UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
VI-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ
23, 24 E 25 DE OUTUBRO DE 2007

TRATAMENTO DO EFLUENTE ÁCIDO DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE POR OSMOSE INVERSA

Fernando Flack[1], Isabel C. Tessaro[1], Keiko Wada

[1] Laboratório de Separação por Membranas
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: flackrs@yahoo.com.br

Palavras Chaves: efluente ácido do branqueamento, Osmose Inversa, reuso de efluentes.

Resumo: *O volume de efluente gerado na etapa de branqueamento do processo de fabricação de celulose pode atingir até 85% do volume total de efluente gerado na planta. O Processo de Separação por Membranas surge como uma alternativa de tratamento deste efluente visando o seu reaproveitamento no próprio processo, diminuindo assim a descarga de efluentes e a captação de água fresca para o processo. Foram realizados dois diferentes experimentos. Em um dos testes foi utilizada uma membrana de osmose inversa, fabricada pela Hidranautics, em um módulo de membranas planas (60 cm^2) com reciclo da corrente de concentrado e remoção da corrente de permeado. No outro teste o efluente passou por uma membrana de osmose inversa em módulo espiral, fabricado pela Filmtec, e o permeado recolhido foi alimentado no módulo plano. Para avaliar a eficiência do processo foram realizadas análises de cloretos, sódio, AOX e DQO nas amostras de permeado e concentrado recolhidas durante os ensaios. Os resultados apontaram ocorrência de fouling na membrana utilizada no módulo plano devido à passagem do efluente. Houve uma redução nos teores de cloretos, sódio, AOX, exceto DQO, maiores no sistema de dois estágios do que no módulo simples.*

1. Introdução

A indústria de celulose produz uma grande quantidade de efluentes no seu processo produtivo. Na produção de celulose kraft branqueada de eucalipto podem ser gerados até 60 m^3 de efluente por tonelada de celulose produzida, sendo que os filtrados do branqueamento são responsáveis por até 85% do volume total de efluentes produzidos, segundo SPRINGER (1996) *apud* SOUZA *et al* (2002).

Este estudo busca uma alternativa de reaproveitamento do efluente ácido oriundo do processo de branqueamento de celulose na tentativa de fechamento do ciclo de águas da planta, estudo semelhante foi realizado por PIZZICHINI *et al* (2004) na fábrica de papel italiana Lucart onde foi obtido 80% de recuperação de permeado no efluente.

Para o tratamento deste efluente foi utilizado o processo de osmose inversa (OI) em uma unidade em escala de bancada.

As variações das condições operacionais, tais como pH do efluente, temperatura de operação e percentual de recuperação de permeado influenciam na qualidade do permeado e na taxa de permeação. Em SIERKA *et al* (1997), os autores avaliam

algumas destas condições no tratamento do efluente ácido do branqueamento da celulose com a utilização de membranas de ultrafiltração e de osmose inversa.

O *fouling* pode ser caracterizado pela diminuição da taxa de fluxo permeado na membrana ao longo do tempo. Alguns exemplos de *fouling* são o bloqueio de poros, a formação de uma camada gel na superfície da membrana, a adsorção de moléculas ou a precipitação de substâncias. Ele pode ser classificado como reversível ou irreversível. O *fouling* reversível se caracteriza pela recuperação do fluxo permeado da membrana após operação de limpeza química da mesma, enquanto que o irreversível se apresenta de maneira permanente porque causa modificações na estrutura da membrana. Segundo MAARTENS *et al* (2002) uma limpeza efetiva das membranas somente é possível com a combinação de técnicas de limpeza mecânicas e químicas.

2. Materiais e Métodos

O efluente ácido utilizado para realizar os experimentos foi fornecido pela empresa Aracruz S/A, unidade de Guaíba/RS. A caracterização do efluente é realizada em termos de demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos adsorvíveis em carbono ativado (AOX), sódio e cloretos.

O efluente fica armazenado em torno de 5 ºC e tem prazo de validade de uma semana para sua utilização. Antes de sua passagem no sistema de tratamento por membranas ele é filtrado em papel filtro comum para a retirada de fibras e sofre correção de pH, com adição de NaOH, para atender às especificações de trabalho da membrana.

