



Campus de São Carlos

TRATAMENTO BIOLÓGICO E FÍSICO QUÍMICO
PARA REUSO DOS EFLUENTES DO ESTÁGIO DE
BRANQUEAMENTO DE POLPA CELULÓSICA

Luciana Nalim

Orientador: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Tratamento Biológico e Físico Químico Para Reuso dos Efluentes do Estágio de Branqueamento de Polpa Celulósica

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 17/05/02

Ass.: 

Luciana Nalim

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

DEDALUS - Acervo - EESC



31100036950

São Carlos
2001



Class. TESE
Cott. 3871
Tombo T0108/02

et 1245872

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

N171t Nalim, Luciana
Tratamento biológico e físico químico para reuso dos efluentes do estágio de branqueamento de polpa celulósica / Luciana Nalim. -- São Carlos, 2001.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2001.
Área: Hidráulica e Saneamento.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

1. Nanofiltração. 2. Efluentes do branqueamento.
3. Reuso de água. 4. Processo anaeróbio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

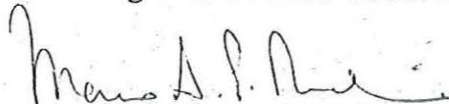
Candidata: Bacharela **LUCIANA NALIM**

Dissertação defendida e julgada em 17-08-2001 perante a Comissão Julgadora:



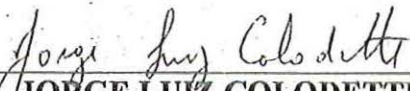
Prof. Assoc. **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada.



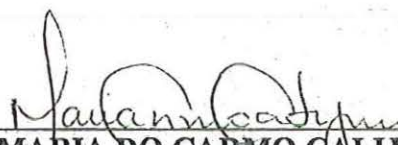
Prof. Dr. **MARCO ANTONIO PENALVA REALI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada



Prof. Dr. **JORGE LUIZ COLODETTE**
(Universidade Federal de Viçosa - UFV)

Aprovado



Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia (Hidráulica e Saneamento)



JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho em especial a meus pais José e Odette, a minha irmã Valéria, ao meu cunhado Gilberto, aos meus sobrinhos Leandro e Felipe pela constante demonstração de amor e confiança, fundamental para minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Eduardo Cleto Pires, pela confiança depositada e por sua experiência profissional que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq pela concessão da bolsa de mestrado (Processo 300038/88-7) e à fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP pelo auxílio financeiro para esta pesquisa (processo 96/4544-8 e 95/0472-0)

A Votorantim Celulose e Papel – LA pelo fornecimento dos efluentes do branqueamento

Em especial a meus pais José e Odette, a minha irmã Valéria, ao meu cunhado Gilberto, aos meus sobrinhos Leandro e Felipe pela constante demonstração de amor e confiança, fundamental para minha vida.

A Alberto Carvalho de Oliveira Filho, pelo constante apoio

A Rachel, Andréia, Celina, Flávia, Silvana e Giovana minha família em São Carlos

Aos Amigos Vitor, Aurélio, Guilherme, Sergio, Alexandre, Ricardo pela amizade

A Eloísa Pozzi Giannotti pelas análises microscópicas, pelo carinho e ajuda sempre que foi necessário.

Ao Paulo Fragiácomo, Maria Aparecida Peres Viudes e Júlio Cezar Tronfino, funcionários do laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, pelas ajuda na parte prática deste trabalho

A Pavi e Sá, funcionárias da secretaria de Pós Graduação do SHS pela ajuda e pela amizade.

A todos os colegas de turma pela amizade

A todo o pessoal do Departamento de Hidráulica e Saneamento

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	5
3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
3.1 – Processo de branqueamento da celulose.....	6
3.2 – Microrganismos anaeróbios.....	9
3.3 - O tratamento de Efluentes Hídricos na Indústria de Papel e Celulose.....	12
3.4 – Utilização de membranas.....	14
3.4.1 – Membranas	18
3.4.1.1 – Separação de Material de Natureza Inorgânica.....	19
3.4.1.2 – Separação de Material de Natureza Orgânica.....	20
3.4.1.3 – Tipos de Membranas Existentes.....	20
3.4.1.4 – Membranas Assimétricas.....	20
3.4.1.5 – Membranas de Película Extrafina Composta.....	21
3.4.1.6 – Membranas de Acetato de Celulose.....	21
3.4.1.7 – Membranas de Poliamida Aromática.....	22
3.4.1.8 – Configurações Geométricas.....	22
3.4.1.9 – Modelo Plano em Quadro (Plate and Frame).....	22
3.4.1.10 – Modelo Enrolado em Espiral (Spiral Wound).....	23
3.4.1.11 – Modelo Tubular (Tubular).....	23
3.4.1.12 – Modelos de Fibras Ocas (Hollow Fiber).....	23
3.5 – Algumas Aplicações dos Processos de Separação por Membranas na Indústrias de Polpa e Papel.....	25
3.5.1 – Aplicação do processo de membranas na industria de celulose e papel.....	28
3.6 – Processos Híbridos: Membranas / Biológicos.....	31
3.7 – Condições para Aplicação do Processo de Membranas	31
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 – Programação do Trabalho Experimental e Métodos de Medidas	36
4.2 – Caracterização da Industria de Celulose	39
4.2.1 – Caracterização do Efluente da Industria de Celulose	39
4.3 – Fase Experimental	40
4.3.1 – 1ª Etapa: Descrição da fase de adaptação	40
4.3.2.- 2ª Etapa: Início da fase experimental	41
4.3.3 – Tratamento Anaeróbio em Batelada	41
4.3.4 – Floculação / Filtração	44
4.3.5 – Nanofiltração	44
5 – RESULTADOS	46
6- CONCLUSÕES	65
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fluxograma do processo de branqueamento para a seqüência: O-OZD-EOP-D.	8
Figura 3.2: Esquema que representa o fluxo de carbono durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica complexa a metano (Speece).	9
Figura 3.3: Diferentes tipos de filtração segundo o tamanho das partículas (Manual técnico Dow Química).	15
Figura 3.4: Diferenças entre os processos de osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração (PETRUS 1997).	17
Figura 3.5: Fluxograma do processo de separação por osmose reversa (LAGE 1997).	19
Figura 4.1 – Fluxograma do tratamento empregado neste trabalho.	34
Figura 4.2: Esquema do reator anaeróbio usado no experimento.	42
Figura 4.3: Instalação do reator anaeróbio com recirculação.	43
Figura 4.4: Instalação do filtro de Nanofiltração	45
Figura 5.1: Bacilos com dimensões variadas (curvos e delgados).	46
Figura 5.2: Bacilos com dimensões variadas (curvos retos e delgados) cocos e diplococos.	47
Figura 5.3: Bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos).	47
Figura 5.4: Bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos).	48
Figura 5.5: Bacilos com dimensões variadas (curvos retos e delgados).	48
Figura 5.6: Bacilos curvos e em cadeia.	49
Figura 5.7: Bacilos curvos e filamentos.	49
Figura 5.8: Bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos).	50
Figura 5.9: Bacilos com dimensões variadas (curvos) e cocobacilos.	50
Figura 5.10: Filamentos com estruturas internas semelhantes a precipitados inorgânicos.	51
Figura 5.11: Agrupamentos de cocos não fluorescentes.	51
Figura 5.12: Filamento septado semelhante a hifa de fungo.	52
Figura 5.13: Filamento semelhante a <i>Methanosaeta</i> sp.	52
Figura 5.14: Cocos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos).	53
Figura 5.15: Cocos fluorescentes (metanogênicos).	53
Figura 5.16: Filamentos semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp.	54
Figura 5.17: Bacilos com dimensões variadas e diplococos.	54
Figura 5.18: Sarcinas fluorescentes semelhantes a <i>Methanosarcina</i> sp.	55
Figura 5.19: Filamento semelhante a hifa de fungo.	55
Figura 5.20: Filamentos semelhantes a <i>Methanosaeta</i> sp e <i>Methanosarcina</i> sp.	56
Figura 5.21: Bacilos curvos.	56
Figura 5.22: (MEV) microscopia eletrônica de varredura mostrando a superfície limpa da membrana.	57
Figura 5.23 e 5.24: Foto da superfície da Membrana após a filtração do efluente pré tratado.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de água pela indústria de celulose e papel	1
Tabela 3.1: Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação (PETRUS 1997)	17
Tabela 4.1 - Características da membrana de Nanofiltração	45
Tabela 5.1: Quantidade de elemento presente na composição da amostra. A primeira coluna totaliza os elementos encontrados e fornece a sua quantidade em porcentagem. A segunda coluna mostra a quantidade de átomos de cada elemento presente na membrana.	57
Tabela 5.2: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento	58
Tabela 5.3: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento.	59
Tabela 5.4: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento.	60
Tabela 5.5- Resultados dos ensaios de tratamento.	61
Tabela 5.6- Resultados dos ensaios de tratamento - cont.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$AlSO_4$ - sulfato de alumínio

AOX – halogêneos orgânicos adsorvíveis

$CaCO_3$ - leite de cal

ClO_2 - dióxido de cloro

COT - carbono orgânico total

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DQO - demanda química de oxigênio

ECF – livre de cloro elementar (*elementar chlorine free*)

Eop – extração alcalina peróxido de hidrogênio

H_2O_2 – peróxido de hidrogênio

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MWCO - (*molecular weight cutoff*),

O/ (O/Z/D)/ Eop/ D - sequência de branqueamento –oxigênio/ozônio/dióxido de cloro/extração alcalina/peróxido de hidrogênio/dióxido de cloro

O_2 - oxigênio

O_3 - ozônio

pH - potencial hidrogeniônico

ppm – partes por milhão

SD – sólidos decantáveis

SO_2 - dióxido de enxofre

SS – sólidos suspensos

ST – sólidos totais

SV - sólidos voláteis

tsa - tonelada seca ao ar

TSS - sólidos suspensos totais,

UASB - reator de fluxo ascendente e manta de lodo

RESUMO

NALIM, L. (2001). *Tratamento Biológico e Físico Químico Para Reuso dos Efluentes do Estágio de Branqueamento de Polpa Celulósica*. São Carlos, 2001. 65p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Este trabalho apresenta resultados de pesquisa realizada com objetivo de avaliar a qualidade das águas residuárias do branqueamento após aplicação de filtração por nanofiltração precedida de tratamento biológico e físico-químico para depuração inicial. Os tratamentos foram aplicados aos efluentes coletados nos estágios de extração alcalina e ácida da planta de branqueamento, sem diluição posterior. Obteve-se remoção de 83% da DQO; 95% da DBO; 80% do COT; remoção total de sólidos decantáveis, turbidez e fósforo, deixando apenas 63 mg/IPT de cor residual. Com relação aos sólidos totais, que englobam os íons cloreto e sulfato, além de outros componentes, conseguiu-se remoção de 70%. Não houve remoção significativa de cloretos. Comparando-se a qualidade do efluente final com os parâmetros requeridos para água fresca conclui-se que a qualidade atingida está próxima daquela requerida para preparo de produtos químicos na fabricação tanto de polpa química quanto de polpa mecânica.

Palavras-chave: nanofiltração; efluentes do branqueamento; reuso de água, processo anaeróbio

ABSTRACT

This dissertation presents results from a research designed to assess kraft pulp bleaching wastewater after biological and physical-chemical treatment followed by nanofiltration filtration. The treatment was applied to effluents from the alkaline and acid extraction at the bleaching plant and were treated as collected, that is, without dilution. The overall removal efficiencies were 83% for the COD, 95% for the BOD, 80% for the TOC. The treatment system provide total removal of setteable solids, turbidity and phosphorus. The residual color was only 63 mg/IpT. Total solids removal, which encompasses chloride and sulfate ions the removal efficiency reached 70%, however the removal of chloride ions was not significant. Comparing the final effluent quality with the fresh water requirements it is possible to conclude that the treatment provided a water quality close to the required for the preparation of chemicals used in chemical and mechanical pulping.

Keywords: nanofiltration; bleaching wastewater; water reuse; anaerobic process.

