

II-113 - BIORREATOR COM MEMBRANAS COM CARVÃO ATIVADO EM PÓ PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA

Míriam Cristina Santos Amaral⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Mestre e Doutora em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

Gabriel Esteves Motta

Técnico em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG). Graduando em Engenharia de Minas pela UFMG.

Liséte Celina Lange

Química, Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres – Inglaterra, Prof^ª. Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Cristiano Piaseck Borges

Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Prof. Associado do Programa de Engenharia Química (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Bloco 2, sala 4544 - Pampulha - Belo Horizonte - MG - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-1714 - e-mail: miriam@desa.ufmg.br

RESUMO

O biorreator com membrana (BRM) consiste da associação de processo biológico com processos de separação por membranas. A utilização de membranas permite aumentar a concentração de microrganismos no biorreator e assim melhorar a qualidade do efluente. O maior problema dos BRM é a incrustação das membranas. A adição de carvão ativado em pó ao lodo do BRM minimiza a incrustação por reduzir a concentração de SMP e EPS do meio, reduzir a compressibilidade dos flocos de lodo, aumentar a porosidade da torta. Desta forma o objetivo deste artigo é avaliar o uso de BRM com carvão ativado em pó para tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica. O BRM apresentou elevada eficiência de remoção de matéria orgânica correspondendo a uma remoção de DQO de 82% e 88% durante operação do BRM sem e com adição de CAP respectivamente. Ao adicionar o CAP, o fluxo crítico aumentou de tal forma que o fluxo operacional empregado era inferior ao fluxo crítico resultando em uma operação com pressão aplicada estacionária.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de branqueamento de polpa celulósica, membrana, biorreator com membrana, incrustação.

INTRODUÇÃO

A planta de branqueamento é responsável pela maior carga de efluente na indústria de polpa celulósica, contribuindo com 85% da cor total e 50% da DBO. Os tipos de tratamento mais utilizados pelas indústrias de celulose são os sistemas biológicos, os quais apresentam baixa eficiência da remoção da carga orgânica. Os sistemas de tratamento de indústrias de celulose, geralmente lagoas aeradas ou lodos ativados, conseguem redução média de 90 a 95 % para DBO, mas de apenas 40 a 60 % para DQO (BRYANT et al., 1992).

O biorreator com membrana (BRM) conjuga processo biológico com processos de separação por membranas. A utilização de membranas permite aumentar a concentração de microrganismos no biorreator e melhorar a qualidade do efluente. Dentre as vantagens do BRM destacam-se: sistemas compactos; modulares; elevada idade do lodo; remoção total de sólidos suspensos; elevada qualidade do efluente; maior eficiência na remoção de micropoluentes, poluentes orgânicos persistentes e poluentes lentamente biodegradáveis; ausência de etapa de oxidação; e baixa sensibilidade a variação de carga.

O maior problema dos BRM é a queda no fluxo permeado com o tempo, que é influenciado por uma série de fatores relacionados à alimentação, a membrana e as condições de operação, e é determinado pela tendência da membrana ser incrustada pelos constituintes do líquido que se acumulam nas estruturas internas e externas da membrana. Este aumento da resistência à filtração leva a um aumento na demanda de energia, na frequência de limpezas e conseqüentemente aumento do custo operacional.

Uma das técnicas usadas para minimizar a incrustação consiste na adição de carvão ativado. Por apresentar uma boa capacidade de adsorção, o carvão ativado adsorve as substâncias orgânicas dissolvidas, produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que são importantes contribuintes para a incrustação (LI et al., 2005). O CAP também reduz a compressibilidade dos flocos de lodo, aumenta a porosidade da torta, e conseqüentemente minimizando a incrustação da membrana em BRM.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o uso de BRM com carvão ativado em pó para tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica.

METODOLOGIA

EFLUENTE DE INDÚSTRIA DO BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA

Os efluentes do branqueamento utilizado para a realização dos experimentos proveio de uma indústria de celulose branqueada de eucalipto (fibra curta) localizada no Brasil. O processo de produção de polpa celulósica é o Kraft. O efluente foi coletado no segundo estágio do branqueamento (Extração alcalina com peróxido de hidrogênio). O efluente de branqueamento alcalino foi previamente microfiltrado (membranas com tamanho médio de poros de 0,5 µm) para remoção de fibras de celulose.