Foram realizados dois experimentos distintos. No primeiro (Experimento 1) o efluente foi filtrado no módulo plano com a membrana de osmose inversa (OI) fabricada pela Hidranautics e foram coletadas amostras do permeado e do concentrado para serem efetuadas as análises químicas. No Experimento 2, primeiramente o efluente foi filtrado em uma membrana de osmose inversa espiral (OIE), com uma recuperação de 75% de permeado, o qual foi submetido à passagem pelo módulo plano com a membrana OI. Foram coletadas amostras do permeado e do concentrado final para as análises químicas.

As mesmas análises realizadas para caracterizar o efluente são efetuadas nas amostras de permeado e concentrado provenientes dos experimentos com membranas.

A fim de se avaliar a influência causada na membrana pela utilização do efluente são feitos testes de permeabilidade com água destilada onde são comparados os fluxos permeados, em função da pressão de operação, obtidos antes e após a passagem do efluente pela membrana. A percepção da queda do fluxo permeado após a passagem do efluente pode ser o indicativo que está ocorrendo *fouling* na membrana.

Outra forma utilizada de caracterização da membrana foi a retenção salina, com a utilização de uma solução padrão de NaCl (2000 ppm), onde por medidas de condutividade elétrica no permeado (Cp) e no concentrado (Cc), a partir da equação 1.1, são calculados os valores (em percentual) de retenção da membrana e, igualmente ao anterior, são comparados os valores encontrados antes e após a passagem do efluente pela membrana.

$$R(\%)=(1-Cp/Cc)*100 \qquad (1.1)$$

Esta avaliação é importante para determinar se ocorre alguma degradação da membrana que modifique suas propriedades de fluxo permeado e retenção, isto é, sua capacidade de separar os compostos durante a permeação.

Na Figura 1 está apresentado o esquema do sistema de filtração utilizado para realizar os experimentos. A unidade de bancada é composta por:

- tanque de alimentação (de vidro com volume de dois litros ou de PVC com volume de 20 litros);
- serpentina;
- bomba de engrenagem;
- pré-filtro de 1 µm;
- banho termostático;
- seis válvulas;
- mangueiras de plástico de ½";
- mdulo plano de aço inox;
- membrana de osmose inversa, fabricada pela Hidranautics
- membrana em módulo espiral modelo BW30-2514.

O módulo plano permite a utilização de membranas com área útil de 60 cm².

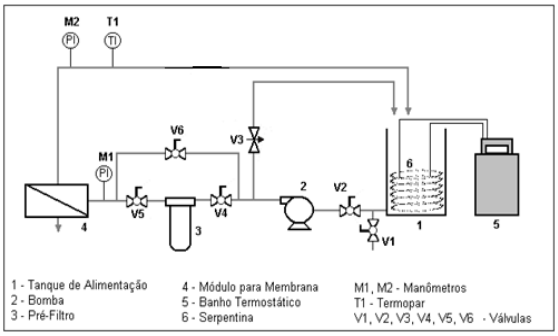

Figura 1: Esquema da planta utilizada nos experimentos

Embora as duas membranas sejam de osmose inversa, elas possuem características de composição e de operação distintas, a Tabela 1 apresenta as particularidades das membranas utilizadas nos experimentos.

Tabela 1. Características das membranas utilizadas nos experimentos

Membrana	OI	OIE
Área cm²	60	7000
Faixa de pH	3 a 10	2 a 11
Temp Máx	45 ºC	45 ºC
Módulo	Plano	Espiral
Material	Poliamida Composta	Poliamida, suporte polissulfona
Fabricante	Hidranautics	Filmtec