1 – INTRODUÇÃO

O Brasil atualmente ocupa a décima posição no ranking de consumo per capita de papel, com uma indústria própria que ocupa posição importante na economia nacional. Essa importância é associada a muitas questões que são colocadas ao setor, e com relação ao meio ambiente alguns problemas que se levantam são: formação dos chamados “desertos verde”, diminuição da biodiversidade resultante de monoculturas florestais, insumos que agridem o meio ambiente, alta poluição atmosférica, poluição dos solos, efluentes líquidos com alta carga e consumo elevado de água. Notadamente as indústrias de celulose poluem as águas com enormes quantidades de substâncias dificilmente degradáveis e altamente coloridas devido, principalmente, à presença de lignina e seus derivados. A cor diminui a atividade fotossintética e torna a água antiestética para consumo.

Com relação ao alto consumo de água, com o passar dos anos as empresas estão mostrando suas preocupações e observando-se a Tabela 1, verifica-se que o consumo tem diminuído significativamente.

Tabela 1 - Consumo de água pela indústria de celulose e papel

Década	Consumo (m ³ / tsa)
1970	120 - 200
1980	70 - 150
1990	35 - 70
Tendência	15 - 30

Nota: tsa - tonelada seca ao ar

Fonte: Oliveira (1997)

Uma celulose de alto padrão de qualidade depende muito da depuração das lavagens feitas durante o branqueamento. Este processo já foi bastante melhorado, com uso intensivo de recirculação interna; porém o uso de água fresca ainda é de fundamental importância. Restrições na disposição de água, legislações, custos com operação de

estações, taxas pelo uso e outros fatores, tem feito com que as empresas busquem alternativas para fechamento de circuito, ou seja, recirculação total destas águas (HANS 1997).

Observação recente encontrada na literatura indica que a construção de uma fábrica que não gere efluentes líquidos (*zero discharge*) é teoricamente alcançável em muitas das instalações já existentes, produzindo vários tipos de papel. Na prática, porém, raramente esse objetivo pode ser conseguido. Para se obter sucesso os equipamentos e os métodos devem ser devidamente selecionados e executados pelo pessoal técnico com conhecimento profundo da instalação e do processo produtivo, com maior nível de comprometimento ao método científico (Pulp and Paper International 1997).

O desenvolvimento sustentável, hoje um termo de uso generalizado, mas pouco compreendido por muitos, é um dos principais objetivos da sociedade. Assim, a proteção ao ambiente passa a ser primordial, até ao ponto de, em alguns setores, o custo financeiro para o produtor, e conseqüentemente para o consumidor, atingirem importância secundária. Dentro deste quadro, as indústrias, em geral, assumem um papel fundamental, quando diminuem os resíduos gerados. Com esse objetivo, o parque industrial começa a tomar novos caminhos e a mudar os processos de fabricação e tratamento de efluentes para diminuir os custos ambientais, que passam a ser considerados na viabilidade do produto final.

Apesar de todos os esforços empreendidos para controlar individualmente as fontes de poluição, o quadro da "Qualidade dos Recursos Hídricos", ainda é de progressiva degradação e precisa ser considerado com rigor. Verifica-se que a carga remanescente de cada uma das atividades exercidas ao longo de uma bacia hidrográfica, pode facilmente superar o poder de assimilação do corpo receptor, mesmo que obedecidos seus limites de classe - o padrão de qualidade - sem que, individualmente, sejam desrespeitados os padrões de emissão. Somente com a gestão rigorosa dos recursos hídricos os usuários terão a possibilidade de dispor de água na quantidade requerida para desenvolvimento das atividades previstas (SOUZA 1992).

A eminente cobrança pelo uso e disposição das águas, mesmo por usuários que possuam seu próprio sistema de captação, tratamento e disposição da água servida, poderá significar aumento considerável nos custos de fabricação de produtos que

façam uso intensivo desse insumo. Este é o caso da celulose e papel. As tecnologias que estão sendo desenvolvidas com o objetivo de diminuir o consumo de água de fabricação, em parte podem ser uma resposta para essa nova situação. Fica evidente, assim, que é urgente o desenvolvimento de novas tecnologias, e a integração de técnicas já existentes, para o tratamento mais eficaz dos efluentes hídricos. Outra possibilidade é o reuso das águas servidas após algum tipo de tratamento. Tecnologias que eram consideradas economicamente inviáveis podem, agora, tornar-se competitivas e até mesmo necessárias. A presente proposta insere-se nesse campo de atuação.

O branqueamento da celulose, ainda hoje, apesar da introdução de novas seqüências e reagentes, é a etapa que gera maior volume de efluentes hídricos. Normalmente, no branqueamento convencional, são feitos descartes de água em dois pontos, sendo um com pH ácido, correspondendo a 60% do efluente e o outro com pH alcalino, correspondendo a 40% do volume descartado. O próprio objetivo do branqueamento ocasiona a formação de efluentes que geralmente possuem cor e cargas orgânicas elevadas, contendo compostos químicos orgânicos complexos, muitos deles com elevadas, toxicidade. Mesmo o branqueamento totalmente livre de cloro produz efluente de difícil degradação biológica. Dessa forma o reuso direto desses efluentes, mesmo para fins que requerem água com baixa qualidade, normalmente é impossível.

Por sua vez as tecnologias de tratamento avançado de águas residuárias industriais estão alcançando estágios não imaginados a poucos anos atrás, com custos cada vez mais atraentes. Produtores de equipamentos para osmose reversa, por exemplo, indicam que hoje o custo de instalação e operação, da maioria dos sistemas de tratamento que empregam essa tecnologia, é cerca de 1/3 daquela encontrada há dez anos.

Assim considerando-se esses fatos – aumento no custo da água, volume elevado de efluentes do branqueamento e disponibilidade com custos competitivos de tratamento avançado para águas residuárias, justifica-se a avaliação técnica e econômica da integração de processos de tratamento de efluentes que permitam o reuso industrial das águas descartadas na planta de branqueamento.

A aplicação de tratamentos avançados de águas residuárias, no geral requer tratamentos primários e secundários, com eventual polimento, que garantam durabilidade econômica para os filtros e membranas. Dessa forma, o trabalho ora proposto, consistirá na integração de sistemas de tratamento já existentes e de eficiência comprovada, para obtenção de água com qualidade industrial a partir dos efluentes da planta de branqueamento de celulose.

Um possível sistema de tratamento teria como primeira etapa um decantador para separação dos sólidos grosseiros. A seguir a água residuária passaria por um tratamento biológico anaeróbio. Completando o pré-tratamento biológico, os efluentes receberiam tratamentos físico-químicos para separação de lodo biológico secundário e eliminação parcial de íons inorgânicos. Caso ainda necessário seria aplicado um filtro de areia. Como última etapa do tratamento seriam considerados a ultrafiltração e a nanofiltração.

2 - OBJETIVO

Avaliar o desempenho da nanofiltração no tratamento final de efluentes da planta de branqueamento da pasta celulósica para produzir água com qualidade industrial para reuso no processamento de polpa celulósica visando redução significativa do consumo específico da água de fabricação.

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - Processo de branqueamento da celulose

O objetivo desta fase do processo é branquear e limpar a polpa através da remoção de substâncias que absorvem luz. Para isso utiliza-se reagentes seletivos em estágios subsequentes, sendo que após cada reator há um equipamento para a lavagem da polpa. A Figura 3.1 apresenta um Fluxograma para seqüência: O / (O/Z/D) / EOP / D. Ainda com um aspecto marrom claro, devido à presença de uma pequena fração de lignina, a polpa que sai do cozimento vai para o branqueamento que atua reduzindo esta fração, aumentando a alvura da polpa. Antes de iniciar o processo de branqueamento, existe o filtro prensa onde a massa é desaguada retirando o excedente da soda ainda presente que poderia ser arrastada para o branqueamento (ROSA & NOLASCO, 1994).

Em geral, na indústria de celulose e papel, as etapas de polpação e branqueamento são as principais fontes geradoras de poluição hídrica. O branqueamento sozinho, pode chegar a ser o responsável por valores superiores a 60% da carga orgânica do efluente da indústria (ROSA & NOLASCO, 1994).

Com a necessidade de mudança, visando reduzir os impactos ambientais, tornou-se prioridade investir no setor de pesquisa para conhecer, esclarecer e criar soluções para os diversos problemas ambientais que a indústria apresentava. Uma série de centros de pesquisa, principalmente na Suécia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos, tem estado a frente do domínio da pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas não só ao processo industrial, mas também aos estudos de caracterização e minimização dos impactos ambientais gerados pela indústria de polpa de celulose e papel (ROSA & NOLASCO, 1994).

Mais recentemente, alguns processos de branqueamento tem sido aplicados nas indústrias onde o cloro não é utilizado e sim, outros agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ozônio (O_3), o oxigênio (O_2) e combinações entre eles obtendo a celulose ECF, resultando em várias combinações como por exemplo:

Estágio Z/D: utilizando-se ozônio e dióxido de cloro, esta etapa inicia o ataque à lignina com função de branqueá-la e retirar seu residual.

Estágio EOP: realiza-se a extração oxidativa com NaOH, oxigênio e peróxido de hidrogênio para dissolver a lignina combinada com dióxido de cloro e ozônio do estágio anterior. O oxigênio e o peróxido conferem maior alvura às fibras. Após um tempo de retenção para a completa reação, a polpa é lavada e conduzida ao último estágio do branqueamento.

Estágio D: através da utilização do dióxido de cloro, esse último estágio possui a função de remover a lignina residual. Por ser o último estágio, o controle sobre a alvura da massa é mais criterioso, fazendo com que o tempo de retenção seja o maior dentre os estágios. Adiciona-se também dióxido de enxofre (SO₂) para neutralização do cloro residual. A seguir, a polpa é lavada e enviada a duas torres de armazenamento para posterior envio a produção de papel ou de celulose desaguada.

Há uma tendência cada vez maior de diminuição do uso da água fresca captada, através do reuso no processo industrial com a recirculação da mesma, após tratamento interno por processos biológicos e físico-químicos (ROSA & NOLASCO, 1994).

POLPAÇÃO KRAFT SEQUÊNCIA "O-O-ZD-EOP-D"

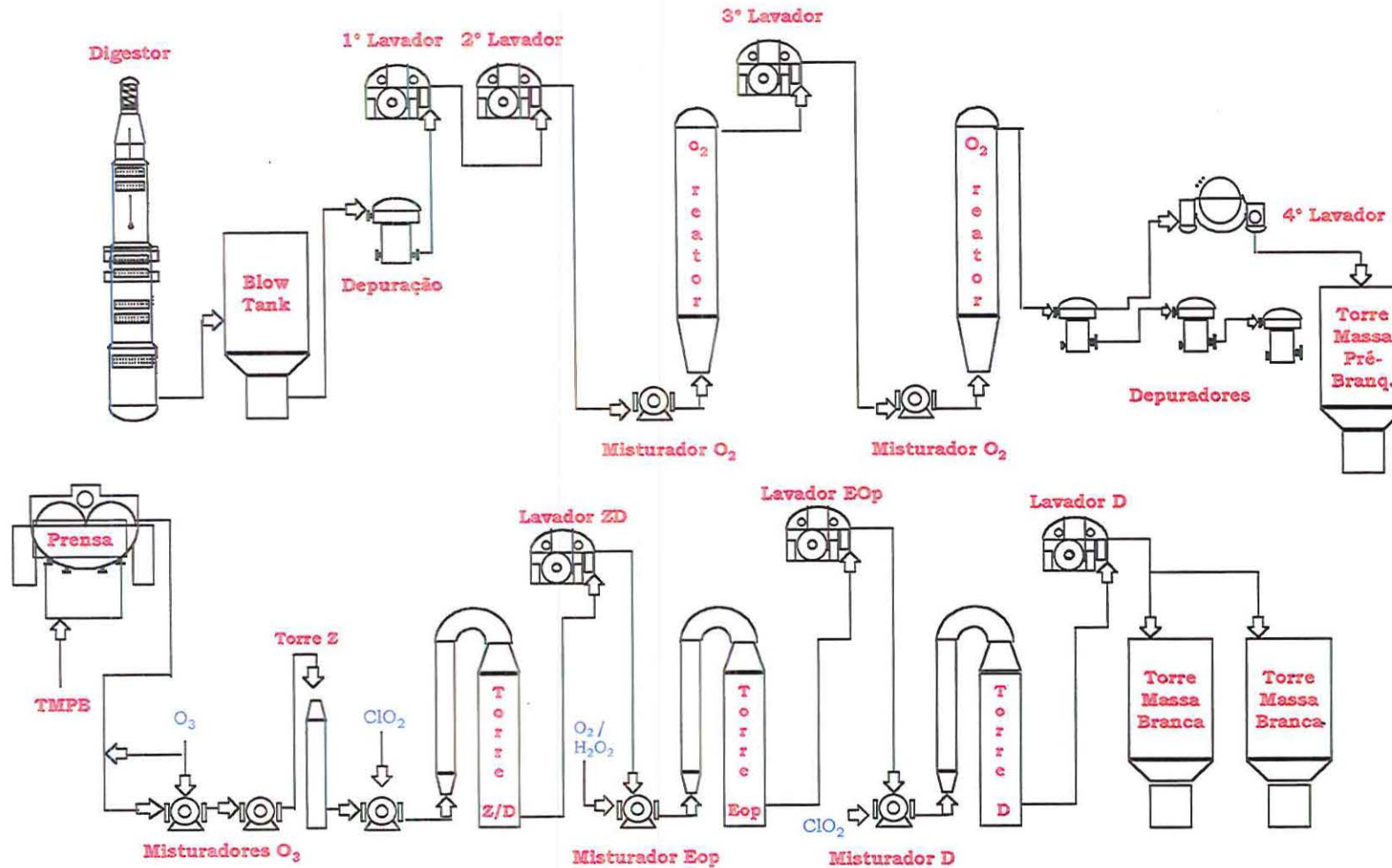


Figura 3.1: Fluxograma do processo de branqueamento para a seqüência: O-OZD-EOP-D

Fonte: Votorantim Celulose e Papel

3.2 - Microrganismos anaeróbios

Nos processos anaeróbios ou, nos sistemas de biodigestão anaeróbia, a degradação da matéria orgânica envolve a atuação de microrganismos procarióticos anaeróbios facultativos e obrigatórios, cujas espécies pertencem ao grupo de bactérias hidrolíticas-fermentativas, acetogênicas produtoras de hidrogênio e metanogênicas.

