

II-089 - APLICAÇÃO DO CONJUNTO COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO/SEDIMENTAÇÃO CONJUGADO À MICROFILTRAÇÃO COMO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Jóice Cristini Kuritza⁽¹⁾

Engenheira ambiental. Mestre em ciências florestais pela Universidade Estadual do Centro-oeste. Doutoranda em recursos hídricos e saneamento ambiental na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Larissa Quartaroli⁽²⁾

Engenheira ambiental. Mestre em ciências florestais pela UNICENTRO. Doutoranda em engenharia civil na Universidade Federal de Viçosa.

Jeanette Beber de Souza⁽³⁾

Doutora em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (2006). Atualmente é professora do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO).

Carlos Magno de Souza Vidal⁽⁴⁾

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos (2006). Atualmente é Professor Adjunto B do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná.

Grasiele Soares Cavallini⁽⁵⁾

Técnica do Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água do curso de Engenharia Ambiental da UNICENTRO. Doutoranda em Química Analítica pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Endereço⁽¹⁾: Rua das Acácias, 300 - Cristo Rei - União da Vitória - Paraná - CEP: 84600-000 - Brasil - Tel: +55 (42) 9916-4649 - e-mail: joicekuritza@yahoo.com.br

RESUMO

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar o emprego do conjunto coagulação, floculação e sedimentação quando aplicado previamente a uma unidade de microfiltração tangencial na tratabilidade do efluente e avaliar a microfiltração utilizada individualmente e combinada com o pré-tratamento como pós-tratamento do efluente da estação de tratamento de uma indústria de papel e celulose. Investigou-se a remoção de turbidez, cor aparente e verdadeira, demanda química de oxigênio (DQO) e lignina.

PALAVRAS-CHAVE: Microfiltração, Coagulação, Floculação, Polímero Aniônico, Indústria de Papel e Celulose.

INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose têm grande importância no cenário econômico e comercial mundial, constituindo um dos segmentos industriais mais competitivos, cujo mercado globalizado encontra-se em crescente ascensão. No entanto, representam também uma expressiva fonte poluidora do meio ambiente, pela elevada quantidade de compostos presentes em seus efluentes líquidos, sólidos e gasosos, com destaque para os despejos líquidos, devido ao considerável volume gerado por tonelada de papel produzido.

A poluição nos corpos hídricos, veiculada por meio do despejo desses efluentes, é causada principalmente pelo material em suspensão (turbidez) e pelas substâncias orgânicas dissolvidas (que, entre outros aspectos, proporcionam elevada coloração), presença de compostos clorados derivados da lignina e compostos orgânicos biorrefratários, ou seja, de difícil degradação pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento de efluentes (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; TAMBOSI, 2005; CATALKAYA e KARGI, 2007).

As características do efluente dependem do processo empregado na produção da celulose e do papel e das peculiaridades de cada unidade industrial. A DQO, por exemplo, pode variar de 1000 até 13000mg.L⁻¹, dependendo do tipo de polpação empregada na produção de celulose (WONG *et al.*, 2006).

A maioria das indústrias de papel e celulose tem adotado processos biológicos de tratamento como lodos ativados, lagoas aeradas e processos anaeróbios, que são alternativas eficientes na redução de compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos, entretanto, ineficazes na remoção de matéria orgânica recalcitrante, cor residual, dentre outros poluentes específicos desse tipo de atividade industrial (MEDEIROS, PIRES e MOHSENI, 2008).

Nesta pesquisa, cujo efluente era proveniente de sistema de lodos ativados, a alternativa proposta foi o emprego conjunto dos processos de coagulação, floculação e sedimentação, visando à melhoria geral da qualidade do efluente e como pré-tratamento a uma unidade de membrana de microfiltração visando à melhoria geral da qualidade do efluente para lançamento em corpo receptor e respectivo atendimento a padrões ambientais cada vez mais restritivos.

