

II-200 - PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTES DO BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA EMPREGANDO MICROFILTRAÇÃO

Laura Hamdan de Andrade⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestranda em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos pela UFMG.

Gabriel Esteves Motta

Graduando em Engenharia de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Míriam Cristina Santos Amaral

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.

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: lauraha@ymail.com

RESUMO

O processo de branqueamento é o estágio onde ocorre maior perda de fibras durante a fabricação de polpa celulósica, representando perda de produto e aumentando significativamente a concentração de matéria orgânica do efluente. Assim, a recuperação de fibras é benéfica tanto para o processo quanto para o controle da poluição. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o emprego de microfiltração (MF) na remoção de fibras de efluente de branqueamento alcalino de polpa celulósica. Foram avaliados os efeitos de diversas condições operacionais no fluxo permeado da MF. O melhor desempenho foi obtido empregando pH 7, pressão de 1 bar e Re de 1653. Os resultados indicam que a MF é um processo eficiente para remoção de fibras e que a redução do fluxo com o tempo se deve a formação de torta, a qual foi identificada pelo teste de resistências em série como o principal contribuinte na incrustação da membrana.

PALAVRAS-CHAVE: Condições operacionais, Efluente de branqueamento, Pasta celulósica, Microfiltração.

INTRODUÇÃO

A indústria de celulose representa um dos mais expressivos setores industriais do Brasil e do mundo. O Brasil apresenta-se hoje como importante fornecedor mundial. Para sustentar este crescimento e para tornar a indústria nacional cada vez mais competitiva, o país precisa aliar os seus recursos naturais, em termos de qualidade e quantidade, ao desenvolvimento de novas tecnologias. Nas últimas décadas, a indústria de celulose vem sendo obrigada a modificar e adaptar seus processos de produção com o objetivo de melhorar o desempenho ambiental, cumprindo as exigências ambientais legais cada vez mais restritivas e rigorosas e apresentado um diferencial no mercado externo.

O processo de branqueamento é o estágio onde ocorre a maior perda de fibras durante a fabricação de polpa celulósica. Cerca de 1% de fibra é descartada nos efluentes. Além de ser uma perda de produto, estas fibras aumentam significativamente a concentração de matéria orgânica do efluente dificultando seu tratamento. As fibras presentes no efluente apresentam baixa biodegradabilidade, geralmente passando inalteradamente pelos processos de tratamento biológico, os quais são os mais empregados para este tipo de efluente, além de dificultar a transferência de massa de oxigênio dentro dos reatores e a decantação posterior do lodo.

Neste sentido o que tem sido adotado é a inserção de decantadores primários ou tanques de coagulação/floculação como pré-tratamento dos processos biológicos para a remoção destas fibras. Entretanto estas fibras previamente branqueadas contatadas com outros efluentes mais carregados, quando recuperadas no decantador primário, apresentam coloração escura e baixo valor comercial. Desta forma, a segregação de efluentes se mostra de suma importância para a eficiência técnica e econômica do tratamento de efluentes da indústria de celulose. A recuperação de fibras no efluente logo após o estágio de branqueamento permite o retorno destas fibras para o processo e a redução de carga orgânica do efluente.

Uma alternativa é o emprego processos de separação por membranas (PSM). Os PSM são processos que utilizam uma barreira seletiva (membrana) que sob a ação de uma força motriz podem promover a separação de determinados componentes de uma solução ou suspensão (Mulder, 1996, Schneider, 2001). O processo de microfiltração (MF) apresenta-se, atualmente, como um processo bem estabelecido para a retenção de sólidos em suspensão, bactérias e moléculas com massa molar média superior a 500.000 Dalton, tamanho equivalente a 0,01µm. A força motriz na MF é o gradiente de pressão e o diâmetro de poro na região seletiva da membrana varia de 0,1 a 1 µm (Mulder, 1996, Habert *et al.*, 2003).