A conversão da matéria orgânica poluente em metano requer a cooperação entre culturas bacterianas como ilustrado no esquema da Figura 3.2. Na atividade microbiana anaeróbia em biodigestores, como também em habitats naturais com formação de metano (*sedimentos aquáticos, sistema gastrointestinal de animais superiores, pântanos, etc.*), o que se observa é a ocorrência da oxidação de compostos complexos, resultando nos precursores do metano, acetato e hidrogênio.

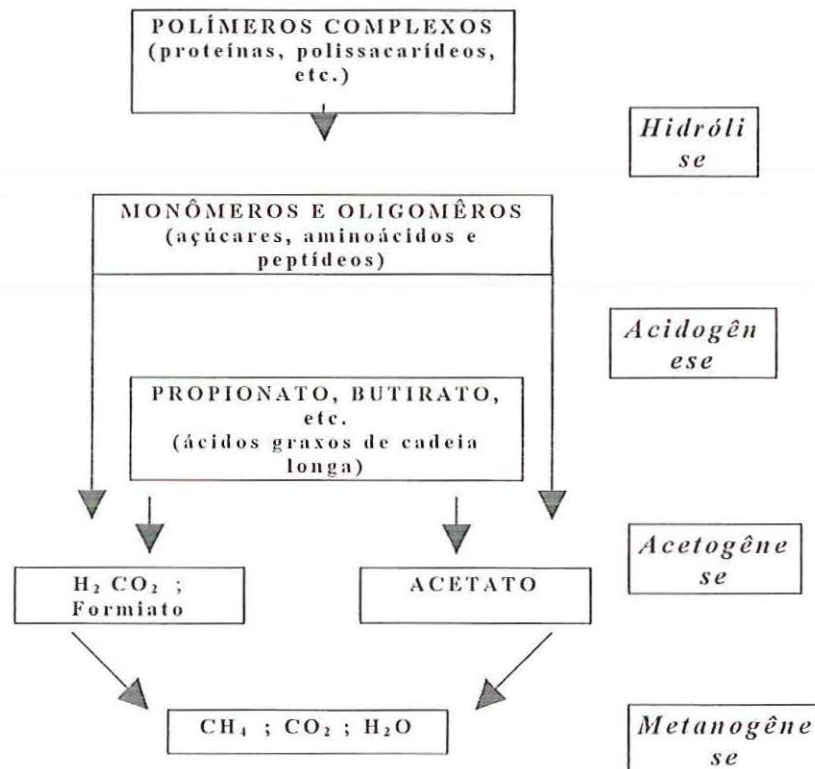


Figura 3.2: Esquema que representa o fluxo de carbono durante a decomposição anaeróbia da matéria orgânica complexa a metano (SPEECE 1996)

A natureza da gênese do metano em etapas, a partir de compostos orgânicos complexos, mostra a importância das interações microbianas que buscam evitar o acúmulo de ácidos orgânicos e álcoois no meio em fermentação. São vários os tipos de bactérias que participam no processo (VAZOLLER 1993).

Os organismos da biodigestão anaeróbia apresentam um elevado grau de especialização metabólica. A eficiência do processo anaeróbio depende, portanto, das interações positivas entre as diversas espécies bacterianas, com diferentes capacidades degradativas. Os intermediários metabólicos de um grupo de bactérias podem servir como nutrientes ao crescimento de outras espécies. Assim, observa-se a ocorrência de várias reações de degradação dos compostos orgânicos e a dependência das mesmas da presença do hidrogênio formado no sistema.

A remoção do hidrogênio nos sistemas anaeróbios é feita pela ação de bactérias anaeróbias hidrogenotróficas, representadas por espécies de metanobactérias e de redutoras do íon sulfato. A cooperação entre as bactérias produtoras e consumidoras de hidrogênio, sob condições anaeróbias, é denominada “transferência de hidrogênio entre espécies”.

Na prática, contudo, a natureza dos substratos orgânicos presentes nos resíduos em um biodigestor é raramente tão bem definida ou, tão simples como a glicose. Além disso, os reatores anaeróbios podem receber cargas orgânicas variáveis, e portanto, quase sempre, os ácidos orgânicos estão presentes.

A concepção dos reatores anaeróbios avançados iniciou como uma resposta à necessidade de tratamento das águas residuárias com elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio. Na Europa, durante o início dos anos 80, a biodigestão anaeróbia tornou-se então atraente, pois possibilitou o tratamento de diferentes tipos de águas residuárias de origem industrial. Particularmente no Brasil, as pesquisas realizadas com bioreatores como os filtros anaeróbios e o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, permitiram a adoção com sucesso desses sistemas não somente para as águas residuárias de origem industrial, como para os esgotos sanitários.

Os elevados desempenho dos biodigestores anaeróbios modernos, denominados avançados ou não-convencionais, é consequência da organização eficiente dos microrganismos anaeróbios e sua retenção no reator. Os microrganismos fisicamente organizados em aglomerados bacterianos, grânulos biológicos, ou em biofilmes, ficam facilmente retidos dentro do sistema. A presença de um material que suporte a adesão dos microrganismos não é obrigatória em alguns reatores, como no caso do lodo granulado dos reatores de fluxo ascendente e manta de lodo

A utilização dos processos anaeróbios para o tratamento de resíduos possui várias vantagens sobre os processos aeróbios, tais como: - baixa produção de lodo; - poucos requerimentos nutricionais à fermentação; - baixo ou nenhum gasto de energia; - aplicação de elevadas cargas orgânicas; - recuperação potencial de energia na forma de metano (*biogás*); - degradação de certos compostos tóxicos, tais como halogenados recalcitrantes à degradação aeróbia; - habilidade em preservar a atividade do lodo por longos períodos sob ausência de alimentação.

3.3 - O tratamento de Efluentes Hídricos na Indústria de Papel e Celulose

Existem vários tipos de efluentes setoriais nas fábricas de celulose, cada um com características físico-químicas particulares. O volume, a concentração de material orgânico e inorgânico, a temperatura e o pH de cada efluente podem variar bastante.

Os primeiros sistemas de tratamento de água residuária foram projetadas para remover a parte mais visível dos constituintes poluentes, os sólidos sedimentáveis. Essa remoção era realizada através de sedimentação simples, hoje conhecida como tratamento primário. Porém logo se notou que apenas essa fase não era suficiente, pois os corpos receptores ainda estariam sofrendo impactos, pois o material orgânico continuava presente nestes efluentes.

Para a remoção do material orgânico foram desenvolvidos sistemas mais eficientes de tratamento, que comumente são chamados de tratamento secundário.

Para que ocorra esse processo de remoção da matéria orgânica, existem dois mecanismos: Um aeróbio, quando o material é oxidado para produtos minerais e anaeróbio, que pode se desenvolver quando não há disponibilidade de um oxidante químico adequado para o material orgânico (ADRIANUS 1994).

Separadas as fases, sólida e líquida, dos efluentes hídricos o processo de tratamento prossegue com o tratamento biológico secundário. Nas indústrias de papel e celulose a grande maioria dos sistemas de tratamento biológico usa o mecanismo aeróbio, distinguindo-se os sistemas com lodo fixo (filtro biológico). Algumas instalações empregam o sistema de digestor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) com manta de lodo, que está sendo aplicado com muito sucesso, em especial como forma de pré-tratamento.

No tratamento por lodos ativados a fase líquida passa pelos tanques de aeração e os decantadores secundários, enquanto que a fase sólida é adensada e desaguada antes da disposição final.

Quando se empregam lagoas aeradas, a fase líquida é tratada em uma lagoa com aeradores de superfície e, em seguida, em uma lagoa de polimento final. Por sua vez a fase sólida requer a dragagem periódica do fundo das lagoas e a disposição final do lodo.

Atualmente no Brasil, quase 100% das empresas produtoras de celulose e papel possuem o sistema primário e secundário para tratamento de seu efluente (OLIVEIRA 1997). Mas por um lado, sabemos que a indústria de celulose e papel vem sofrendo modificações contínuas no seu processo produtivo, de forma a melhorar o seu produto e reduzir o impacto ambiental de seus efluentes. Tais modificações vem sendo introduzidas paulatinamente nas fábricas, tornando-as mais propensas a adoção de novos processos e tecnologias (MUDADO 2000).

3.4 - Utilização de membranas

A grande vantagem da utilização de membranas é que elas podem se apresentar como tratamento em nível terciário. O efluente final obtido (permeado) apresenta qualidade constante com menor contaminação bacteriológica (LAPOLLI 1998).

Membranas são estruturas capazes de separar partículas de uma suspensão ou moléculas de uma solução. Existem membranas com diferentes propriedades físicas e químicas, e o transporte através destas pode ser feito pela diferença de pressão, de concentração e de temperatura (MUDADO 2000).

O trabalho prático dessas barreiras fundamenta-se nas propriedades das membranas semi-permeáveis que podem ser definidas como o conjunto de métodos e propriedades concernente ao transporte de matéria através de materiais com permeabilidades seletivas. Uma membrana semi-permeável é, portanto, uma barreira que permite certas transferências de matéria entre dois meios que ela separa. A figura 3.3 apresenta os diferentes tipos de filtração segundo o tamanho médio das partículas e o tamanho dos poros da membrana.

