	187,46	1,33
6,5	107,74	193,00	7,80	181,64	1,37
7,0	115,86	192,72	8,12	189,09	1,41
7,5	123,34	191,48	7,48	174,19	1,45
8,0	131,24	191,01	7,90	183,97	1,49
8,5	138,66	189,94	7,42	172,79	1,53
9,0	146,44	189,46	7,78	181,18	1,58
9,5	153,82	188,53	7,38	171,86	1,62
10	161,44	187,98	7,62	177,45	1,68
11	175,86	186,15	14,42	167,90	1,78
12	190,02	184,38	14,16	164,87	1,90
12,7	200,28	183,19	10,26	163,65	2,00

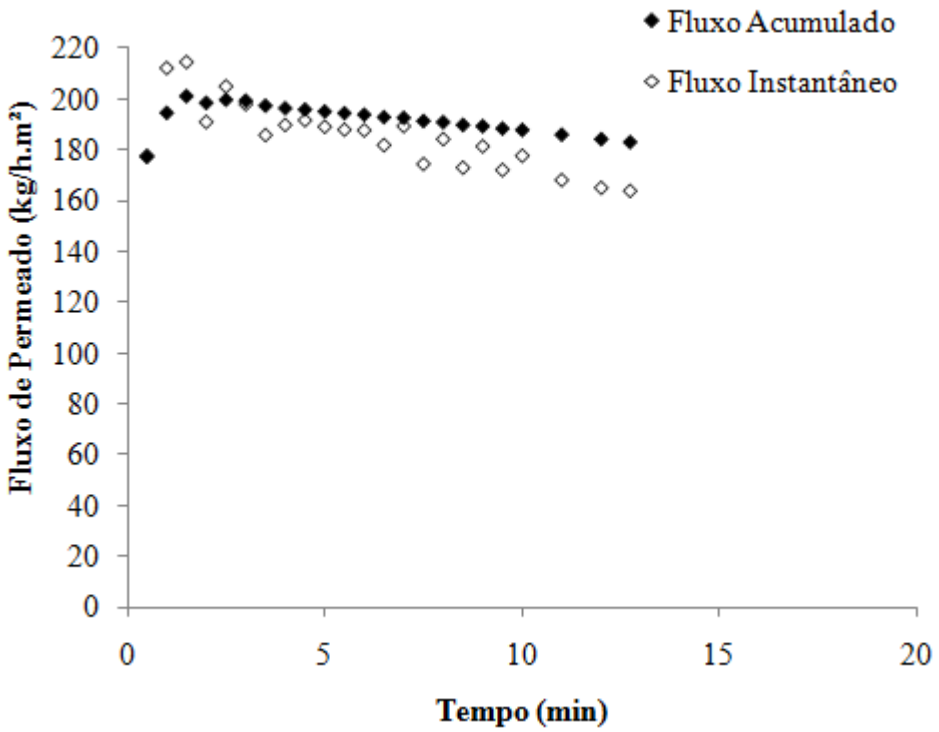
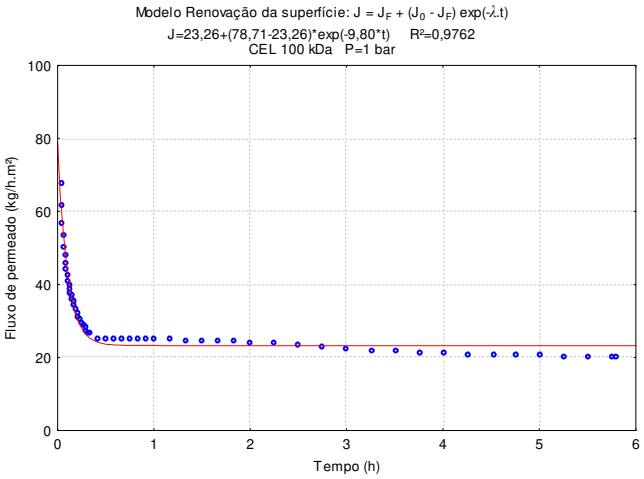
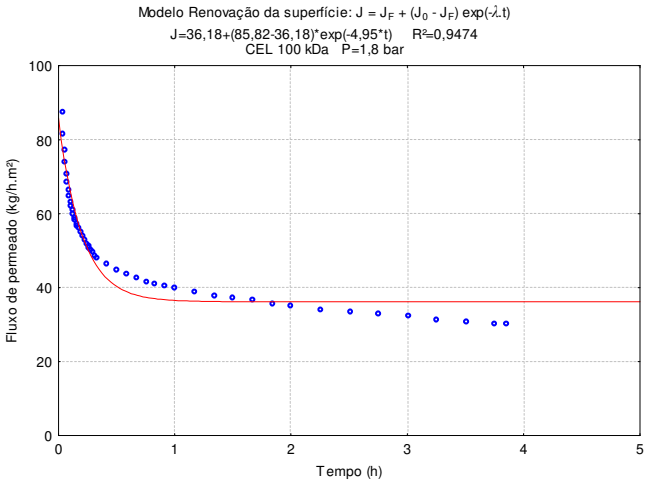
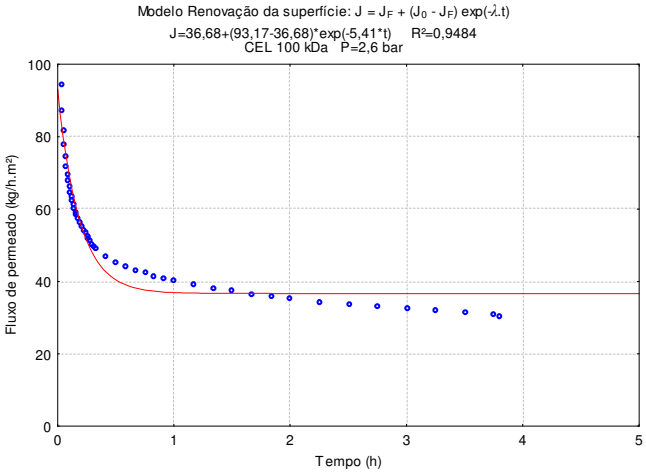