As membranas de micro e ultrafiltração constituem atualmente tecnologias largamente utilizadas nas grandes indústrias de papel e celulose devido à alta capacidade de retenção de poluentes aliado ao baixo requisito de área e facilidade de automação e operação.

Segundo Judd (2006) as membranas são barreiras físicas seletivas capazes de conter partículas que sejam maiores que os seus poros durante a passagem de uma solução, não ocorrendo alterações químicas ou biológicas de componentes durante o processo de filtração.

Entretanto, durante a filtração pode ocorrer a deposição de material sobre a superfície da membrana e/ou na sua matriz. Essa deposição de material causa decaimento no fluxo de operação e é chamado de *fouling* ou colmatagem da membrana. Koros *et al.* (1996) definiram *fouling* como resultado do decréscimo no desempenho da membrana devido à deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas sobre sua superfície externa e em seus poros.

A grande quantidade de fibras nos efluentes de indústrias de papel e celulose pode causar sérios problemas para a separação das fases sólida e líquida. Assim, a coagulação química seguida de sedimentação é uma alternativa utilizada para remoção de sólidos dessas águas, especialmente aqueles formados por materiais coloidais (AHMAD, *et al.* 2007).

Essa pesquisa teve como objetivos:

- avaliar o emprego da coagulação/floculação/sedimentação como pré-tratamento do efluente submetido a um sistema de tratamento em membranas de microfiltração.
- avaliar a microfiltração como pós-tratamento do efluente de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado nessa pesquisa foi obtido de uma indústria de celulose e papel. A referida estação conta com calha parshall, grade, caixa de areia, decantador primário, tanque de equalização, torre de resfriamento, reator biológico aerado de crescimento aderido (MBBR), tanque de aeração, decantador secundário e unidade de ultrafiltração, sendo que o efluente foi coletado na saída do decantador secundário, penúltima etapa do fluxograma da ETE da indústria, constituindo esse o efluente bruto da presente pesquisa.

No laboratório o efluente foi caracterizado. Foram determinados os parâmetros pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), lignina, oxigênio dissolvido e alcalinidade. As análises físico-químicas foram realizadas em conformidade com o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1999).

Após a caracterização o efluente foi submetido a coagulação/floculação/sedimentação em aparelho do tipo “jar-test”. O coagulante utilizado foi o cloreto de polialumínio (PAC - $\text{Aln}(\text{OH})_m(\text{Cl}_3)_{n-m}$) e como auxiliar de floculação foi utilizado o polímero PRAESTOL 2540. A dosagem de PAC utilizada foi de 250mg/L combinada com 1mg/L de polímero. Estas dosagens foram obtidas em ensaios preliminares apresentados por Kuritza (2012).

O tempo de mistura rápida foi 1 minuto com gradiente de $500s^{-1}$ enquanto na mistura lenta, o gradiente de agitação foi de $80s^{-1}$ por 10 minutos. O polímero era adicionado no início dessa etapa. A velocidade de sedimentação empregada foi $1,3cm/min$ o que implicou em tempo de sedimentação de 6 minutos. Foram realizados ensaios no *jar-test* até que fossem coletados aproximadamente 12 litros de efluente tratado para ser filtrado na unidade de microfiltração. Foi coletado um litro de sobrenadante de cada jarro. Antes de passar pela unidade piloto de microfiltração esse efluente foi analisado em termos de temperatura, pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, DQO, oxigênio dissolvido, condutividade, alcalinidade, sólidos totais, sólidos suspensos totais, DBO e lignina. Isso permitiu avaliar as remoções desses parâmetros apenas pela coagulação/floculação/sedimentação.

A segunda fase do estudo foi feita numa unidade piloto de microfiltração tangencial. Foram realizadas três bateladas de ensaio de microfiltração sendo uma com água destilada, uma com efluente previamente tratado por coagulação/floculação/sedimentação e outra com o efluente sem pré-tratamento, ou seja, aquele coletado na saída do decantador secundário da ETE da indústria estudada.