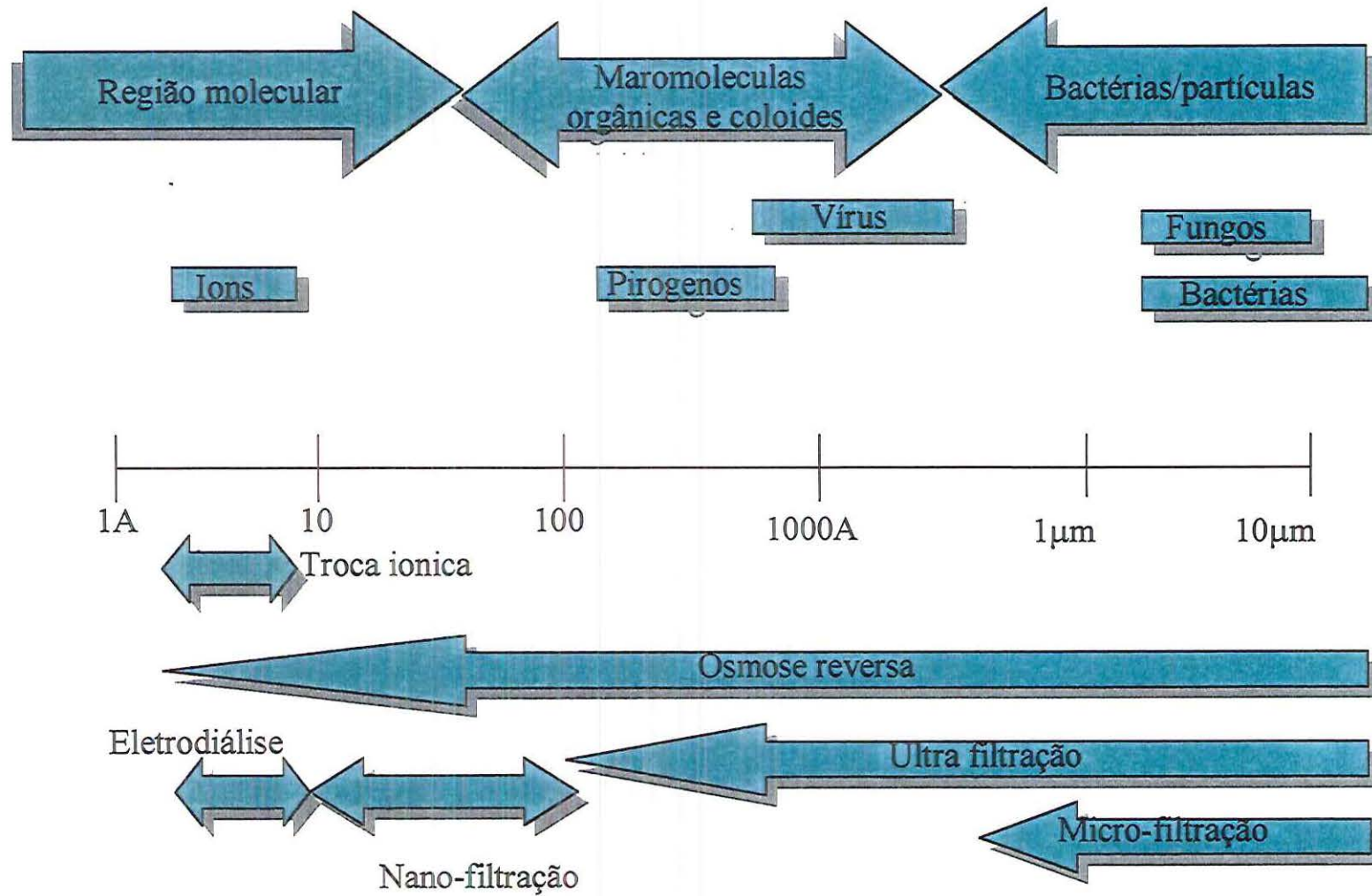


Figura 3.3: Diferentes tipos de filtração segundo o tamanho das partículas (Manual técnico Dow Química)

Inúmeros são os processos de separação por membranas e eles podem ser classificados de acordo com a força motriz necessária a separação.

Nos processos de membranas existentes não se observa diferença significativa entre os processos de microfiltração e ultrafiltração, a não ser pelo maior diâmetro dos poros das membranas de microfiltração e da menor pressão, normalmente utilizada para se promover a separação ou concentração de microparticulas. Comparadas com a osmose reversa as diferenças, no entanto, são acentuadas.

Na osmose reversa, a membrana é relativamente densa e com microporos. A pressão de trabalho é bem superior em relação à microfiltração e à ultrafiltração. Na figura 3.4 Observa-se a diferença básica entre os três processos de filtração por membranas, sendo que essas diferenças estão relacionadas aos limites de separação e às pressões de trabalho normalmente utilizadas (PETRUS 1997).

Tabela 3.1: Principais processos com membranas e a força motriz necessária à separação (PETRUS 1997)

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ
Osmose Reversa	Diferença de Pressão
Ultrafiltração	Diferença de Pressão
Microfiltração	Diferença de Pressão
Pervaporação	Diferença de Pressão (vácuo)
Diálise	Diferença de Concentração
Eléctrodiálise	Diferença de Potencial Eléctrico

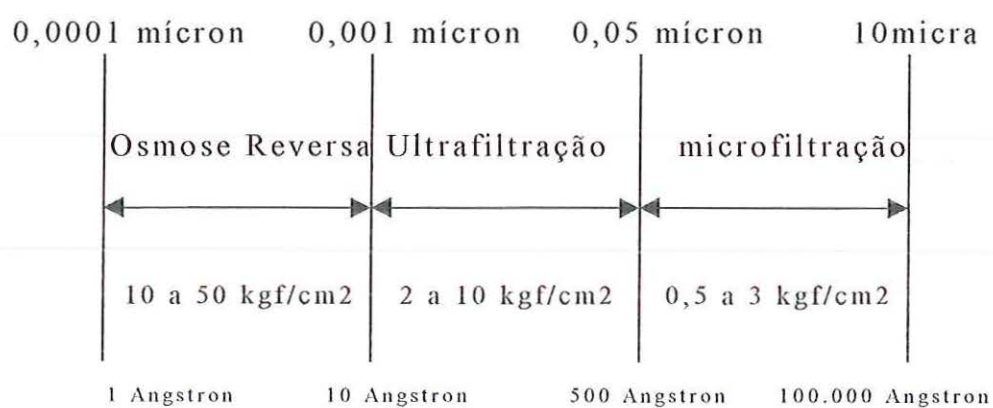


Figura 3.4: Diferenças entre alguns processos de membranas (adaptado PETRUS 1997)

3.4.1 - Membranas

O fenômeno da osmose é de fundamental importância na natureza já que o transporte seletivo através de membranas é essencial à vida e foi descrito pela primeira vez há mais de duzentos anos. A osmose natural, vital para sistemas biológicos, envolve a ação da água quando duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana semi-permeável, da solução menos concentrada em direção à mais concentrada, até que as duas soluções atinjam o equilíbrio. Atingido o equilíbrio, o nível da coluna de solução do lado mais concentrado estará acima do correspondente à coluna do lado da solução mais diluída. A esta diferença de altura entre colunas denominou-se pressão osmótica.

O fluxo se processa porque a solução menos concentrada encontra-se em um estado de energia mais elevado.

A Osmose Reversa é obtida por meio da aplicação mecânica de uma pressão superior à pressão osmótica do lado da solução mais concentrada. Assim sendo, por esse processo pode ser retirada água pura de uma solução salina contida em um recipiente por uma membrana semi-permeável. Para isso basta que a solução em questão se encontre a uma pressão superior a pressão osmótica relativa à sua concentração salina. Na prática, esse efeito é obtido pressionando-se a solução, por meio de uma bomba, por um câmara de pressão onde está contida a membrana, vaso este denominado permeador. A Figura 3.5 mostra o Fluxograma da separação por membrana.

A água pura e a solução agora mais concentrada são retiradas de forma contínua dos dois lados da membrana, de modo que a pressão osmótica e a concentração de sais se mantenham em níveis aceitáveis para que o processo não seja interrompido. A água assim obtida é denominada de permeado e a solução concentrada de concentrado ou rejeito.

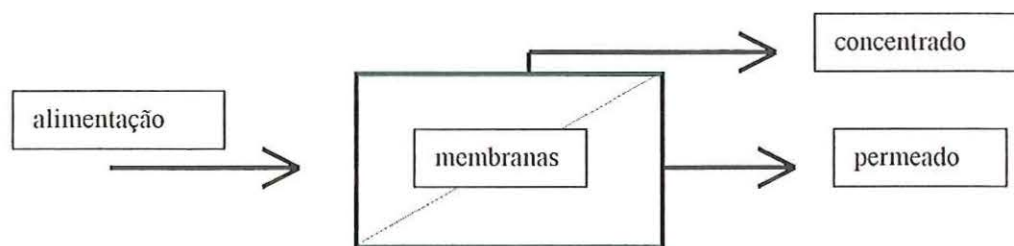


Figura 3.5: Fluxograma do processo de separação por membranas.

Adaptado (LAGE 1997)

A princípio, o processo de membrana é aplicado na separação, concentração e fracionamento de substâncias inorgânicas e orgânicas (iônicas ou não iônicas), em soluções aquosas ou não aquosas, tanto no estado gasoso como no estado líquido. Considerando o mecanismo de retenção de partículas de soluto preferivelmente às moléculas de água, o processo é regido por um fenômeno de superfície. A natureza química adequada da superfície do filme em contato com a solução a ser purificada, assim como a existência de poros de dimensões apropriadas na superfície deste filme constituem os requisitos indispensáveis ao sucesso deste processo de separação (MINERBO 1997).

Para uso na depuração de água, a natureza química do material que constitui a membrana deve demonstrar uma preferência à passagem de água e impedir a passagem de sais dissolvidos por sua superfície. A passagem de moléculas de água através da estrutura da membrana ocorre tanto pela presença de poros existentes em sua superfície como pelo fenômeno da difusão destas moléculas pela estrutura interna do filme que constitui a superfície de filtração da membrana. Tanto a natureza física como química da membrana determinam sua capacidade de transportar moléculas de água e rejeitar partículas ou sais dissolvidos (MINERBO 1997).

3.4.1.1 - Separação de Material de Natureza Inorgânica

A membrana deve possuir características tais que a passagem de água seja preferencial à passagem do soluto, isto é, o coeficiente de solução-difusão da água na membrana deve ser maior que do soluto.

Assim sendo, haverá menor troca de energia para a passagem de água do que para a passagem de íons, que, além de possuírem carga elétrica, têm moléculas de água fortemente associadas (MINERBO 1997).

3.4.1.2 - Separação de Material de Natureza Orgânica

É perfeitamente estabelecida a relação entre o tamanho da molécula e a percentagem de remoção. Este fato leva à conclusão de que o principal mecanismo nesse caso é o “peneiramento” físico da molécula. Mais de 99% das substâncias com peso molecular acima de 300 são rejeitados pelas membranas de osmose reversa. Esta percentagem diminui na medida em que diminui o peso molecular, sendo que para substâncias com peso molecular abaixo de 100, as membranas praticamente não se constituem em obstáculos (MINERBO 1997).

3.4.1.3 - Tipos de Membranas Existentes

Uma membrana de osmose reversa consiste basicamente de uma película fina e densa que recobre um substrato poroso que garante a sua resistência. Foram criados dois tipos básicos de membranas de osmose reversa, a saber, as membranas assimétricas e as membranas de película extrafina composta (MINERBO 1997).

3.4.1.4 - Membranas Assimétricas

Em uma membrana assimétrica, a película fina da superfície e substrato poroso que lhe oferece suporte são feitos do mesmo polímero e possuem composição química idêntica. Estas duas estruturas são fabricadas em uma única etapa de produção, sendo que a fina película superficial possui a capacidade de rejeitar sais dissolvidos durante a permeação da água, enquanto, que o substrato poroso providencia a resistência física à estrutura, não possuindo, entretanto, a capacidade de restringir o fluxo do permeado.

Este tipo de membrana possui custos de fabricação mais baixos por ser fabricada em apenas uma etapa de produção. Entretanto, é muito difícil a obtenção de um produto de elevada qualidade, devido à existência de pequenos poros formados na superfície da membrana. Este problema só pode ser resolvido com a utilização de práticas que

acabam por determinar o aumento da espessura da película fina, reduzindo, conseqüentemente, o fluxo de água permeada. Outro problema que ocorre durante a utilização de tal tipo de membrana é a sua tendência a compactar-se em uma estrutura cada vez mais densa sob a aplicação de elevadas pressões de modo contínuo durante o regime de operação. Este fenômeno é conhecido como compactação da membrana e seus efeitos durante a vida útil da mesma devem ser levados em conta na fase de projeto do sistema (MINERBO 1997).

3.4.1.5 - Membranas de Película Extrafina Composta

As membranas de película extrafina composta possuem, como no caso das membranas assimétricas, duas estruturas adjacentes: uma película extrafina responsável pela rejeição dos sais dissolvidos e uma camada ou substrato poroso responsável pela resistência física da estrutura total. Neste caso, entretanto, a diferença reside no fato de que essas duas estruturas são formadas por materiais diferentes e em duas etapas de fabricação. Este fato permite a obtenção de condições ótimas durante as etapas de fabricação de produção, o que acaba por otimizar também o desempenho do conjunto como um todo. Assim são obtidas taxas de rejeição de sais e valores de fluxo de permeado mais elevados. O filme que funciona como suporte possui maior porosidade e resistência à compactação (MINERBO 1997).

3.4.1.6 - Membranas de Acetato de Celulose

As membranas de acetato de celulose são mais antigas e, portanto, pertencem ao grupo das membranas assimétricas. Algumas de suas vantagens são as seguintes:

- baixo custo de produção;
- resistência ao ataque por cloro livre na água de alimentação.