A aplicação de processos de separação por membranas em indústria de pasta celulósica têm aumentado significativamente nos últimos anos devido a elevada qualidade do efluente produzido, possibilitando o fechamento do circuito de água dentro da indústria, aos baixos requerimentos de área e ao fato de serem sistemas modulares flexíveis a alteração de escala. Apesar das vantagens, a incrustação de membranas, algumas vezes, tem sido um fator limitante para a aplicação destes processos. A incrustação da membrana resulta no declínio do fluxo permeado com o tempo, tornando-o independente da diferença de pressão através da membrana. A seleção adequada das características da alimentação tais como pH e temperatura da alimentação, das condições hidrodinâmicas do sistema e das técnicas de limpeza pode ser usadas para minimizar a incrustação. Entretanto é necessário conhecer os mecanismos de incrustação envolvidos para selecionar os métodos de mitigação de incrustação adequados.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o emprego de microfiltração (MF) na remoção de fibras de efluente de branqueamento alcalino de polpa celulósica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente de indústria de celulose

O efluente do branqueamento utilizado para a realização dos experimentos foi fornecido pela Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira) situada na Rodovia BR 381 – km 172 – Distrito de Perpétuo Socorro, Estado de Minas Gerais. Para esta etapa foi utilizado o efluente denominado alcalino coletado no segundo estágio do branqueamento (Extração alcalina com peróxido de hidrogênio).

Caracterização das membranas

O módulo de membrana foi preparado fixando-se as fibras no interior da carcaça de PVC mediante utilização de resina epóxi. A alimentação dos módulos foi realizada no interior da carcaça e o permeado foi coletado no interior das fibras ocas na extremidade do módulo oposta a da alimentação. As características do módulo de membranas se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Principais características do módulo de membranas.

Material	Poli(eterimida)
Comprimento das fibras	28 cm
Diâmetro das fibras	1 mm
Número de fibras	145
Tamanho médio dos poros	0,5 µm
Área efetiva de filtração	0,12 m²

Sistema de microfiltração

O sistema de microfiltração é constituído de um reservatório de alimentação, bomba para circulação da alimentação, módulo com membranas de microfiltração, manômetro, rotâmetro (alimentação e permeado) e dois reservatórios, um para coleta do permeado e outro para coleta do retido, adquirido da empresa PAM Membranas Seletivas Ltda.

Avaliação da rejeição da membrana

A rejeição da membrana, em termos de DQO e Sólidos Suspensos (APHA, 2005), foi testada para números de Reynolds de 1226, 1653 e 2043.

Efeito das condições operacionais no fluxo permeado

O efeito das condições operacionais no fluxo permeado foi avaliado através do monitoramento do perfil de fluxo durante a operação nas diferentes condições avaliadas. As condições operacionais que foram avaliadas são velocidade de escoamento, pH da alimentação e temperatura.

Os ensaios foram realizados com permeado e concentrado retornando para o tanque de alimentação, objetivando manter as condições da alimentação constantes. No caso de coleta de alíquota para análise, volume equivalente de permeado, previamente produzido, foi repostado para não alterar as características da alimentação. Os seguintes parâmetros foram avaliados por meio de observação do perfil de fluxo permeado: números de Reynolds de 1226, 1653 e 2043, pH de 7, 10 e 10,6 e temperaturas de 28, 43 e 48°C. Após cada teste, eram realizadas limpezas física (recirculação de água e retrolavagem) e química (NaOCl com concentração de 500 mg/L) das membranas.

Determinação do fluxo crítico

Dada as condições ótimas de velocidade de escoamento, temperatura e pH da alimentação, a pressão de operação foi avaliada através da determinação da pressão crítica nas condições pré-estabelecidas. Para obtenção da pressão crítica foram realizados ensaios nos quais a pressão foi fixada e o fluxo de permeado foi monitorado por 15 minutos logo após o qual a pressão foi incrementada sucessivamente com respectivo acompanhamento do fluxo de permeado. Os valores de pressões avaliados foram de 0,5, 0,75, 1,0, 1,25 e 1,5 bar.