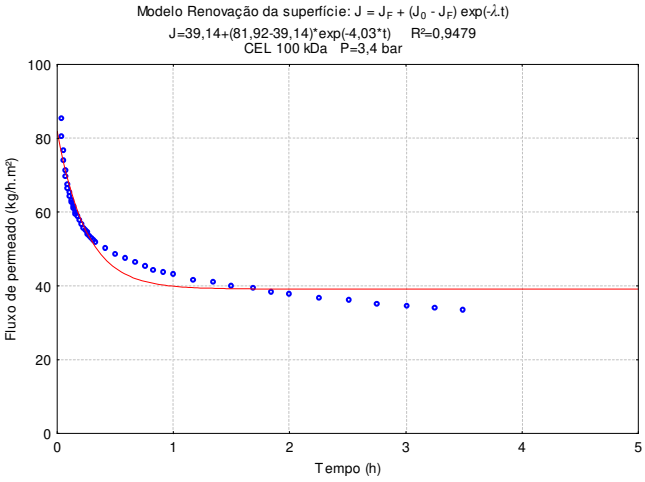
Figura B.18: Curva de fluxo acumulado e instantâneo, utilizando membrana de PES 1000 Da a 35 bar, de permeado da PVDF 0,2 µm a 1 bar.

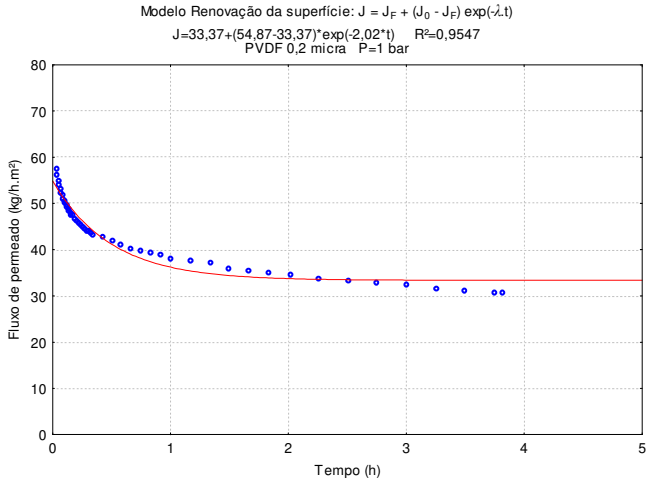
APÊNDICE C - Ajuste ao modelo matemático baseado na Teoria da Renovação da Superfície, onde o fluxo é variável com o tempo