Porém, elas possuem diversas desvantagens, entre as quais destacam-se as seguintes:

- ocorrência de hidrólise proveniente da ação de ácidos e álcalis;
- biodegradação;
- menores taxas de rejeição de sais (90% em média);
- problemas decorrentes de compactação da membrana;
- baixo fluxo de permeado, o que requer elevadas pressões de operação;

- tolerância mais estreita com relação à faixa de pH de operação aceitável (5 a 8 para a operação contínua e 3 a 9 para limpeza) e aos limites de temperatura de operação (0°C a 35°C) (MINERBO 1997).

3.4.1.7 - Membranas de Poliamida Aromática

As membranas de poliamida aromática possuem diversas vantagens em relação às membranas de acetato de celulose. Entre elas destacam-se as seguintes:

- taxas superiores de rejeição de sais;
- taxas superiores de rejeição à moléculas orgânicas;
- não são biodegradáveis;
- baixa taxa de compactação;
- limites de temperatura de operação mais amplos (0°C a 45°C);
- elevada taxa de rejeição de sílica (98% a 99,5%).

Porém, o problema do ataque pelo cloro à estrutura da membrana ainda é importante, o que exige a decoloração da água de alimentação.

De maneira geral é possível concluir que tanto sob a forma de película extrafina composta, ou sob a forma assimétrica, as membranas de poliamida aromática possuem a melhor combinação de produtividade, performance e durabilidade no campo das membranas de osmose reversa (MINERBO 1997).

3.4.1.8 - Configurações Geométricas

Existem 4 modelos usuais: o plano em quadro, o elemento enrolado em espiral, o tubular e o de fibra oca.

3.4.1.9 - Modelo Plano em Quadro (Plate and Frame)

O modelo plano em quadro tem diversas variedades empregadas na indústria. A mais comum consiste em placas delgadas recobertas em ambas as faces pela membrana, seladas nas bordas para impedir vazamentos. Estas placas lembram os antigos discos de vitrola pois em sua superfície existem ranhuras nas quais flui o permeado após passar através das membranas. O permeado chega, então a um tubo central na pilha de discos, por onde é coletado (MINERBO 1997).

3.4.1.10 - Modelo Enrolado em Espiral (Spiral Wound)

Este modelo é constituído por uma envoltória de membrana em torno de uma matriz de fibra de vidro e resina plástica. Esta matriz é ligada a um tubo perfurado, que está numa extremidade da envoltória da membrana. Toda a estrutura da envoltória da membrana é enrolada em torno de um tubo, ao modo de um rocambole, sendo o conjunto inserido em um vaso de pressão cilíndrico. A solução escoia sobre a membrana enquanto o solvente purificado, que passa pela mesma, flui para um sistema coletor por intermédio do tubo interno.

Os elementos são dispostos em série de modo que a solução de alimentação possa fluir através de um grande número de membranas (MINERBO 1997).

3.4.1.11 - Modelo Tubular (Tubular)

Os dispositivos tubulares consistem em feixes paralelos de tubos de parede rígidas, porosas ou perfuradas. As paredes internas estão revestidas por uma membrana. A alimentação pressurizada escoia no interior dos tubos e o ultrafiltrado goteja pela superfície externa e é reunido por dutos ou vasos apropriados (MINERBO 1997).

3.4.1.12 - Modelos de Fibras Ocas (Hollow Fiber)

O modelo de fibras ocas é constituído por fibras com um diâmetro externo de 25 a 250 micra e uma espessura de parede de 5 a 50 micra. A água afluenta, sob alta pressão, escoia sobre a superfície externa das fibras. A água permeada escoia para fora através da base destas fibras, e é coletada como produto.

Podemos classificar os quatros tipos básicos de configurações geométricas descritas em função de suas características:

- susceptibilidade à incrustações: fibra oca >> espiral >> plano em quadro > tubular;
- custo de fabricação: tubular > plano em quadro >> fibra oca, espiral;
- área necessária para a instalação: plano em quadro > tubular > espiral, fibra oca.

Atualmente, os modelos de configurações geométricas mais utilizados são o do elemento enrolado em espiral e o de fibras ocas, por possuírem a melhor relação de

área superficial do filme da membrana por unidade de volume ocupada pelo elemento. Estes modelos possuem custos de fabricação mais baixos e ainda possuem taxas de fluxo de permeado mais elevado (MINERBO 1997).

3.5 - Algumas Aplicações dos Processos de Separação por Membranas nas Indústrias de Polpa e Papel

Apesar de não ser utilizada com muita frequência na indústria de celulose e papel, o uso de membranas tem sido objeto de pesquisa desde o início dos anos 70, especialmente, no tratamento de efluentes. O objetivo mais notório destes primeiros estudos foi o de remover a cor dos efluentes nos estágios alcalinos do branqueamento. Mais recentemente as pesquisas foram direcionadas para a remoção de toxicidade dos efluentes de branqueamento. Atualmente, o maior desafio ambiental da indústria é a redução ou eliminação dos efluentes através da sua reutilização, o chamado fechamento de circuito (closed-cycle system). Certamente, o uso da tecnologia de separação através de membranas tem um campo promissor nesta área (MUDADO 2000).

O uso de membranas para concentrar suspensões líquidas nos processos de polpação e de fabricação de papel pode também ser atrativo, tendo como uma de suas principais vantagens a redução de energia em relação às tecnologias convencionais. A recuperação de produtos a partir de processos de fracionamento através de membranas poderá também vir a ter um futuro promissor na indústria de celulose e papel.

Pode-se destacar cinco grandes setores da indústria de polpa e papel onde o tratamento via processos com membranas já é viável:

- recuperação de lignina sulfonada do processo sulfito,
- recuperação de lignina alcalina no processo sulfato,
- concentração de licor sulfito esgotado,
- tratamento de efluentes do estágio de branqueamento,
- tratamento de água branca gerada na fabricação de papel.

Desde o início dos anos 70 as pesquisas consideravam o processo de utilização de membranas para remoção de cor, DQO, AOX, TOC, e a variedade de químicos dos efluentes. Ainda, o potencial para a remoção destes poluentes também tem sido

estudado pelo processo de membranas e por seus potenciais de conservação de energia, recuperação de água e matéria prima (NCASI 1998).

O emprego de processo de separação com membranas nas indústrias de polpa e papel teve início em 1971, quando a DDS (De Danske Sukkerfabrikker - Dinamarca) desenvolveu o primeiro processo de recuperação de lignina do processo sulfito para a sua utilização como ligante, aditivos e vanilina (NCASI 1998). Em 1973, foi instalada a sua primeira planta de ultrafiltração, substituindo o processo convencional de precipitação com excesso de cal. Empregando apenas o processo de ultrafiltração é possível obter um produto (lignina sulfonada) com 80% de pureza. Em algumas plantas a ultrafiltração é combinada com a diafiltração (adição de água de alimentação) obtendo-se um concentrado com 25% de sólidos totais, com lignina sulfonada de 95% de pureza.

No processo de polpação Kraft Sulfato a composição típica do licor negro produzido contém aproximadamente 41% de lignina alcalina (JONSSON apud LAGE 1997). O processo de ultrafiltração é utilizado na fabricação de adesivos. A diafiltração também é usada para obtenção de um produto mais puro.

Desde o início da década de 70 estudos tem sido realizado utilizando processos com membranas para o tratamento de água branca, que é um efluente da fabricação de papel. Os sérios problemas operacionais, causados pela polarização de concentração (fenômeno no qual a concentração de sais dissolvidos próxima à superfície da membrana é maior que a concentração média na que flui mais distante da superfície considerada) têm impedido que processos com membranas em tratamento de água branca tenham a sua implantação em escalas superiores à de laboratório. Vários exemplos destes processos são fornecidos por Jonsson e colaboradores (JONSSON & TRAGARDH apud LAGE, JONSSON & WMMERSTEDT apud LAGE 1997), utilizando membranas de polissulfona e membranas compostas. Com o desenvolvimento de novas membranas e módulos abrem-se novas perspectivas para aplicação destes processos para o tratamento de efluentes.

Os principais estudos e plantas instaladas de ultrafiltração, em escala de laboratório e piloto, estão concentrados no tratamento de efluentes do estágio da extração alcalina

(E) para a remoção de cor (remoção de 85% a 95%). Essa remoção está associada aos compostos de alto peso molecular provenientes da lignina.

Em 1987, Jonsson conduziu testes usando osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração para remoção de cor e DQO para o estágio alcalino e estágio ácido de uma planta de branqueamento. Sete membranas foram usadas a maioria de polissulfonas com vários MWCO (*molecular weight cutoff*), e avaliados algumas membranas comercialmente não disponíveis. Os modelos plano e quadrado (plate and frame) e tubular foram usados no sistema piloto. Pressões de 450psi foram usados para membranas de osmose reversa, para a ultrafiltração foram usadas pressões de 120psi, e para microfiltração pressões de 15psi. As melhores rejeições encontradas para cor (95%) e DQO (85%) foram com as membranas de ultrafiltração do tipo polissulfonas com MWCO de 2000 Dalton.

3.5.1 - Aplicação do processo de membranas na indústria de celulose e papel

(Este item foi retirado do relatório da NCASI (National Council For Air and Stream Improvement – Technical Bulletin n°.763 1998))

Membranas

Registros mostram que em indústrias de papel e celulose tem-se estudado processos de separação por membranas que usam diferentes forças motrizes. Estas forças são do tipo: gradiente de pressão, gradiente de concentração, gradiente elétrico e temperatura. Dentre esses, foram utilizadas só tecnologias que usam gradiente de pressão e gradiente elétrico.

Aplicação do processo de membrana

Em fábricas de celulose branqueada 60 a 90% da cor total do efluente são derivados do efluente do branqueamento. A maioria da cor (> 50%) do efluente do branqueamento é da fase da extração alcalina que equivale de 5 a 10% do efluente total da fábrica. Portanto o estágio alcalino é fonte de muitos estudos principalmente para fábricas que precisam reduzir cor.

Os primeiros estudos com membranas foram para a remoção de cor do efluente da fase de extração alcalina e foram feitas com membranas de osmose reversa feita de acetato de celulose. Até esta data o uso efetivo destas membranas tinha sido para dessalinizar águas. Deste estudo concluiu-se que estas membranas não eram compatíveis com o pH alto da extração alcalina, tendo como consequência o aumento de custo no processo e também o tratamento de efluentes do estágio alcalino com membranas de osmose reversa requer pressões muito altas (30atm) devido a considerações da pressão osmótica.

Destes dados preliminares, prosseguiram as investigações dos processos de ultrafiltração para a remoção de cor DBO e DQO do efluente da planta de

branqueamento e chegou-se a conclusão que apesar de bons resultados a baixa pressão, os custos não eram atraentes.

Registros do relatório NCASI mostram que com membranas de acetato de celulose usadas na ultrafiltração para ensaios com efluentes de estágio alcalino eram exigidos um pré-tratamento dos efluentes para neutralização do PH e redução de temperatura. Para membranas de polissulfonas foi observado que não é necessário esse pré-tratamento.

Com essa constatação foram desenvolvidas pesquisas com ultrafiltração em efluentes alcalinos com resultados de DQO e cor de 60 e 705 respectivamente com pressões de 60psi. Concluíram-se também que altas velocidades na superfície da membrana ajudam a manter as taxas de fluxo para prevenir a polarização da concentração e fouling. Porém, a membrana teve que ser processada por um ciclo freqüente de lavagem. Rejeição de sódio e cloretos eram desprezíveis.

Em 1991 estudiosos caracterizaram 13 membranas de ultrafiltração construídas de polissulfonas com pesos moleculares que variam de 100 a 30000 Dalton a temperaturas de 25°C e com pressão de 69 e 120psi. Observaram que a rejeição das substâncias química, eram as mesmas para ambos os tipos de membranas e concluíram que o MWCO da membrana nem sempre determinou o tamanho da molécula a ser rejeitada.

Os mesmos pesquisadores continuaram a pesquisa na qual se avaliaram membranas de ultrafiltração para tratamento de efluentes de plantas de branqueamento. Foram usados dois tipos de equipamento, um em escala de ultrafiltração e outra na escala de nanofiltração, foram testados seis membranas de ultrafiltração com pesos moleculares de 1000 a 20000 Dalton e três membranas de nanofiltração com pesos moleculares de 300 a 800 Dalton. O efluente da planta de branqueamento era proveniente de uma fábrica canadense de fibra longa que emprega deslignificação com O₂ e 50% de substituição de ClO₂. Os autores concluíram que este processo de separação de

membrana poderia ser operado com tratamento biológico, processos térmicos e processos de oxidação e que era necessário desenvolver os custos para o tratamento do concentrado.