Durante o experimento a temperatura do efluente no tanque de alimentação é mantida pela utilização do banho termostático em torno de 40 ºC e a pressão de operação utilizada no sistema é aproximadamente 10 bar. Em ambos os ensaios o permeado é constantemente retirado do sistema e o concentrado retorna para o tanque de alimentação após a passagem pela membrana.
No experimento com utilização da OI foram coletadas amostras de permeado e de concentrado para análise química em três diferentes etapas do processo. Estas etapas são caracterizadas por diferentes fatores de concentração (FC), de acordo com a equação 1.2, descrita abaixo:

$$FC=Vi/Vf \qquad (1.2)$$

onde,
Vi = volume inicial no tanque de alimentação
Vf = volume final no tanque de alimentação

As amostras coletadas no experimento 1 correspondem aos fatores de concentração de 1,15, 1,40 e 2.
Para a primeira parte do experimento 2 é feita a substituição do módulo plano pela membrana de osmose inversa em módulo espiral (modelo BW30-2514).
No experimento 2 ocorre a utilização do módulo espiral seguido do módulo plano para o tratamento do efluente. Após a passagem do efluente pela OIE, neste caso foi utilizado o tanque de alimentação com volume de 20 litros, foram coletados 15 litros de permeado e descartados os cinco litros restantes de concentrado. O permeado recolhido foi armazenado em geladeira para ser utilizado no módulo plano. Nesta outra etapa do experimento foi utilizado o módulo plano com uma nova membrana OI e foi utilizado o tanque de alimentação de dois litros. Foram coletadas amostras de permeado e de concentrado com fatores de concentração de 1,15 e 2.

3. Resultados

Primeiramente, são apresentados os resultados do Experimento 1. Na Figura 2 são apresentados os resultados de fluxo permeado, obtidos com água destilada em diferentes pressões de operação, antes e após a passagem do efluente pela membrana. Não foi atingido um fluxo limite de permeado nas pressões do experimento e pressões superiores não puderam ser testadas por limitações do sistema. Como se pode notar na Figura 2, os fluxos permeados depois da passagem do efluente são inferiores aos atingidos antes da utilização do efluente, isto é um indicativo da ocorrência de *fouling* na membrana, principalmente pela tendência de queda de forma contínua e crescente.

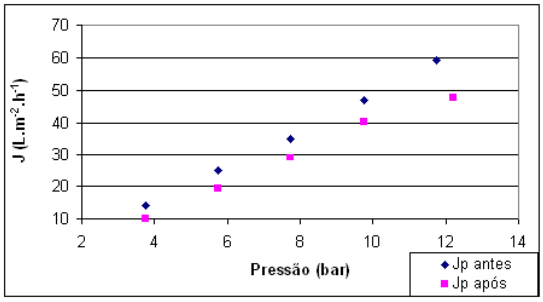

Figura 2. Fluxos permeados de água destilada em

função da pressão transmembrana, antes e após a passagem do efluente pela membrana OI.

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de retenção salina antes e após a passagem do efluente pela membrana OI.

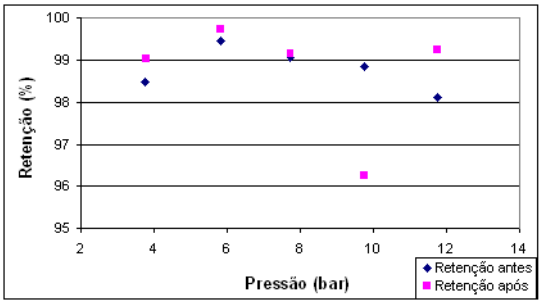

Figura 3. Retenção salina *versus* pressão transmembrana, obtidos com solução 2000 ppm de NaCl, antes e após a passagem do efluente pela membrana OI.

A presença de *fouling* ocasiona mudanças nas características de fluxo e retenção da membrana; em alguns casos pode ocorrer a redução do fluxo permeado e, até mesmo um aumento da capacidade de retenção da membrana por criar uma espécie de camada seletiva extra na membrana.
Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises químicas efetuadas nas amostras de efluente, permeado e concentrado do Experimento 1. Este efluente inicialmente possui pH de 1,95 e após a correção com NaOH seu pH é elevado para 4,16. Foram gastos 30 mL de solução NaOH 1 Molar para cada litro de efluente.