Tanto o efluente sem pré-tratamento quanto o previamente tratado e a água destilada foram filtrados por três horas na unidade piloto de microfiltração. O permeado foi coletado a cada meia hora e seu volume medido para estimar o fluxo do permeado. As amostras de permeado coletadas a cada meia hora foram analisadas em termos de temperatura, pH, turbidez, cor aparente, cor verdadeira, DQO, oxigênio dissolvido, condutividade e alcalinidade. Após as três horas, as amostras de permeado foram misturadas para compor uma amostra composta a qual foi avaliada em termos de sólidos totais, DBO e lignina. Isso permitiu avaliar as remoções desses parâmetros pela microfiltração.

Antes de cada ensaio de filtração a membrana era submetida à limpeza química durante período de uma hora, recirculando no sistema uma solução de hidróxido de sódio 5% aquecida a $60^{\circ}C$.

A unidade piloto de microfiltração utilizada possui um módulo de membrana de microfiltração de cerâmica com diâmetro médio de poro de $0,2\ \mu m$ e área efetiva de filtração de $0,00475m^2$. As condições operacionais empregadas foram: pressão aplicada na membrana de 0,25 MPa; pressão de retrolavagem de 0,3 MPa; intervalo de retrolavagem de 10 minutos, velocidade tangencial de $3,9\ m/s$, vazão da bomba de alimentação de $6,6L/min$, temperatura média de operação de $30^{\circ}C$, volume de efluente de cada ensaio de 12 litros, período de operação de 03 horas e coleta de permeado a cada 30 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efluente utilizado na pesquisa foi caracterizado previamente ao tratamento. Os resultados dessa caracterização são apresentados na tabela 3.1

Tabela 3.1: Caracterização do efluente utilizado na pesquisa

Parâmetro	Resultado	Parâmetro	Resultado
Turbidez (uT)	94,5	SST (mg/L)	52
Cor aparente (uC)	1865	pH	7,5
Cor verdadeira (uC)	1190	Temperatura ($^{\circ}C$)	20
DQO (mg/L)	320	Lignina (mgFenol/L)	58,8
DBO (mg/L)	6	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	6,67
ST (mg/L)	1354	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	90

Parte do efluente coletado na ETE da indústria estudada recebeu tratamento por coagulação/floculação/sedimentação. Os residuais de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, DQO e lignina, obtidos após esse tratamento são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Resultados das análises realizadas no efluente coletado após tratamento por coagulação/floculação/sedimentação

Turbidez (uT)	Cor Aparente (uC)	Cor verdadeira (uC)	DQO (mg/L)	Lignina (mgFenol/L)	pH
1,9	92	79	78	21,9	6,8
DBO (mg/L)	ST (mg/L)	SST (mg/L)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Alcalinidade (mgCaCO_3/L)	OD
4,2	1242	1	1917	55,2	9,79

Comparando os valores iniciais apresentados na tabela 3.1 com os residuais apresentados na tabela 3.2 observa-se que o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação proporcionou remoção de 98% de turbidez, 95% de cor aparente, 93% de cor verdadeira, 75% de DQO e 63% de lignina. Esses resultados mostram que o tratamento empregado apresentou bons resultados de remoção de todos os parâmetros analisados.

Esse efluente foi filtrado na unidade piloto de microfiltração bem como o efluente bruto, coletado junto a ETE e água destilada. Para cada batelada de ensaio na unidade piloto, foi medido o volume de permeado coletado no intervalo de 30 minutos. A partir desse volume e conhecida a área da membrana ($0,00475\text{m}^2$), foi possível calcular o fluxo de permeado em litros por hora para cada metro quadrado de membrana. Os resultados de fluxo de permeado obtidos durante a operação com água destilada servem como parâmetro de comparação já que não há colmatação dos poros da membrana durante a filtração de água destilada. Sendo assim, esse é o fluxo máximo obtido na unidade.