UNIDADE DO BRM COM CAP

Na Figura 1 é apresentado um esquema do sistema de BRM. O volume do tanque biológico foi de 6 L. O sistema possuía quatro correntes de processo: linha de alimentação do BRM, contendo efluente a ser tratado; linha de ar comprimido para aeração do bioreator; linha de efluente biologicamente degradado e microfiltrado; linha de vácuo; linha de permeado para retrolavagem. Foi empregada membrana de fibra oca de poli(imida) com camada seletiva externa fornecida pela PAM Membranas Seletivas S.A. Na Tabela 1 são apresentadas as características dos módulos de membrana. O módulo possui uma de suas extremidades fechada enquanto a outra é aberta para permitir o escoamento do permeado que é realizado por dentro das fibras.

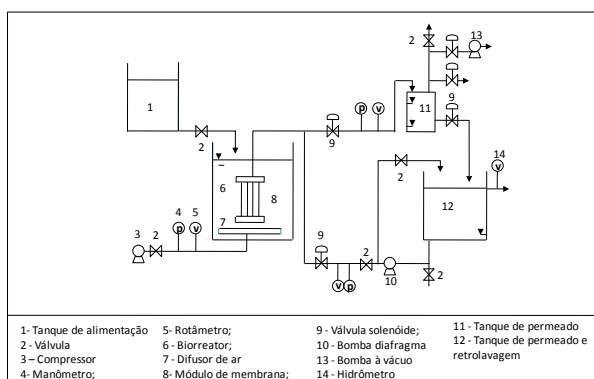


Figura 1 - Esquema do sistema de BRM

Tabela 1 - Principais características dos módulos de membrana

Características	Descrição
Material	Poli(imida)
Diâmetro da fibra (mm)	0,8-0,9
Tamanho máximo dos poros (µm)	0,5
Diâmetro do módulo (cm)	3,2
Diâmetro interno do tubo (cm)	2,7
Comprimento do módulo (cm)	30
Comprimento útil do módulo (cm)	20
Área efetiva de filtração (m²)	0,027
Densidade de empacotamento (m²/m³)	400

ACLIMATAÇÃO DA BIOMASSA

A aclimação foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, 5 L de lodo e 5 L de efluente com diluição de 50% foram transferidos para o tanque biológico. O pH foi ajustado entre 7-7,5. A operação foi realizada em batelada com 24 horas de aeração e 3 horas de sedimentação. Este procedimento foi repetido diariamente com redução da diluição de efluente até a adição de efluente bruto. Na segunda etapa a membrana foi inserida dentro do reator e a operação de microfiltração foi iniciada. O TRH foi sendo reduzido progressivamente de 24 h para 9,5 h. A operação de aclimação foi realizada até a remoção de DQO constante e superior a 70%.

OPERAÇÃO DO BRM

O BRM foi alimentado com o efluente de braqueamento microfiltrado. O pH da suspensão biológica no BRM foi mantido entre 7 – 7,5, o tempo de residência hidráulica de 9,5 h e retrolavagem a cada 15 minutos com duração de 15 segundos. A vazão de ar empregada para aeração do BRM foi de 0,5 Nm³/h de forma contínua. Inicialmente 60 g de carvão em pó (marca Ecibra) foram adicionadas ao tanque biológico do BRM, de tal forma que a concentração de carvão no líquido reacional fosse de 10 g/L. A concentração de carvão foi mantida constante através da reposição do carvão retirado nas alíquotas coletadas para análise. Para o monitoramento da operação do BRM a pressão era registrada e alíquotas do efluente de branqueamento (alimentação), e permeado do BRM eram coletadas diariamente e caracterizados em relação à DQO e cor e alíquotas do lodo para análise de filtrabilidade e sólidos (APHA, 2005). Para limpeza química da membrana, o módulo era imerso no banho de ultrassom com solução de hipoclorito de sódio 2%. O tempo de limpeza empregado foi de 20 minutos.

INVESTIGAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO

Para a investigação da incrustação foram avaliadas a evolução da permeabilidade, da resistência da membrana empregando o método de resistências em série proposto por Choo & Lee (1998), do fluxo crítico empregando o método flux-step (BACCHIN et al., 2006) e da produção de SMP e EPS. As amostras de SMP e EPS foram caracterizadas quanto a concentração de proteínas (Lowry et al., 1951) e carboidratos (Dubois et al., 1956.)

RESULTADOS

ACLIMATAÇÃO DO LODO

Na Figura 2 são apresentados os valores de remoção de DQO e concentração de SSV no líquido do BRM durante a partida.

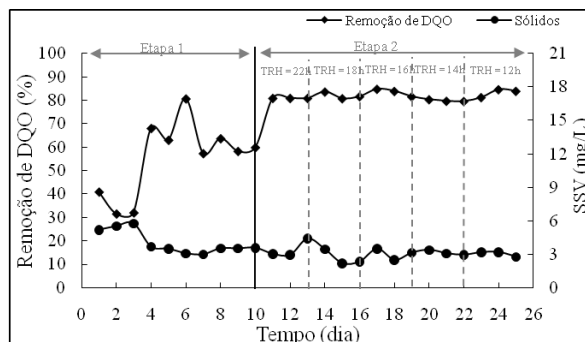


Figura 2 - Remoção de DQO e concentração de SSV durante a partida

Observa-se que a aclimação do lodo ao efluente foi rápida. Após 4 dias de aclimação a percentagem de DQO removida aumentou de aproximadamente 32% para 65%. A concentração de sólidos reduziu e se estabilizou em 3 g/L mesmo com o aumento da carga de matéria orgânica. Isto provavelmente ocorreu devido ao decaimento do lodo promovido pela toxicidade do efluente. Entretanto, observa-se que a biomassa remanescente apresenta boa atividade, uma vez que a remoção de DQO após estabilização da concentração de SSV é significativa. Após a inserção da membrana, observa-se remoção de DQO estável com valor médio de 82%. Após aclimação da biomassa, iniciou-se a operação do BRM.

OPERAÇÃO DO BRM

Na Figura 3 são apresentados os valores de DQO do efluente bruto, do permeado da microfiltração e do permeado do BRM durante a operação com e sem adição de carvão ativado em pó. Observa-se que a variação da concentração de DQO do efluente bruto se deve principalmente a presença de fibras de celulose que são eficientemente retidas pela microfiltração. Observa-se que a adição de CAP ao BRM reduziu a concentração média de DQO no permeado de 215 mg/L para 135 mg/L. O BRM apresentou eficiência média de remoção de DQO de 82% e 88% durante operação do BRM sem e com adição de CAP respectivamente.

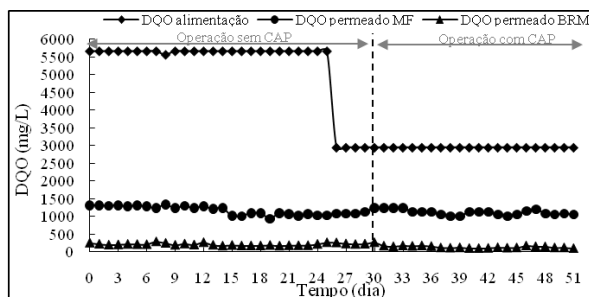


Figura 3 – Remoção de DQO no sistema MF/BRM e MF/BR com adição de CAP

Os resultados de remoção de DQO no BRM com adição de CAP sugerem a auto-regeneração do carvão dentro do BRM, uma vez que mesmo com pequena reposição de carvão a eficiência de remoção do BRM com CAP não sofreu alterações significativas. Provavelmente as substâncias que atribuem cor não são inertes, apenas apresentam cinética de degradação desfavorável, demandando um maior tempo para serem degradadas. Desta forma, a adsorção dessas substâncias no CAP permite um maior TRH destas substâncias dentro do BRM, sem alterar o TRH global do sistema, mantendo o mesmo nível de produção com uma melhor qualidade de permeado.