Investigação da incrustação

A avaliação da incrustação foi realizada através da avaliação do perfil do fluxo de permeado do efluente (J_v) em relação ao fluxo permeado de água pura para a membrana nova (J_i).

Também foi avaliada a resistência total da incrustação e a resistência de cada parcela que constitui a resistência total (resistência da membrana (R_m), adsorção estática (R_a) bloqueio dos poros (R_p) e torta (R_t)). Para o cálculo dessas resistências foi necessária a determinação dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v . O fluxo J_i foi determinado para a permeação de água pura para a membrana nova, etapa esta realizada na caracterização da permeabilidade da membrana. O fluxo J_a foi determinado para a permeação de água pura após adsorção estática do efluente por 3 horas (sem pressurização). Já o fluxo J_f foi determinado pela permeação de água pura na membrana incrustada e J_v foi determinado pela permeação do efluente sob as condições pré-estabelecidas (pressão de 1 bar e vazão de 96 L/h) por 3 horas. Dados os valores dos fluxos J_f , J_v , J_i e J_a , os valores das resistências foram obtidos empregando as equações 1 a 4 do Modelo de Resistências em Série.

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J_i} \quad \text{equação (1)}$$

$$R_a = \left(\frac{J_i}{J_a} - 1 \right) \times R_m \quad \text{equação (2)}$$

$$R_p = \left(\frac{J_i}{J_f} - 1 \right) \times R_m - R_a \quad \text{equação (3)}$$

$$R_t = \left(\frac{J_i}{J_v} - 1 \right) \times R_m - R_a - R_p \quad \text{equação (4)}$$

sendo ΔP a pressão transmembrana e μ , a viscosidade do fluido (água).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação da rejeição da membrana

Na Figura 1 é apresentada a rejeição da membrana em diferentes condições de Reynolds em termos de DQO e sólidos suspensos. A análise de sólidos suspensos totais pode ser associada diretamente à presença de fibras, uma vez que resultados prévios de caracterização realizada pelos autores mostraram que a maior parte dos sólidos suspensos presentes no efluente é constituída de sólidos suspensos voláteis correspondentes a fibras de celulose.

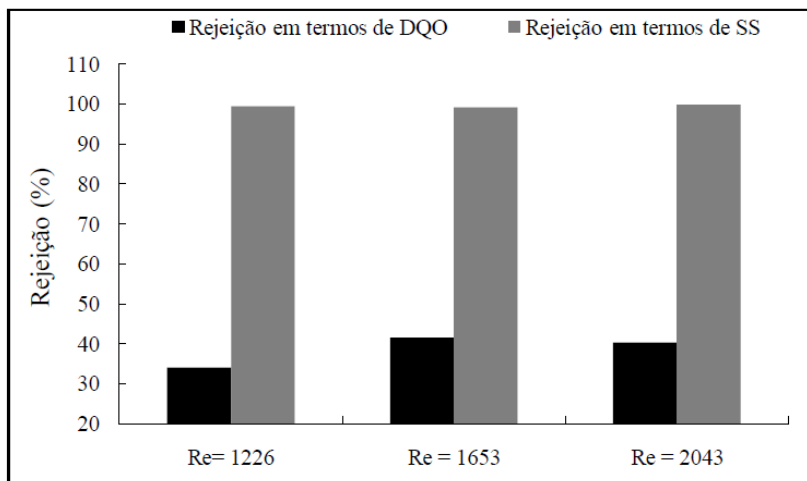


Figura 1: Rejeição e conversão em diferentes condições de Reynolds ($p = 1,5$ bar e vazão de alimentação = 96 L/h).