A partir do cálculo do fluxo de permeado de cada batelada foi possível comparar se houve diminuição desse fluxo durante a filtração do efluente com e sem pré-tratamento. Essa comparação entre os fluxos está demonstrada na figura 3.1.

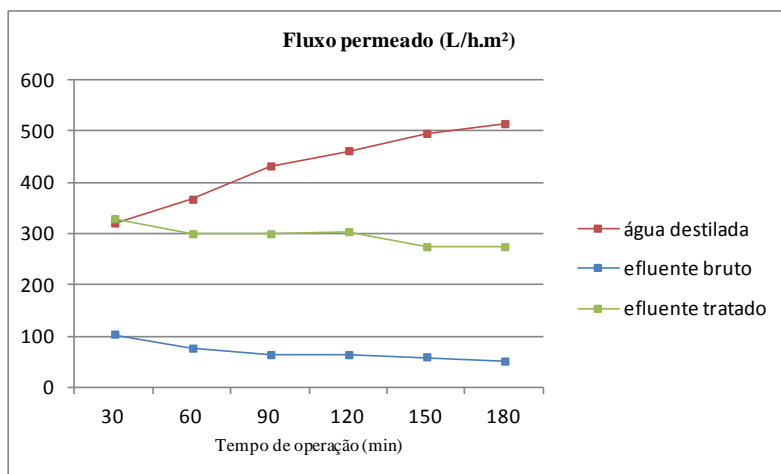


Figura 5.58: Fluxo do permeado durante a operação na unidade piloto de microfiltração tangencial

Observou-se que ao longo dos 180 minutos o fluxo da água destilada aumentou. Isso ocorre devido ao aumento da temperatura ao longo da operação, que diminui a viscosidade da água e facilita a passagem da mesma através dos poros da membrana. Para as demais operações, para os dois efluentes filtrados, com e sem pré-tratamento, esse fluxo diminuiu ao longo do tempo devido ao entupimento de parte dos poros, causado pela deposição de material sobre e entre os poros da membrana. Nota-se, no entanto, que o fluxo do efluente que foi previamente tratado foi maior que o fluxo do efluente sem pré-tratamento. Ao final da operação, o fluxo do efluente que passou pelo pré-tratamento foi igual a $275,78\text{L}/\text{h.m}^2$ enquanto que o fluxo do efluente bruto foi igual a $50,53\text{L}/\text{h.m}^2$.

Almeida (2002) avaliou o fluxo durante a operação de uma unidade de ultrafiltração com o efluente de indústria de papel e celulose e também com água limpa e comparou os resultados, observando queda do fluxo ao longo da operação com o efluente.

Khayet et al (2011) indicam o processo de coagulação/floculação/sedimentação como pré-tratamento da microfiltração para diminuir a colmatção do leito filtrante e aumentar a vida útil da membrana.

Wang et al (2011) assinalam forte tendência do uso de microfiltração no tratamento de água de abastecimento e águas residuárias domésticas e industriais em todo o mundo. Os autores apontam a colmatção da membrana como principal problema associado a essa tecnologia e estudaram o efeito do pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação como alternativa para minimizar esse problema.

Durante toda a operação, além de medir o volume de permeado para calcular o fluxo, eram feitas análises de turbidez, cor aparente, cor verdadeira e DQO, para verificar se haveria remoção desses parâmetros pela microfiltração, além das demais análises propostas na metodologia. Já na amostra composta, foram feitas análises de sólidos totais, DBO e lignina. Os resultados das análises realizadas nas amostras de permeado coletadas a cada 30 minutos de operação e na amostra composta, são apresentados na figura 3.2.