Tabela 2. Resultados das análises químicas das amostras retiradas no Experimento 1

Análises	Permeado FC 1,15	Permeado FC 1,40	Permeado FC 2	Efluente Original
Sódio (mg/L)	321	302	304	984
Cloretos (mg/L)	30,7	22,9	21,9	916
Cor (mgPtCo/L)	x	x	x	840
DQO (mg/L)	588	568	588	2542
AOX (Mg/L)	x	0,33	0,34	48,3
Análises	**Concentrado FC 1.15**	**Concentrado FC 1.40**	**Concentrado FC 2**	
Sódio (mg/L)	2880	2700	2770	
Cloretos (mg/L)	825	896	921	
Cor (mgPtCo/L)	x	x	x	
DQO (mg/L)	1501	1546	1569	
AOX (Mg/L)	35,9	35,4	36,3	

Os valores limites para reaproveitamento do efluente ainda não estão definidos, pois será um critério especificado levando em conta um estudo de verificação da qualidade dos pontos de entrada de água na planta. Segundo ALMEIDA (2002) os valores de DQO para permeado devem ser inferiores a 100, o que ainda não foi atingido neste trabalho.
A seguir, são apresentados os resultados do Experimento 2.
Na Figura 4 são apresentados os resultados do fluxo permeado na membrana OIE obtidos com a passagem de água destilada. Nesta membrana não se pode confirmar que tenha ocorrido fouling, pois não há uma tendência clara de diminuição do fluxo permeado após a passagem do efluente.

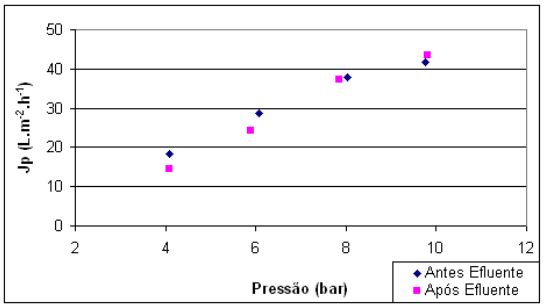

Figura 4. Fluxos permeados de água destilada em função da pressão transmembrana, antes e após a passagem do efluente pela membrana OIE

O comportamento da membrana OIE em relação à retenção salina é apresentada na Figura 5. Neste caso existe uma diminuição da retenção, porém não são valores suficientemente grandes para uma afirmação de que o efluente tenha causado uma degradação na membrana, pois neste caso deveria haver um aumento do fluxo permeado, o que não foi verificado pelos dados apresentados na Figura 5.

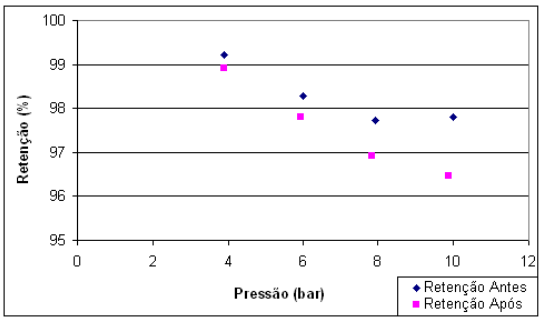

Figura 5. Retenção salina *versus* pressão transmembrana, obtidos com solução 2000 ppm de

NaCl, antes e após a passagem do efluente pela membrana OIE.

Após recuperação de 75 % do efluente na forma de permeado na OIE, o mesmo foi submetido à passagem pela membrana OI no módulo plano. Desta etapa foram coletadas amostras de permeado e de concentrado com fatores de concentração de 1,15 e 2.
Na Figura 6 estão os valores de fluxo permeado obtidos com a passagem de água destilada na membrana OI. Como ainda se verifica uma diminuição de fluxo permeado após a utilização do efluente, embora menor do que a apresentada no Experimento 1 pode-se prever que os compostos causadores de fouling ainda estão presentes no efluente após a OIE, porém em menor concentração.