Observa-se que o emprego de microfiltração é eficiente para a remoção de fibras de celulose, com rejeição média de 99% produzindo permeado com concentração média de sólidos suspensos totais de 10 mg/L. Observa-se também que não houve diferenças significativas entre os valores de rejeição em diferentes condições de Reynolds. Isto provavelmente se deve ao fato de que o tamanho dos poros é menor do que o tamanho das fibras de celulose. Em relação à rejeição em termos de DQO, observam-se baixos valores de rejeição, o que já era esperado, pois membranas de microfiltração não são adequadas para remoção de materiais solúveis. A rejeição de DQO encontrada provavelmente se deve as fibras de celulose removidas.

Efeito das condições operacionais no fluxo permeado

- Efeito da variação do número de Reynolds

Para a avaliação do efeito da variação do número de Reynolds foram analisados os perfis dos fluxos de permeado em função do tempo de operação usando o efluente bruto em temperatura ambiente e número de Reynolds de 1.226, 1.653 e 2.043, os quais correspondem ao emprego de vazões de alimentação de 72, 96 e 144 L/h, respectivamente. Na Figura 2 são apresentados os perfis de fluxo de permeado em relação ao tempo de permeação para os diferentes números de Reynolds avaliados.

Observa-se a rápida redução do fluxo com o tempo de permeação para as diferentes condições avaliadas, correspondendo a uma redução de 68% para Re de 1.226 e 66% para Re de 1.653 e 2.043. Esta redução do fluxo pode ser associada ao depósito de fibras de celulose na superfície das fibras de membrana levando a formação de torta.

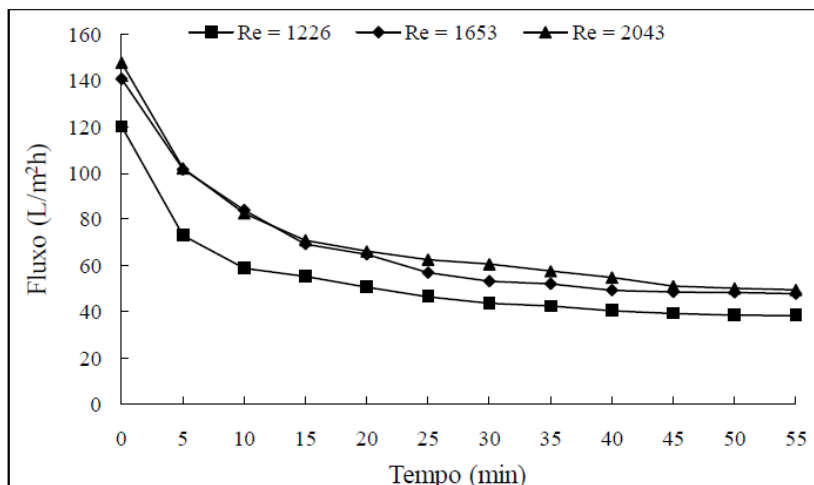


Figura 2: Perfil do fluxo de permeado com o tempo de operação em diferentes condições de Reynolds ($p = 1$ bar, $T = 28^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 10,8$ (pH do efluente bruto)).

- Efeito da variação do pH

Na Figura 3 são apresentados os perfis de fluxo permeado para alimentação com efluente em pH 7, 10 e 10,6.