3.6 - Processos Híbridos: Membranas / Biológicos

Muitos exemplos de combinação de dois ou mais processos (processos híbridos) são encontrados na literatura pois, em geral, estas combinações são mais vantajosas do que a utilização dos processos em separado. Os processos híbridos podem reduzir o custo total de produção, o consumo de energia e aumentar a eficiência de separação. A tecnologia de membranas é extremamente flexível quanto a sua utilização associada a outros processos, tornando-a, portanto, bastante atrativa para aplicações híbridas. Recentemente, a sua aplicação no tratamento de águas residuárias vem se destacando devido ao seu grande potencial para a produção de um efluente de alta qualidade.

A idéia de combinar filtração com membranas e processos biológicos para o tratamento de efluente da indústria de polpa e papel data da década de 80, quando as normas ambientais se tornaram mais rígidas. Entretanto a grande maioria das patentes pertinentes foram registradas recentemente e têm uma aplicação geral para tratamento de águas residuárias (LAGE 1997).

Segundo LAPOLLI 1998, a associação de processo híbrido para tratamento de esgoto sanitário, é uma alternativa eficaz. A qualidade de efluente torna possível a reutilização desse tipo de efluente, seja em meio agrícola, seja em meio industrial.

Uma patente específica (ALMEMARK & FROSTELLI 1990) sobre o tratamento de efluentes da indústria de polpa e papel foi depositada em 1990, a qual utiliza um estágio de tratamento biológico, aeróbio ou anaeróbio seguido de filtração com membranas, com reciclo do concentrado e descarte do permeado. O trabalho científico mais completo sobre o assunto é atribuído à este mesmo grupo e aborda a influência das condições de branqueamento e filtração por membrana no tratamento biológico do efluente de branqueamento Kraft.

3.7 - Condições para Aplicação do Processo de Membranas

O pré-tratamento adequado da água de alimentação, afluente de um sistema de membranas, é primordial para a operação bem sucedida do equipamento. Os requisitos básicos de pré-tratamento devem ser cuidadosamente avaliados sendo esta

etapa do processo de desmineralização considerada como o subsistema de maior importância dentro do sistema que constitui a instalação completa (MINERBO 1997). O pré-tratamento da água de alimentação deve permitir que o sistema como um todo possa operar de maneira contínua e confiável, evitando situações em que um elemento do sistema, projetado ou operado de modo impróprio, cause danos a outros componentes por obrigá-los a operar em condições mais adversas do que aquelas para as quais foram projetados (MINERBO 1997).

A influência do pré-tratamento na produtividade de um sistema de membranas, é mostrada pelo declínio na vazão do sistema decorrente do efeito de compactação das membranas. Três situações podem ocorrer:

- Pré-tratamento inadequado, exigindo limpezas químicas frequentes que tornam a aplicação da osmose reversa inviável tecnicamente.
- Pré-tratamento um pouco mais adequado, com redução na frequência das limpezas químicas, porém sem atingir viabilidade econômica
- Pré-tratamento adequado, que ainda exige limpezas químicas periódicas, porém atingindo a viabilidade econômica do processo de tratamento.

As funções básicas do pré-tratamento para um sistema de membranas são as seguintes:

Controle da fase sólida:

- material particulado na água de alimentação;
- TSS (sólidos suspensos totais, sólidos em suspensão)
- precipitados devido à oxidação de ferro;

Controle do crescimento biológico na superfície das membranas:

- controle do pH da água de alimentação;
- controle da temperatura da água de alimentação;
- remoção de agentes oxidantes;

O sistema de pré-tratamento da água de alimentação é influenciado pelos seguintes fatores:

- natureza da fonte da água de alimentação;

- composição físico-química da água de alimentação;
- tipo de membranas envolvidas no processo;
- aplicação e qualidade requerida para água produzida;
- especificações de projeto (ex.: nível de recuperação adotado).

A fonte da água de alimentação influencia o processo na medida em que, geralmente, contém grande quantidade de materiais suspensos de origem orgânica e inorgânica. Por estas razões estes tipos de água necessitam de sistemas de pré-tratamento mais sofisticados.

A aplicação da água produzida é um fator determinante na escolha do tipo e extensão do sistema de pré-tratamento a ser utilizado, uma vez que as especificações de qualidade requerida para a água produzida podem ser substancialmente diferentes (MINERBO 1997).

No caso da indústria de papel e celulose, experimentos desenvolvidos no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, têm demonstrado que muitos compostos considerados recalcitrantes aos tratamentos biológicos aeróbios, em condições adequadas e com adaptação dos meios de cultura, chegam a ter remoção superior a 90% quando submetidos a tratamentos anaeróbios. Tem-se observado redução significativa na concentração de organoclorados.

O pré-tratamento anaeróbio consiste na manutenção do efluente em um reator biológico que contém um lodo adaptado ao substrato em tratamento. O reator pode ser contínuo, atualmente os mais usados, ou em batelada. Esse tratamento provoca a solubilização de parte da matéria sólida e crescimento de microrganismos que em seu metabolismo transformam compostos complexos em outros mais simples, culminando com a formação de metano e gás carbônico. Os microrganismos são eliminados como lodo orgânico. Uma das vantagens dos processos anaeróbios é a baixa produção de lodo em relação àquela que é formado nos tratamentos aeróbios convencionais.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliados alguns procedimentos para o pré-tratamento analisando-se a qualidade da água obtida em cada etapa para um estudo posterior sobre o uso possível que pode ser dado à água pré-tratada.

A base de todo trabalho está na caracterização e controle das substâncias potencialmente incrustantes, eventualmente presentes no afluente do equipamento de filtração por nanofiltração. Já se verificou que o sucesso na operação, a longo prazo, de um equipamento de nanofiltração é fácil de ser atingido, desde que este seja precedido de um método apropriado para o pré-tratamento da água de alimentação.

A seleção do sistema de pré-tratamento, a ser aplicado neste trabalho, objetiva maximizar a eficiência da remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, aumentando a vida útil das membranas figura 4.1.

Para esta pesquisa foram utilizados efluentes gerados em uma indústria de celulose, coletados nos estágios de extração ácida e alcalina da planta de branqueamento.

Os volumes dos reatores e o projeto de equipamento experimental de filtração por nanofiltração foram determinados, em função de melhor avaliação da capacidade de armazenamento das amostras e custos de transporte.



Figura 4.1 – Fluxograma do tratamento empregado neste trabalho.

O condicionamento do efluente do tratamento biológico, para que possa ser recebido pelo equipamento de nanofiltração, consistiu em decantação, seguida de floculação/filtração. A floculação/filtração foi empregada para simular as operações de floculação seguida de flotação por ar dissolvido. Essa última operação não pode ser empregada por que equipamentos disponíveis exigiam um volume de efluentes maior que o disponível. Assim sendo Experimentos realizados em uma instalação piloto, tratando os efluentes de um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo - UASB - que tem esgoto sanitário como substrato, mostraram que o processo anaeróbio tem proporcionado remoção significativa de diversos metais resultando em eficiência global para o sistema de tratamento superior a 95%.

Em resumo, a metodologia consistiu na execução de tratamento biológico anaeróbio seguido de pós-tratamento para retirada de material sólido – floculação/filtração antes da aplicação de nanofiltração.



4.1 - PROGRAMAÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL E MÉTODOS DE MEDIDA

Para atingirmos os objetivos propostos neste trabalho foram desenvolvidas sete etapas experimentais, conforme descrito a seguir:

- Descrição do processo de branqueamento e caracterizações qualitativa e quantitativa da mistura de efluente ácido e alcalino do processo de branqueamento.
- Construção do recipiente para adaptação dos microrganismos
- Construção do reator para tratamento anaeróbio
- Avaliação do processo de floculação / filtração
- Construção do filtro para nanofiltração
- Realização dos experimentos aplicando o tratamento completo
- Análises de resultados

Os métodos e equipamentos utilizados nas análises dos parâmetros dos ensaios físico-químicos e microbiológicos estão descritos a seguir:

sólidos totais: método gravimétrico de acordo com a metodologia descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

pH: método potenciométrico, conforme descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Temperatura: método termométrico com a utilização de termômetro de mercúrio.

Sólidos suspensos: método gravimétrico de acordo com a metodologia descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed), com o emprego de membrana de fibra de vidro GF52c, Ø 47 mm, abertura 1,2µm, marca SCHLEICHER & SCHULL.

sólidos decantáveis: método volumétrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

DQO: método espectrofotométrico, com refluxo fechado, utilizando o digetor HACH-CDO e o espectrofotômetro DR 2000 (HACH) no comprimento de onda de 620nm. Metodologia descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

DBO: método descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Condutividade: método potenciométrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed)

Cor: método espectrofotométrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed) com a utilização dos espectrofotômetros, marca HACH, modelos DR 2000 e DR 4000 para leitura no comprimento de onda de 455nm .

Cloretos: método do nitrato de mercúrio descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Metais: método espectrofotométrico com a utilização de espectrofotômetro de absorção atômica descrita no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Turbidez: método espectrofotométrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Dureza: método titulométrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Sulfeto: método espectrofotométrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Sulfato: método turbidimétrico descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Fosfato total: determinação colorimétrica, método do ácido ascórbico descrito em Menzel e Valaro (1964).

Nitrato: descrito no Standard Methods for examination of Water and Wastewater 1995 (19ª ed).

Análises microscópicas: microscópico com a utilização do fotomicroscópio óptico OLYMPUS, modelo BH-2.

O afluente de cada etapa foi avaliado, indicando-se qual processo industrial poderia, eventualmente, aceitar aquele afluente para reuso.

As amostras foram caracterizadas após uma análise com no mínimo três repetições, em cada uma das etapas do sistema adotado.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

1ª Etapa: Detalhamento do processo de branqueamento da indústria de celulose

Esta etapa teve como objetivo conhecer o processo de fabricação de celulose, principalmente a etapa de branqueamento da pasta, que é responsável pela emissão dos efluentes com a maior carga orgânica, assim como caracterizar o efluente para início do experimento.

Para esta pesquisa foram utilizados efluentes gerados em uma indústria de celulose, coletados nos estágios de extração ácida e alcalina da planta de branqueamento. Para diminuir a necessidade de grandes volumes de amostras, que inviabilizariam a execução dos ensaios nos Laboratórios do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, exigindo que todos os testes fossem feitos na própria indústria, os testes foram realizados em bateladas

4.2.1 Caracterização do efluente da indústria de celulose.

A caracterização físico-química do efluente bruto teve o objetivo de verificar as variações da carga orgânica. Para tanto foi feita a coleta do efluente ácido e alcalino (60% de efluente ácido e 40% de efluente alcalino), do processo de branqueamento. Com esses efluentes fez uma mistura para atingir PH próximo de 7 e em seguida fez-se no laboratório da EESC-USP a caracterização dos seguintes parâmetros:

- PH, cor, alcalinidade,
- Turbidez, dureza, sólidos decantáveis, SV, ST, SS.
- DQO, DBO, TOC
- Cloretos, sulfato,
- Fosfato, Nitrato,

4.3 - FASE EXPERIMENTAL

4.3.1 -1ª Etapa: Descrição da fase de adaptação

Após a caracterização do efluente, efetuou-se a fase de adaptação dos microrganismos anaeróbios. O lodo foi coletado de um reator UASB que tratava esgoto sanitário. A fase de adaptação utilizou um recipiente fechado de acrílico, com capacidade para armazenar 17 litros, assim distribuídos:

5 litros colocou-se lodo proveniente do reator anaeróbio UASB,

2,5 litros de efluente de industria de celulose e

2,5 litros de meio basal Zinder,

mais vitaminas, bicarbonatos, fonte de carbono e solução redutora, totalizando um volume próximo a 10 litros.

Os 7 litros restantes foram usados como headspace. Esta adaptação foi feita numa sala climatizada, mantida a temperatura ideal, de 35°C, para o bom desenvolvimento dos microrganismos. As substituições eram feitas após determinação da DQO diária. Observado o resultado constante realizava-se a troca do efluente na proporção inicial (50% de efluente e 50% de meio basal Zinder). O procedimento descrito repetiu-se até que se atingiu uma remoção próxima a 60% da carga orgânica, com isso foi retirado o meio basal. A fase de adaptação ocorreu num período de 6 (seis) meses.