Na Figura 4 são apresentados os valores de cor pré e pós-tratamento no sistema MF/BRM com e sem adição de CAP. Observa-se que após a adição de CAP a cor do permeado reduziu de média de 73 mg de Pt-Co/L para média de 12 mg de Pt-Co/L.

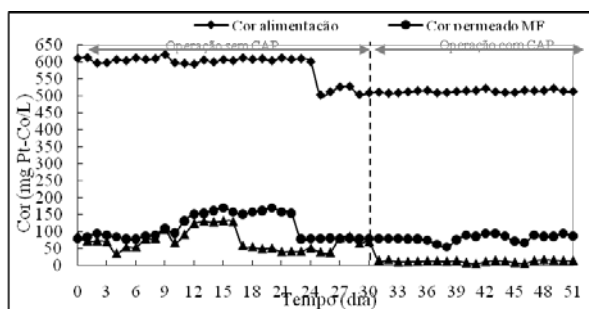


Figura 4 - Perfil de cor do efluente durante operação com e sem adição de CAP

Na Figura 5 são apresentados os valores de pressão aplicada, fluxo operacional e crítico empregados durante a operação do BRM com e sem adição de carvão.

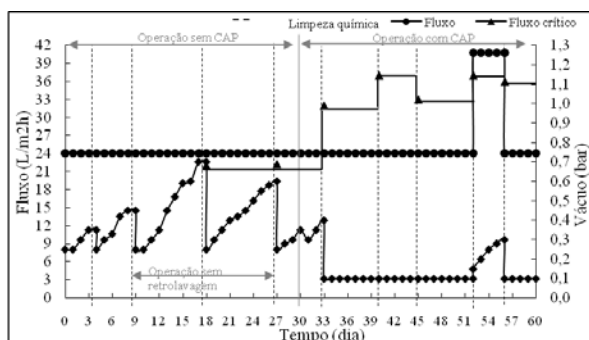


Figura 5 - Monitoramento da pressão aplicada e vazão de operação

As linhas pontilhadas apresentadas no gráfico sinalizam limpezas químicas que foram realizadas. A limpeza química era realizada ex-situ empregando solução de hipoclorito a 2% em um banho de ultrassom por 20 minutos. O uso do ultrassom objetivou reduzir o tempo de limpeza uma vez que após a limpeza, no mesmo dia, eram realizados testes de resistência e fluxo crítico.

Observa-se a adição de CAP ao BRM resultou na redução da pressão aplicada e manutenção da operação em regime estacionário. Isto ocorreu provavelmente devido ao aumento do fluxo crítico após adição do CAP.

Quando o fluxo operacional empregado era maior do que o fluxo crítico a pressão aplicada aumentava com o tempo de operação e retornava ao valor inicial somente após limpeza química. O aumento do fluxo crítico após adição de CAP ao BRM pode ser atribuído a fatores físico-químicos e/ou físicos. Os primeiros se devem a adsorção de SMP e EPS no CAP reduzindo desta forma a concentração dos mesmos no meio, e consequentemente reduzindo a incrustação destes na membrana, e os outros se devem ao efeito físico abrasivo do carvão que auxilia na remoção da torta depositada na superfície da membrana.

Para comprovar que a pressão aplicada em regime estacionário era resultado de uma operação com fluxo menor que o fluxo crítico, o fluxo operacional foi aumentado de tal forma que fosse superior ao fluxo crítico do 52º ao 56º dia de operação do BRM. Observa-se que neste período a pressão aplicada aumentou progressivamente para manter o fluxo operacional constante. Depois da limpeza, a pressão aplicada reduziu-se ao valor inicial evidenciando a não ocorrência de incrustação irreversível. Retornando ao o fluxo operacional a um valor inferior ao fluxo crítico, observa-se que novamente a pressão aplicada opera em regime estacionário.

O aumento do fluxo crítico após adição de CAP ao BRM pode ser atribuído a fatores físico-químicos e/ou físicos. Os primeiros se devem a adsorção de SMP e EPS no CAP reduzindo desta forma a concentração dos mesmos no meio, e consequentemente reduzindo a incrustação destes na membrana. Entretanto também pode estar associado ao efeito físico abrasivo do carvão que auxilia na remoção da torta depositada na superfície da membrana.

INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DA INCRUSTAÇÃO

Na Figura 6 é apresentada a comparação entre o perfil da resistência operacional e do somatório das resistências obtidas através do teste de resistências do BRM relacionadas com os valores de fluxo crítico e fluxo operacional empregado.

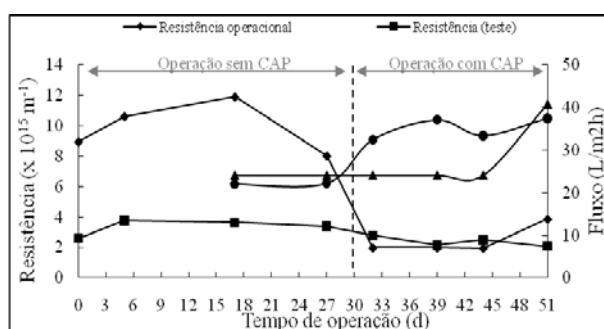


Figura 6 – Comparação dos valores de resistência obtida pelo teste proposto por CHOO e FANE (2002) e a resistência operacional relacionadas aos valores de fluxo crítico e operacional

Observa-se que a resistência operacional diminuiu com a adição do CAP ao BRM. Comparando a tendência do perfil da resistência operacional e da resistência obtida pelo teste é evidente que durante a operação com fluxo operacional inferior ao fluxo crítico, a resistência operacional foi inferior à resistência obtida pelo teste, sugerindo novamente a importância da operação do BRM com fluxo operacional inferior ao fluxo crítico para a sustentabilidade do mesmo.

Na Figura 7 são apresentados os perfis de concentração de SMP e EPS no líquido do BRM e no material depositado na superfície da membrana em termos de proteínas antes e após adição de CAP ao BRM. Observa-se a significativa redução da concentração de SMP e EPS solúvel no líquido do BRM. Comparando os perfis de concentração de SMP e EPS no líquido do BRM com a massa de SMP e EPS depositada na superfície da membrana é evidente que estas substâncias provavelmente foram adsorvidas no CAP uma vez que também foi observada a redução da massa depositada das mesmas na superfície da membrana. Associando estes resultados à operação em regime estacionário durante a operação do BRM com CAP apresentado na Figura 5, pode ser inferida a influência da concentração de proteína no processo de incrustação de membranas.

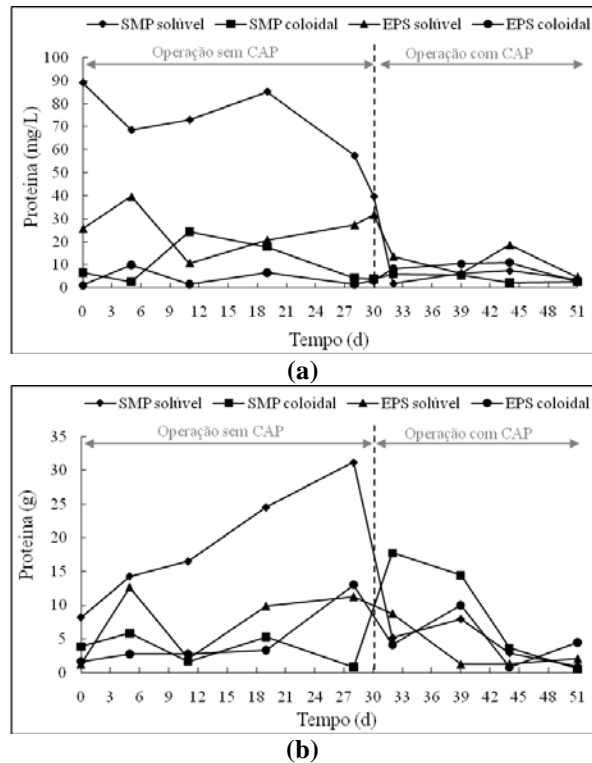


Figura 7 – Concentração de SMP e EPS no (a) líquido do BRM e (b) material depositado na superfície da membrana em termos de proteína

Na Figura 8 são apresentados os perfis de concentração de SMP e EPS no líquido do BRM e no material depositado na superfície da membrana em termos de carboidrato antes e após adição de CAP ao BRM.