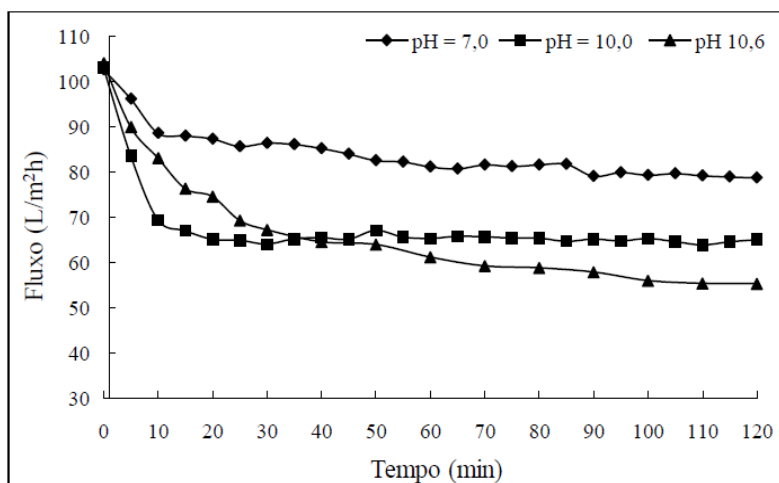


Figura 3: Efeito do pH no fluxo permeado em relação ao tempo de permeação ($p = 1$ bar, vazão de alimentação = $1,2$ L/min).

Ao contrário do esperado, observa-se que o aumento do pH intensificou a redução do fluxo. De acordo com a literatura, os problemas de incrustação na MF de efluente de branqueamento aumentam quando o pH é menor que 10,3, porque este valor de pH está associado ao valor de pK_a dos grupos ácidos fenólicos que são encontrados na lignina (NORDIN e JÖNSSON, 2005). O resultado encontrado, provavelmente, se deve a baixa concentração de compostos fenólicos, prevalecendo outros fatores, como por exemplo, a presença de fragmentos de lignina.

A maior natureza incrustante do efluente com pH igual ou maior que 10 pode ser associada a presença fragmentos de lignina que de acordo com a literatura são solubilizados em pH alcalino. Hipótese esta reforçada pela redução da cor após redução do pH. Em solução os fragmentos de lignina assumem uma forma compacta e esférica (ADAMS *et al.*, 1997). Estes fragmentos de lignina por apresentarem natureza hidrofóbica podem ser relacionados à maior incrustação da membrana operada com alimentação em pH 10 e 10,6 devido à adsorção dos mesmos na superfície da membrana.

- Efeito da variação da temperatura

O efluente de branqueamento apresenta temperaturas entre 60-80°C. Para avaliar a viabilidade da aplicação do processo de MF sem uma etapa de resfriamento intenso do efluente foi analisado o efeito da temperatura no fluxo de permeado e na morfologia da membrana. As temperaturas de alimentação avaliadas foram de 28, 35 e 43°C. Vale ressaltar que a operação em temperaturas mais próximas à do efluente é inviável devido a restrições operacionais da membrana, cuja temperatura máxima de operação é de 50°C.

Na Figura 4 são apresentados perfis do fluxo permeado em função do tempo para cada condição de temperatura.

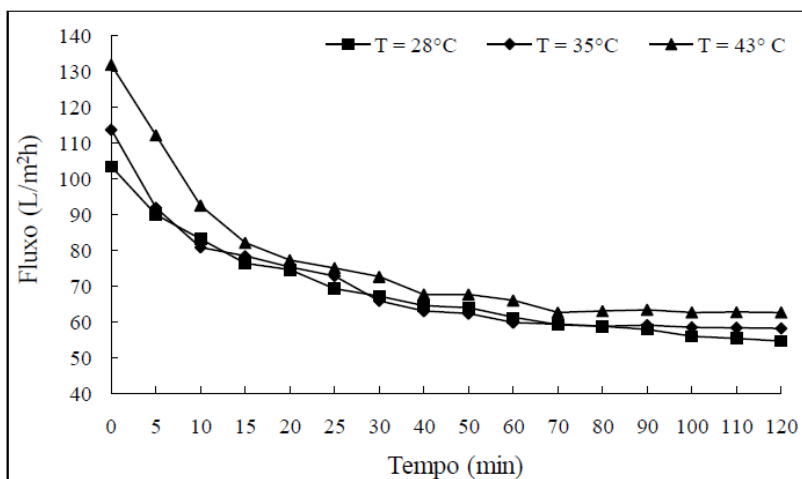


Figura 4: Efeito da temperatura no fluxo permeado em relação ao tempo de permeação (p = 1 bar, vazão de alimentação = 1,2 L/min).