Na fase de adaptação toda a troca de efluente era colocada a mesma quantia de efluente e meio basal Zinder. Após a fase inicial, gradativamente a quantia de meio Zinder foi diminuindo até cessar totalmente a adição deste nutriente.

A adaptação foi observada através da redução de 60 a 70% de DQO, pela produção de gás que era observado pelo borbulhamento da mangueira de saída imersa na água e a boa formação de flocos observada através da microscopia conforme mostrado na Figura 4.3.

As análises eram feitas de 24 em 24 horas e o comportamento da biomassa era observado através de análises de DQO.

Na microscopia observou-se a formação de flocos e a presença de bactérias metano sarcinas as quais estão presentes em lodos estabilizados. Verificava-se a produção de gases, derivado do trabalho microbiológico na degradação da matéria orgânica.

4.3.2.- 2ª Etapa: Início da fase experimental

A partir do momento em que o lodo biológico se mostrou adaptado começou-se a fase experimental que foi dividida em:

- Tratamento anaeróbio
- Floculação / Filtração
- Osmose reversa

4.3.3 - Tratamento Anaeróbio em Batelada

Após a caracterização inicial o efluente era submetido ao tratamento anaeróbio, isto é, um reator de três litros, com um litro de lodo, um litro de efluente e um litro de head-space. Esse efluente era submetido a 48 horas de tratamento (remoção de 60 a 70% da DQO após a adaptação), tempo suficiente para a estabilização da DQO.

Passadas 48 horas era trocado o efluente, que retirado do reator anaeróbio era colocado num recipiente e conservado sob refrigeração. Ao final de uma semana era feita uma homogeneização dos efluentes diários e a caracterização do efluente tratado na etapa do reator anaeróbio. Após essa caracterização o efluente era submetido a 2ª etapa do experimento.

O reator de 3 litros é descrito conforme Figura 4.2.

Esse nível de tratamento ainda é inadequado para o condicionamento da água para aplicação do processo de osmose reversa. A duração das membranas seria curta. Portanto foram testados sistemas de floculação/filtração adicionais.

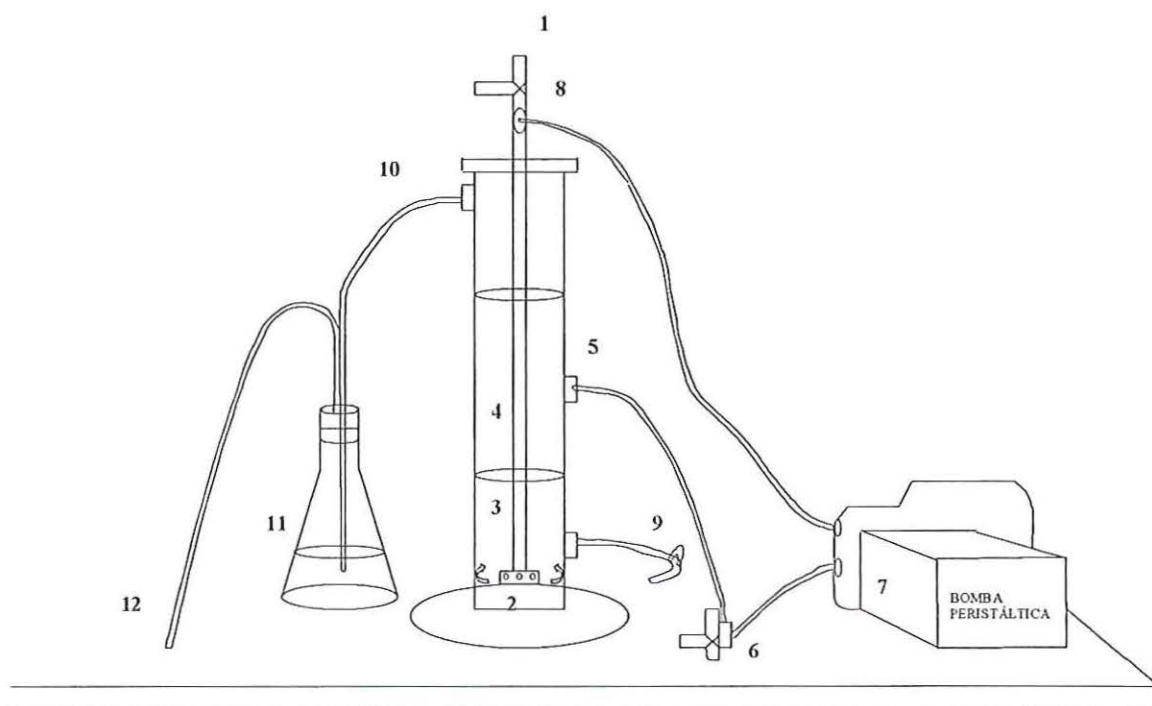


Figura 4.2: esquema do reator anaeróbio usado no experimento

Descrição do reator:

- 1- injeção do efluente no reator (início do tratamento)
- 2- distribuição do efluente dentro do reator
- 3- volume ocupado pela massa biológica (volume-1 litro)
- 4- volume ocupado pelo efluente a ser tratado (volume 1 litro)
- 5- ponto de recirculação do efluente.
- 6- ponto de amostragem para análise de DQO
- 7- bomba para recirculação do efluente
- 8- ponto de retorno do efluente recirculado
- 9- ponto de amostragem do lodo para microscopia eletrônica
- 10- mangueira para saída de gás produzido pela degradação anaeróbia (headspace)
- 11- recipiente com água para borbulhamento do gás
- 12- mangueira para saída do gás

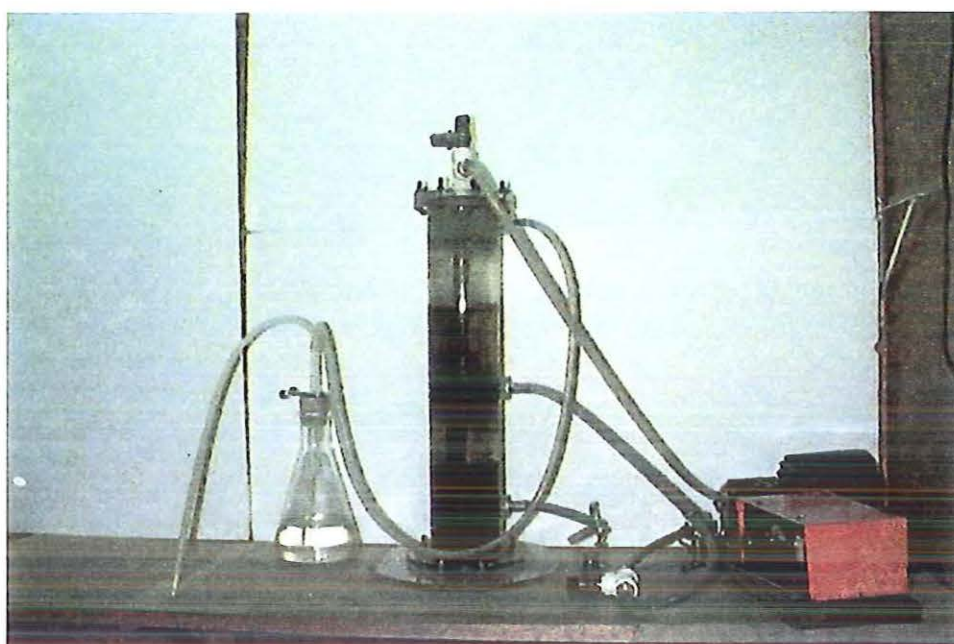


Figura4.3: Instalação do reator anaeróbio com recirculação

4.3.4 - Floculação / Filtração

O efluente foi submetido a ensaios de floculação / filtração. No laboratório da EESC-USP utilizou-se um jar-test onde se conseguiu o ponto ideal de floculação com o auxílio de leite de cal (CaCO_3) para correção de pH em 8 e sulfato de alumínio (AlSO_4) como floculante.

Em condições industriais a floculação poderia ser seguida de flotação no entanto essa operação não pode ser empregada por que os equipamentos disponíveis exigiam um volume de água a ser tratada maior que o disponível. Assim sendo escolheu-se um filtro que proporcionava a mesma eficiência de remoção que tem sido observada na flotação por ar dissolvido – papel de filtro

Whatman 42.

4.3.5 - Nanofiltração

A base de todo trabalho está na caracterização e controle das substâncias potencialmente incrustantes, eventualmente presentes no efluente do equipamento de filtração por nanofiltração. Já se verificou que o sucesso na operação, a longo prazo de um equipamento de nanofiltração é fácil de ser atingido, desde que este seja procedido de um método apropriado para o pré-tratamento da água de alimentação.

A seleção do sistema de pré-tratamento, aplicado neste trabalho, objetiva maximizar a eficiência da remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, aumentando a vida útil das membranas. A Figura 4.5 mostra a montagem do equipamento de filtração.

O trabalho experimental foi realizado durante quatro semanas, acumulando-se durante a semana o efluente do tratamento biológico para receber o pós-tratamento físico-químico. Durante todos os ensaios foi mantida a mesma membrana, fornecida pela empresa OSMONICS Inc., cujas características encontram-se resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características da membrana de nanofiltração

Fornecedor:	OSMONICS Inc. (EUA)
Peso molecular - (faixa de corte nominal aproximada):	1.100 a 8.000
Tipo de polímero:	HP
Pressão de trabalho:	6,9 bar (máxima: 69 bar)
Faixa de pH recomendado:	0,5 a 13
Temperatura máxima:	100°C
Concentração máxima de cloro livre recomendada:	25ppm

**Figura 4.4:** Instalação do filtro de Nanofiltração

5 – RESULTADOS

1ª etapa – tratamento anaeróbio

A primeira etapa do trabalho conforme descrito anteriormente, foi realizada utilizando um reator anaeróbio UASB em escala de laboratório com adaptação do lodo proveniente de um tratamento de esgoto sanitário. Nessa etapa, foram realizadas análises microscópicas para avaliar as bactérias presentes nos reatores. As análises foram feitas em um microscópio óptico Olympus modelo BH-2, examinando amostras de lodo retirada dos reatores de adaptação.

COLETA 1 – fase de adaptação de microorganismos. Primeira coleta após uma semana de inoculação com efluente de branqueamento e solução basal Zinder.

As fotos mostram a presença de bacilos de dimensões variadas, curvos, delgados e cocobacilos fluorescentes indicando o início da adaptação com o efluente industrial.



Figura 5.1: Bacilos com dimensões variadas (curvos e delgados)

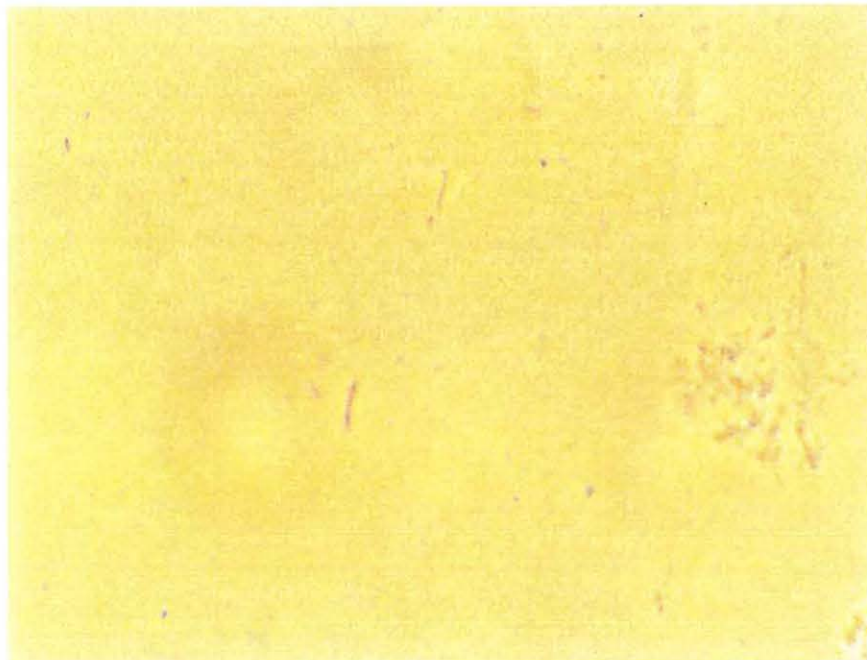


Figura 5.2: Bacilos com dimensões variadas (curvos retos e delgados) cocos e diplococos