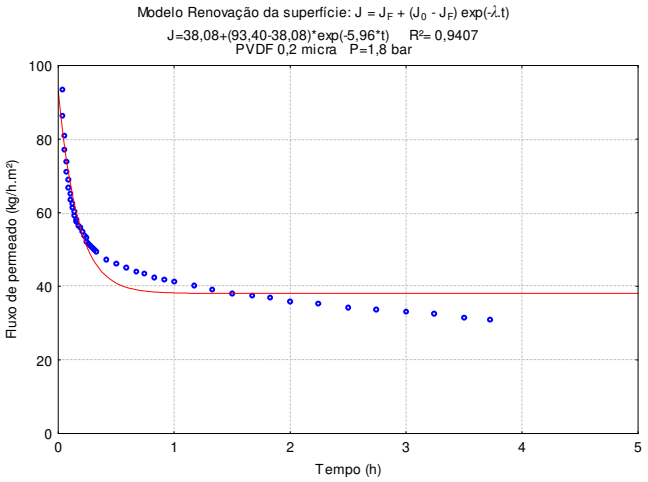


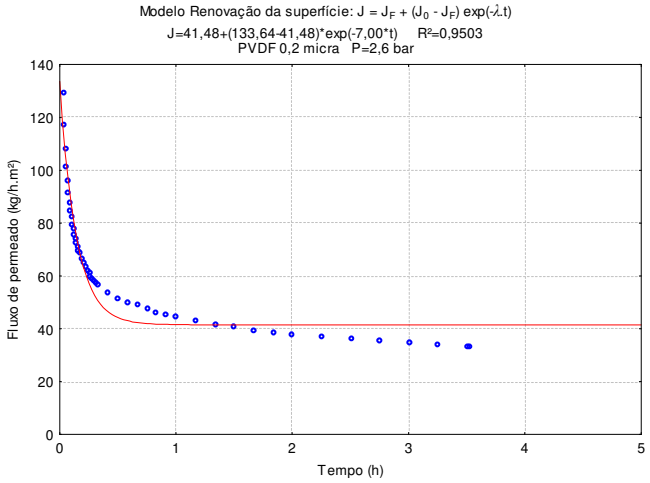


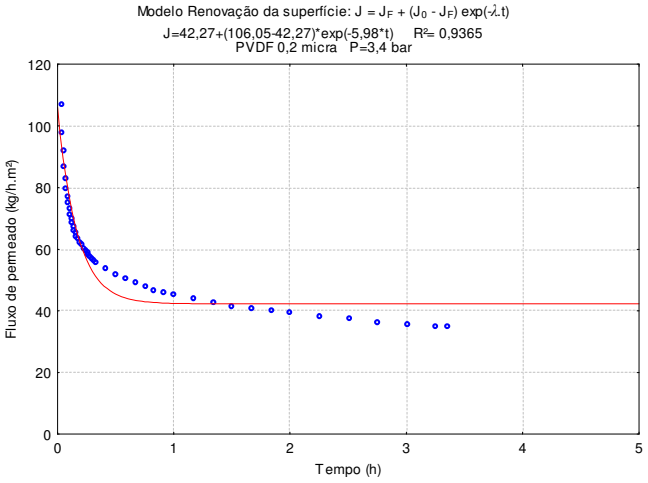





Modelo Renovação da superfície: J = J$_F$ + (J$_0$ - J$_F$) exp(-λ.t)
J=33,37+(54,87-33,37)*exp(-2,02*t) R²=0,9547
PVDF 0,2 micra P=1 bar
Fluxo de permeado (kg/h.m²)
Tempo (h)


Modelo Renovação da superfície: J = J$_F$ + (J$_0$ - J$_F$) exp(-λ.t)
J=38,08+(93,40-38,08)*exp(-5,96*t) R²= 0,9407
PVDF 0,2 micra P=1,8 bar
Fluxo de permeado (kg/h.m²)
Tempo (h)


Modelo Renovação da superfície: J = J$_F$ + (J$_0$ - J$_F$) exp(-λ.t)
J=41,48+(133,64-41,48)*exp(-7,00*t) R²=0,9503