Observa-se que não há diferenças significativas entre os perfis de fluxo permeado em diferentes temperaturas, embora se espere que o aumento da temperatura resulte na redução da viscosidade e conseqüentemente aumento do fluxo de permeado. Este resultado mostra que a redução na viscosidade apresenta menor influência no fluxo do que a resistência proporcionada pela formação da torta.

Determinação do fluxo crítico

Dada as condições ótimas de velocidade de escoamento, temperatura e pH da alimentação, a pressão de operação foi avaliada através da avaliação da pressão crítica, pressão a partir da qual observa-se a incrustação da membrana. A pressão crítica foi determinada tanto para o efluente bruto (pH 10) quanto para o efluente com pH ajustado em 7. A pressão crítica é definida como aquela em que a relação entre pressão e fluxo de permeado se torna não linear. A Figura 5 apresenta a relação entre fluxo de permeado e pressão de operação usada para determinação de pressão crítica.

Observa-se que a pressão crítica equivale a 1,0 e 0,75 bar para operação com efluente em pH 7 e 10 respectivamente, correspondendo a um fluxo de 82 L/m².h para efluente com pH 7 e 38 L/m².h para efluente com pH 10. O aumento da pressão crítica com a redução do pH da alimentação provavelmente se deve a menor resistência da torta formada na operação com pH 7 em relação a formada em pH 10 conforme discutido anteriormente.

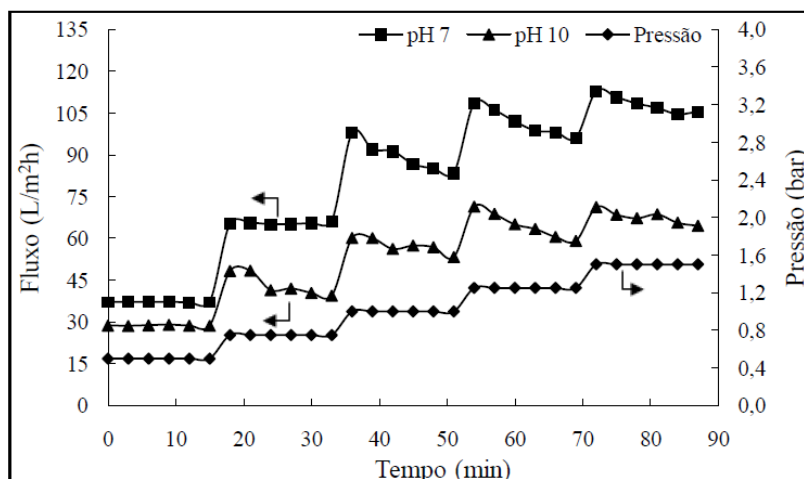


Figura 5: Relação entre fluxo de permeado e pressão de operação para determinação de pressão crítica.

Sendo assim, conclui-se que a avaliação das condições operacionais evidenciou melhor desempenho da operação de microfiltração empregando pH 7, pressão de 1 bar e Re de 1653. Em relação à temperatura, não foi determinado um valor ótimo, uma vez que não houve diferenças significativas entre as operações em diferentes temperaturas. Os resultados também sugerem que a redução do fluxo se deve a formação de torta, o qual precisa ser confirmado e, em caso positivo, avaliar possíveis técnicas que viabilizem a recuperação do fluxo.

Investigação da incrustação

A avaliação da incrustação foi realizada através da avaliação da resistência total da incrustação e a resistência de cada parcela que constitui a resistência total (resistência da membrana (R_m), adsorção estática (R_a) bloqueio dos poros (R_p) e torta (R_t)) através da determinação dos fluxos J_i , J_a , J_f e J_v . As resistências foram avaliadas mantendo a alimentação em pH 7 e em pH 10, com diferentes concentrações de sólidos suspensos.