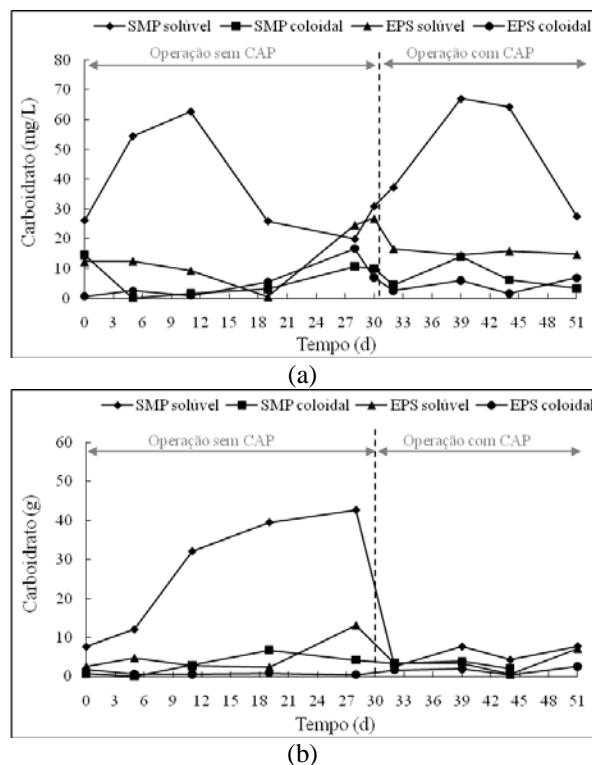


Figura 8 – Concentração de SMP e EPS no (a) líquido do BRM e (b) material depositado na superfície da membrana em termos de carboidrato

Observa-se o aumento da concentração de SMP solúvel em termos de carboidrato no líquido do BRM o qual não foi adsorvido pelo CAP. Já em relação à concentração de EPS solúvel foi reduzida e permaneceu estável durante operação do BRM. Observa-se também que mesmo com o aumento da concentração de SMP solúvel no líquido do BRM não houve acúmulo do mesmo na superfície da membrana. A adição de CAP não alterou a concentração de SMP e EPS coloidal, o que já era esperado uma vez que a adsorção destes no carvão é desfavorecida.

Na Figura 9 é apresentada uma comparação entre os valores de remoção biológica e remoção do BRM das frações de massa molar < 10 kDa, $10 < x < 100$ kDa e $x > 100$ kDa.

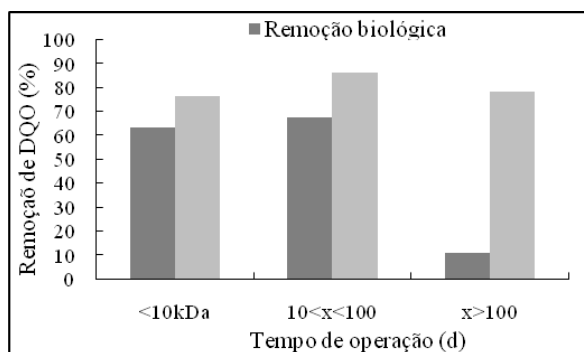


Figura 9 – Comparação entre a eficiência de remoção de DQO via degradação biológica e via BRM das diferentes frações de massa molar.

Observa-se novamente que tratamento biológico dos efluentes do branqueamento remove uma grande parte da dos compostos de baixa massa molar, mas não são efetivos na remoção de compostos de alta massa molar (> 100 kDa). A adição de CAP não contribuiu para remoção desta fração uma vez que a adsorção da mesma no carvão é desfavorável. Sendo assim, a maior parte dos compostos de alta massa molar permanece inalterada reforçando a importância da membrana na remoção desta fração, uma vez que os resultados mostram que esta fração não é completamente inerte a degradação biológica, apenas apresentam cinética de degradação desfavorável. A degradação desta fração em um TRH maior pode ser inferida uma vez que não houve acúmulo da mesma durante a operação do BRM. Na Tabela 2 é apresentada a caracterização físico-química da alimentação, permeado e retido.