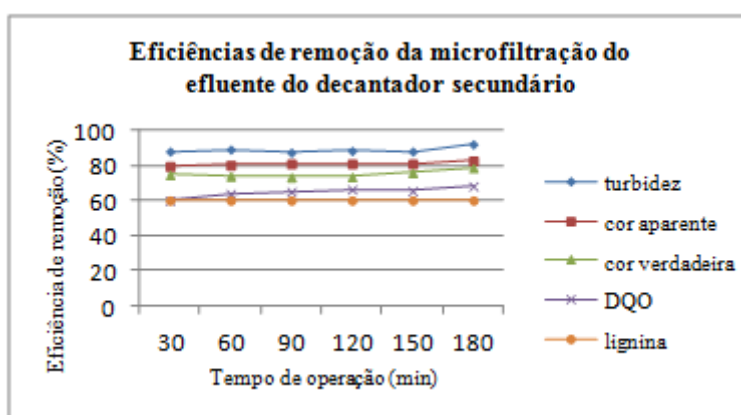


Figura 3.2: Resultados das remoções de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, DQO, ST, DBO e lignina, obtidas na microfiltração do efluente bruto.

A microfiltração levou a bons resultados de remoção dos parâmetros analisados. Houve remoção de praticamente 90% de turbidez, 80% de cor aparente, 75% de cor verdadeira, 65% de DQO, 60% de lignina e 40% de sólidos totais. No entanto, o fluxo dessa operação foi baixo quando comparado ao fluxo da operação com efluente pré-tratado por coagulação/floculação/sedimentação. Isso significa que houve entupimento dos poros durante a filtração desse efluente, provavelmente por materiais coloidais.

Todo esse roteiro de análises foi realizado para as amostras de permeado e para a amostra composta, coletadas durante a operação da microfiltração do efluente tratado previamente por coagulação/floculação/sedimentação. Os resultados de remoção de turbidez, cor aparente e verdadeira e DQO e das demais análises realizadas nas amostras de permeado coletadas a cada 30 minutos de operação e na amostra composta, são apresentados na figura 3.3.

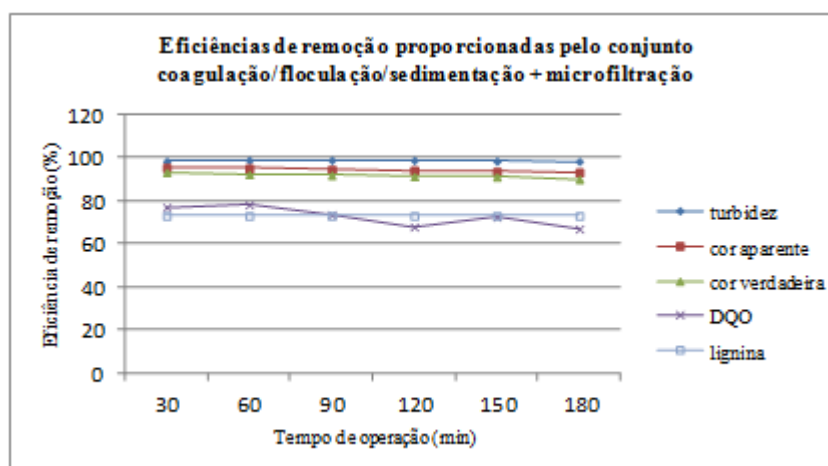


Figura 3.3: Resultados das remoções de turbidez, cor aparente, cor verdadeira, DQO, ST, DBO e lignina, obtidas pelo conjunto coagulação/floculação/sedimentação conjugado à microfiltração.

A microfiltração do efluente tratado previamente por coagulação/floculação/sedimentação permitiu reduzir ainda mais a turbidez, já que houve remoção de até 42% desse parâmetro além dos 98% que já havia sido obtido somente com o pré-tratamento.

Já a remoção de cor e DQO não foram tão eficientes quanto a remoção de turbidez, mostrando que a membrana de microfiltração apresentou maior facilidade em remover material particulado, de maior dimensão, do que material dissolvido, responsável por conferir cor. A remoção de cor poderia ser melhorada com aplicação de processos oxidativos avançados. Destaca-se que o fluxo da operação desse efluente tratado previamente foi muito maior que o fluxo do efluente sem pré-tratamento. Isso mostrou que, nesse caso, o entupimento dos poros foi menor, ou seja, houve menor colmatação do leito filtrante.