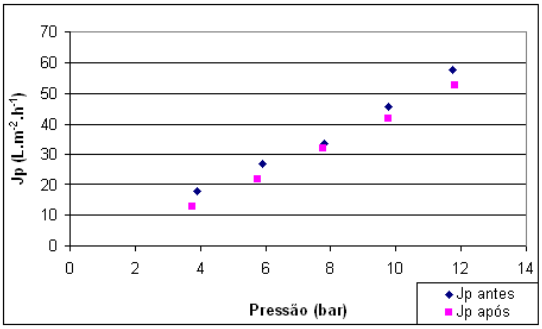

Figura 6. Fluxos permeados de água destilada em função da pressão transmembrana, antes e após a passagem do efluente pela membrana OI.

Na Figura 7 estão representados os valores de retenção obtidos na OI, antes e após a passagem do efluente permeado. A retenção se mantém praticamente a mesma nesta etapa, indicando que não houve problemas de degradação da membrana de OI com a passagem do efluente.

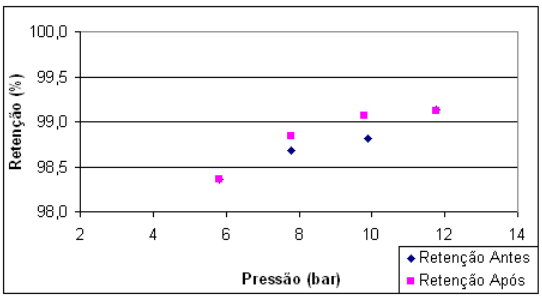

Figura 7. Retenção salina *versus* pressão transmembrana, obtidos com solução 2000 ppm de NaCl, antes e após a passagem do efluente pela membrana OI.

Finalmente são apresentados, na Tabela 3, os resultados das análises químicas efetuadas nas amostras de permeado e de concentrado retiradas durante a segunda parte do experimento 2. Neste experimento o efluente original passou do pH 2.10 para o pH 4.14 após a adição de 16 mL de NaOH 1 Molar por litro de efluente.

Tabela 3. Resultado das análises químicas do Experimento 2.

Análises	Efluente Original	Permeado FC 1,15	Concentrado FC 1,15	Permeado FC 2.0
Sódio (mg/L)	810	97	229	96
Cloretos (mg/L)	648	0,5	97,9	1
DQO (mg/L)	2037	608	771	582
Cor (mgPtCo/L)	180	x	x	x

O uso dos dois estágios não favoreceu a uma redução de DQO superior à encontrada no Experimento 1 onde foi utilizada apenas uma membrana.

4. Conclusão

Com base nos resultados experimentais obtidos durante os ensaios e pelas análises químicas das amostras, conclui-se que:

- O efluente estudado provoca uma redução em torno de 20 % da taxa de fluxo permeado na membrana OI da Hidranautics.
- O grande aumento do teor de Sódio (mg/L) no concentrado é devido à adição de NaOH para correção do pH
- A membrana OI consegue produzir um efluente permeado com carga praticamente nula de cloretos e AOX.
- No sistema com membranas em série a ocorrência de *fouling* na membrana OI utilizada após a OIE é menos acentuado do que aquele observado no experimento 1.
- Ocorrem reduções de 88,09% de Sódio, de 99,88% de Cloretos e de 70,80% de DQO no permeado no Experimento 2.

5. Bibliografia

ALMEIDA, K. M., “Tratamento do Efluente Alcalino do Branqueamento da Polpa de Celulose

Pelo Processo de Separação por Membranas", Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2002

SOUZA, L. C., MOUNTEER, A. H., SILVA, C. M., DALVI, L. C., "Estudo da Remoção Biológica da DQO Recalcitrante de Efluente de Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto", 35° Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, SP, 2002.

MAARTENS, A., JACOBS, E.P., SWART, P., "UF of Pulp and Paper Effluent: Membrane Fouling-Prevention and Cleaning", Journal of Membrane Science 209, (2002) 81-92.

PIZZICHINI, M., RUSSO, C., DI MEO, C., "Purification of Pulp and Paper Wastewater, with Membrane Technology, for Reuse ia a Closed Loop", Desalination 178, (2004) 351-359