Tabela 2- Caracterização físico-química da alimentação, permeado e retido

Parâmetros	Unid.	Efluente	Permeado MF	Permeado BRM
DQO solúvel	mg/L	1385	1088	128
Cor real	uH	82	78	10
pH	-	9,7	7,0	7,3
Cloretos	mg/L	478	489	460
Nitrogênio total	mg/L	3,5	3,7	1,2
Fósforo	mg/L	0,6	5,7	7,7
Sólidos totais	mg/L	24480	3638	3194
Sólidos totais fixos	mg/L	3792	2848	2902
Sólidos totais voláteis	mg/L	20688	790	292
Mg	mg/L	9,4	9,20	5,4
Na	mg/L	5013	5010	5155
K	mg/L	197	196	228
Ca	mg/L	64	60	37
Fe	mg/L	0,78	0,75	0,10
Mn	mg/L	0,63	0,67	0,08

O permeado apresenta baixa concentração de sólidos podendo ser encaminhado para a unidade de BRM para remoção de matéria orgânica. Observa-se que o sistema MF/BRM atua principalmente na remoção de matéria orgânica, cor e sólidos. Em relação aos elementos não processáveis, observa-se que não houve alterações significativas na concentração dos íons Na e K durante o tratamento no sistema de BRM. Entretanto observa-se a remoção de íons Ca, Mg, Mn e Fe. Esta remoção se deve provavelmente a retenção destes íons pelos SMP e EPS os quais apresentam efeito quelante, e apresenta efeito positivo na minimização da incrustação de

membranas. Arabi e Nakhla (2009) ressaltam a contribuição de cátions na minimização da incrustação. De acordo com os autores estes cátions se ligam as SMP e EPS, as quais são negativamente carregadas promovendo a biofloculação do lodo e reduzindo a incrustação da membrana. Os autores observaram também que quanto maior a concentração destes íons maior formação de SMP e EPS de massa molar maior que 100 kDa as quais possibilitam a formação de flocos maiores e mais permeáveis.

CONCLUSÕES

O emprego do sistema de BRM apresentou-se como uma excelente alternativa para tratamento de efluente de branqueamento de celulose. O BRM apresentou elevada eficiência de remoção de matéria orgânica (90%), principalmente após a adição de carvão ativado em pó, evidenciando-se a importância da membrana para garantir esta elevada eficiência e produzir um efluente que pode ser usado para reúso. O mecanismo de incrustação das membranas foi investigado, mostrando-se que a estabilidade operacional do BRM pode ser obtida através do controle da concentração de SMP e EPS e pela manutenção do fluxo operacional abaixo do fluxo crítico.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pela concessão de recursos e bolsas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
2. ARABI, S., NAKHLA, G. Impact of magnesium on membrane fouling in membrane bioreactors. *Separation and Purification Technology*, v.67, p.319–325, 2009.
3. BACCHIN, P.; AIMARA, P.; FIELD, R.W. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Memb. Sci.*, v.15, p.42-69, 2006.
4. BRYANT, C. W.; AVENELL, J. J.; BARKLEY, W. A.; THUT, R. N. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. *Wat. Sci. Tech.*, v.26, n.1-2, p. 417-423, 1992.
5. CHOO, K. H.; LEE, C. H. Hydrodynamic behavior of anaerobic biosolids during crossflow filtration in the membrane anaerobic bioreactor. *Water Research*, v.32, p.3387-3397, 1998.
6. DUBOIS, M., GILLES, K.A. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
7. Li, Y.Z.; He, Y.L., Liu, Y.H., Yang, S.C. and Zhang, G.J. Comparison of the filtration characteristics between biological powdered activated carbon sludge and activated sludge in submerged membrane bioreactors. *Desalination*, v.174, n.3, p.305–314, 2009.
8. LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.H.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein Measurements with the Folin Phenol Reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p. 265-275, 1951.