PVDF 0,2 micra P=2,6 bar
Fluxo de permeado (kg/h.m²)
Tempo (h)


Modelo Renovação da superfície: J = J$_F$ + (J$_0$ - J$_F$) exp(-λ.t)
J=42,27+(106,05-42,27)*exp(-5,98*t) R²= 0,9365
PVDF 0,2 micra P=3,4 bar
Fluxo de permeado (kg/h.m²)
Tempo (h)

APÊNDICE D – Curva padrão para determinação da DQO

Verifica-se que a curva de calibração obtida espectrofotometricamente possui coeficiente de correlação próximo de 1 (R^2= 0,9976) que reflete boa qualidade dos resultados experimentais.

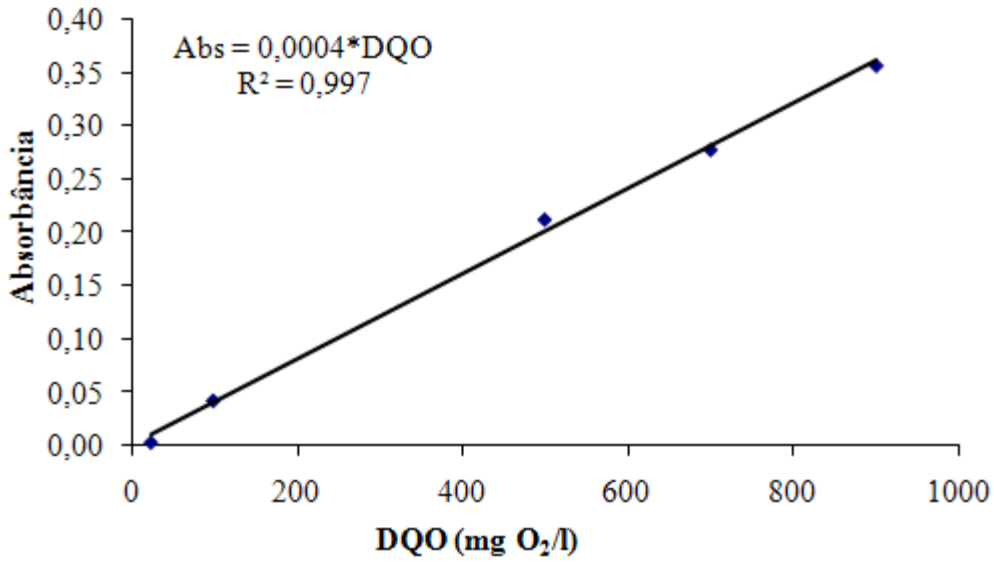


Figura D.1: Curva padrão para determinação espectrofotométrica da DQO.