Contudo, mesmo com esse leve aumento de cor e DQO no efluente filtrado, o conjunto coagulação/floculação/sedimentação ainda apresentou remoções elevadas dos parâmetros analisados.

CONCLUSÕES

Com a realização desta pesquisa foi possível concluir sobre o ótimo potencial de aplicação do conjunto coagulação-floculação-sedimentação no pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose, dada as eficiências médias globais obtidas de remoção de cor, turbidez, DQO e lignina.

Também como alternativa de pré-tratamento à unidade de microfiltração a opção pelo conjunto coagulação-floculação-sedimentação foi eficiente, pois aumentou o fluxo de filtração na unidade de microfiltração, na medida em que reduziu a ocorrência de colmatação.

A unidade piloto de microfiltração tangencial melhorou a qualidade final do efluente da indústria de papel e celulose empregada. Houve remoção de 90% de turbidez, 80% de cor aparente, 75% de cor verdadeira, 65% de DQO, 60% de lignina e 40% de sólidos totais. No entanto, o fluxo de filtração dessa operação foi baixo.

A aplicação de pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação aumentou o fluxo de filtração na unidade piloto de microfiltração. O fluxo da filtração do efluente previamente tratado foi 275,78L/h.m² enquanto o fluxo da filtração do efluente que não recebeu pré-tratamento foi de 50,53L/h.m². Isso mostrou que o pré-tratamento por coagulação/floculação/sedimentação é eficiente na diminuição da colmatação da membrana ao longo da operação, permitindo um bom fluxo de operação.

A microfiltração do efluente previamente tratado proporcionou ainda remoção de até 40% da turbidez remanescente, que já apresentava um valor bastante reduzido devido ao pré-tratamento empregado.

O conjunto coagulação/floculação/sedimentação conjugado à microfiltração proporcionou ótimos resultados para remoção de turbidez, cor, DQO e lignina. Ao longo da operação, o residual de turbidez chegou a valores próximos de 1uT, a cor aparente remanescente foi próxima de 100uC e o residual de DQO chegou a 70mg/L, sendo que isso representou remoção de 78% em relação a amostra bruta, coletada na ETE da indústria.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro para participação a este evento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L.; WONG, S.S.; TENG, T.T.; ZUHAIRI, A. Optimization of coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, p. 162-168, 2007.
2. ALMEIDA, K. M. *Tratamento do efluente alcalino no branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
3. APHA. *American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ed. Washington: American Public Health Association, 1999.
4. CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 244-253, 2007.
5. JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. Editora Elsevier. 2006.
6. KHAYET, M.; ZAHIRIM, A. Y.; HILAL, N. Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 77-83, 2011.
7. KOROS, W. J.; MA, Y. H.; SHIMIDZU, T. Terminology of membranes and membrane process; IUPAC recommendation, *Journal of membrane science*, v. 120, p. 149-159, 1996.
8. KURITZA, J. C. *Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose*. Dissertação (mestrado em ciências florestais). Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2012.
9. MEDEIROS, D. R.; PIRES, E. C.; MOHSENI, M. Ozonização do efluente de extração alcalina e seu impacto sobre a biodegradabilidade e distribuição do peso molecular dos compostos orgânicos, *Revista O Papel*, 2008.
10. POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of Total Environmental*, n. 333, p. 37-58, 2004.
11. TAMBOSI, J. L. *Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
12. WANG, S.; LIU, C.; LI, Q. Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms. *Water Research*, v. 45, p. 357-365, 2011.
13. WONG, S.S; TENG, T.T; AHMAD, A.L.; ZUHAIRI, A.; NAJAFPOUR, G. Treatment of paper and pulp mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 278-378, 2006.