Na Figura 6 são apresentados os valores de J_i , J_a , J_f e J_v e das resistências R_m , R_a , R_{pp} e R_t para alimentação com pH 7 e 10.

Observa-se que, conforme previsto, que a incrustação da membrana se deve principalmente a formação de torta, tanto em pH 7 quanto em pH 10. A resistência devido a formação de torta correspondeu a 39 e 37% da resistência total para alimentação com pH 7 e 10 respectivamente. Entretanto, observa-se que também há presença de incrustação devido à adsorção estática e bloqueio dos poros. A redução do pH da alimentação de 10 para 7 resultou na redução de 83% da resistência devido à adsorção estática e 13% da resistência devido a formação da torta, e no aumento de 16% da resistência devido ao bloqueio dos poros. O aumento do bloqueio de poros pode ser associado à redução da formação de torta e da adsorção que deixou a superfície da membrana mais disponível ao bloqueio de poros.

O melhor desempenho do sistema de MF com alimentação com pH 7 provavelmente está relacionado a redução da adsorção, uma vez que a redução desta foi a principal contribuinte para a redução da resistência total.

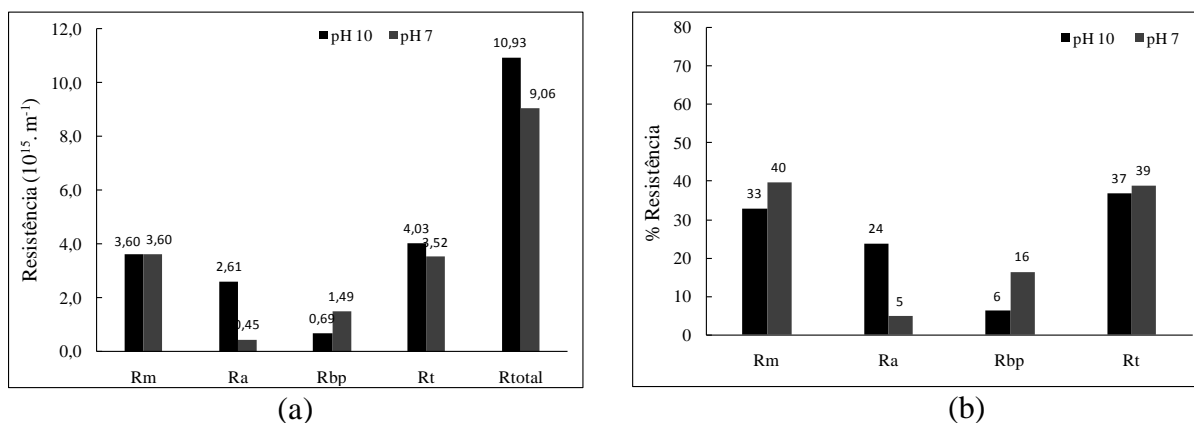


Figura 10 - Avaliação das resistências à permeação (a) Valores das resistências Rm, Ra, Rbp e Rt, (b) Contribuição em % das Rm, Ra, Rbp e Rt, para operação com alimentação em pH 7 e 10. (p = 1,0 bar, vazão de alimentação = 96 L.h⁻¹, temperatura 25°C).

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a MF é um processo eficiente para remoção de fibras, apresentado eficiência média de remoção de sólidos suspensos de 98%. O melhor desempenho da operação de MF foi obtido empregando pH 7, pressão de 1 bar e Re de 1653. Não houve diferenças relevantes entre as operações em diferentes temperaturas. Os resultados também sugerem que a redução do fluxo se deve a formação de torta, que foi indicada pelo teste de resistência em série como o principal contribuinte na incrustação da membrana.

AGRADECIMENTOS

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, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
2. HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
3. NORDIN, A.K., X, JÖNSSON, A.S. Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill. *Desalination*, v. 201, p. 277–289, 2006.
4. MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1996.
5. SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso*. 1º Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p, 2001.