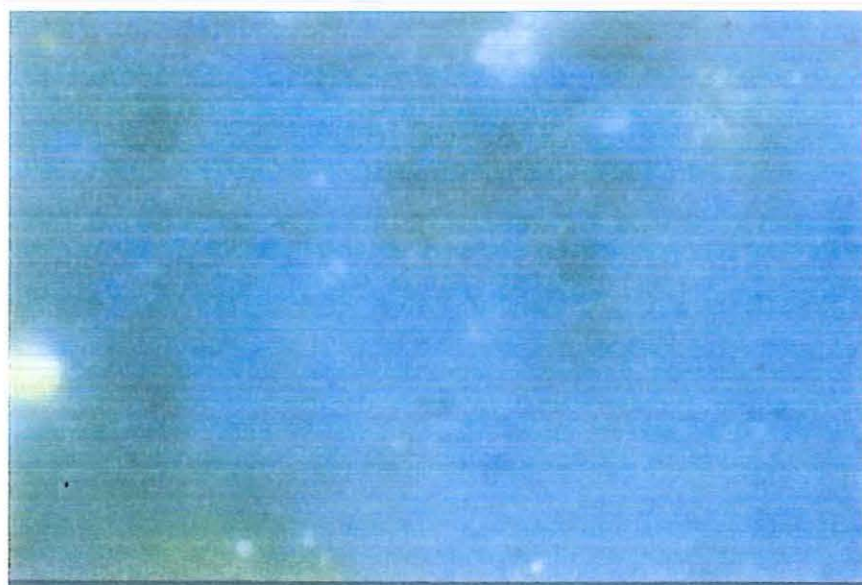


Figura 5.3: bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos)

COLETA 2 – Aspectos gerais do lodo do reator analisado após duas semanas do início de adaptação. A microscopia mostra a presença de bacilos e cocos metanogênicos comum a lodos em fase de adaptação. Houve aumento em relação a primeira semana.

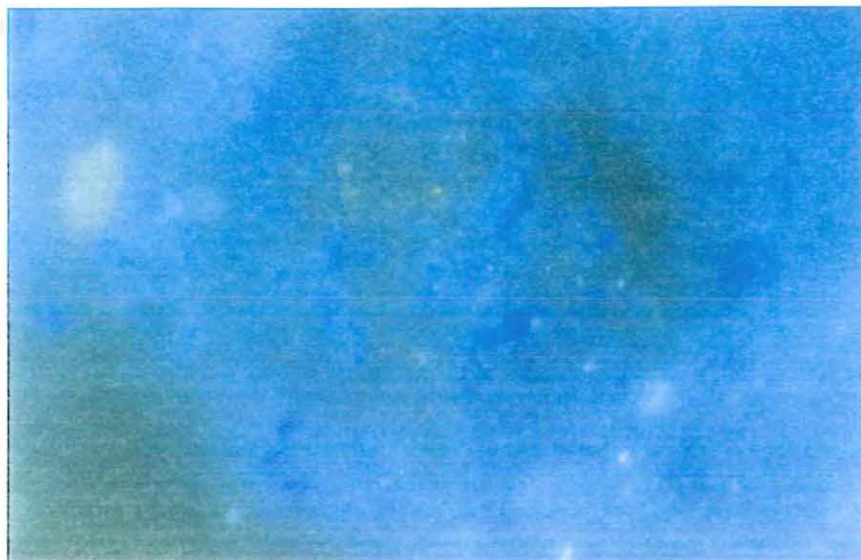


Figura 5.4: bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos)

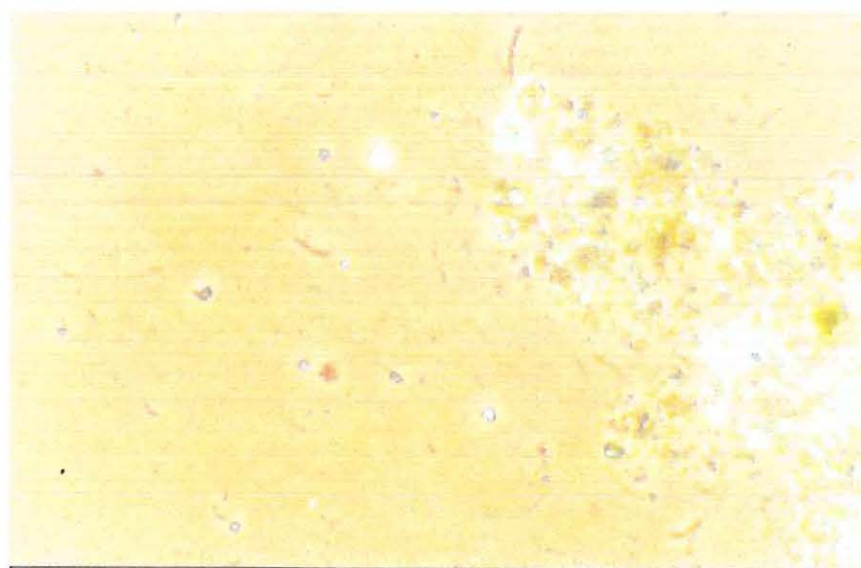


Figura 5.5: bacilos com dimensões variadas (curvos retos e delgados)

COLETA 3: Aspectos gerais do lodo do reator analisado após três semanas do início de adaptação. A microscopia mostra a presença de bacilos e curvos metanogênicos comum a lodos em fase de adaptação. Observa-se o aumento de bacilos e o início da formação de flocos.

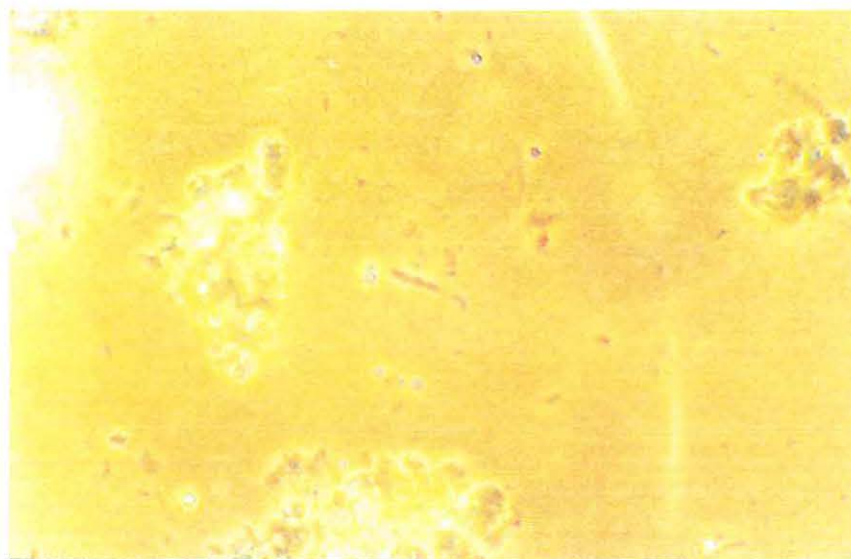


Figura 5.6: Bacilos curvos e em cadeia

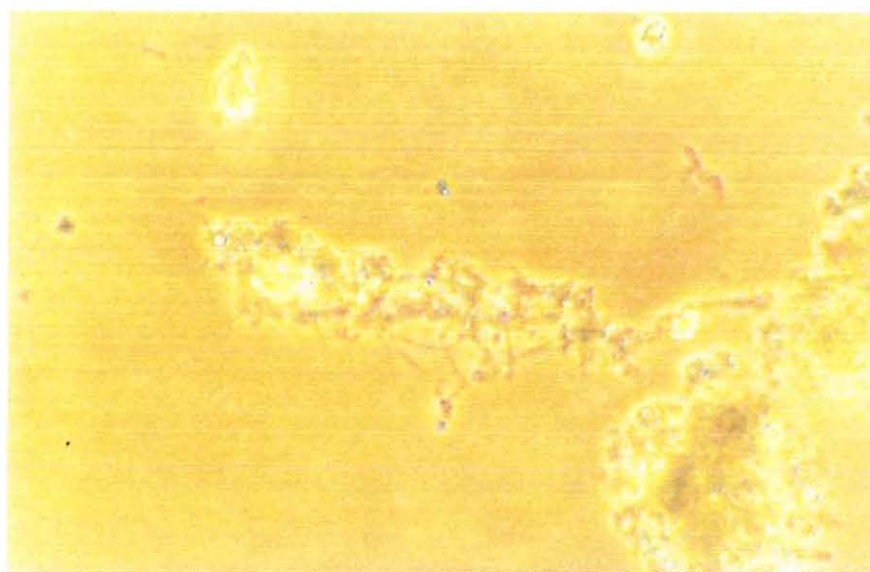


Figura 5.7: Bacilos curvos e filamentos



Figura 5.8: Bacilos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos)

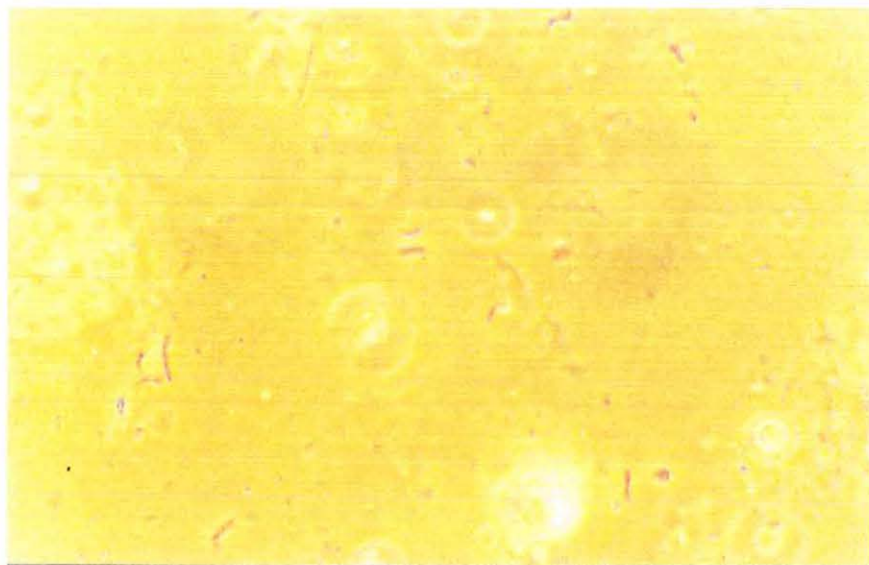


Figura 5.9: Bacilos com dimensões variadas (curvos) e cocobacilos

COLETA 4: Aspectos gerais do lodo do reator analisado após um mês do início de adaptação. A microscopia mostra a presença de bacilos e cocos metanogênicos comum a lodos em fase de adaptação.

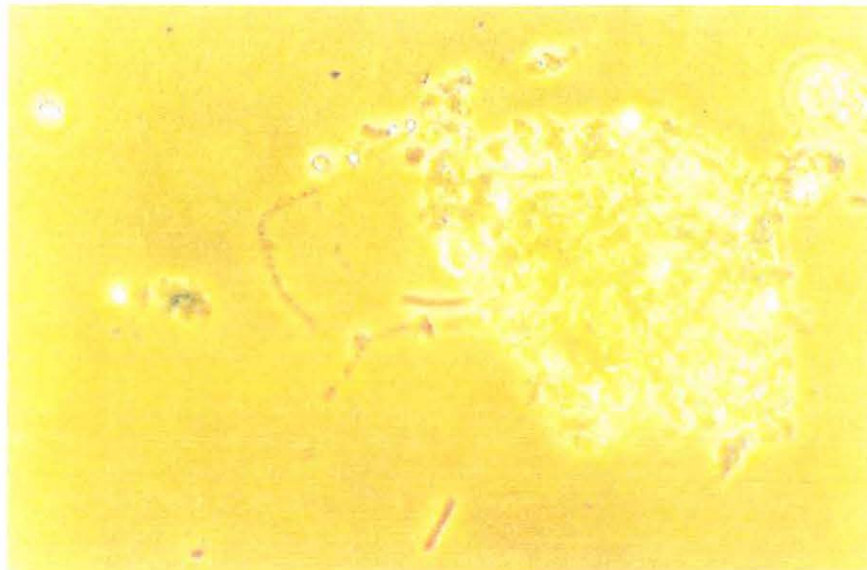


Figura 5.10: Filamentos com estruturas internas semelhantes a precipitados inorgânicos

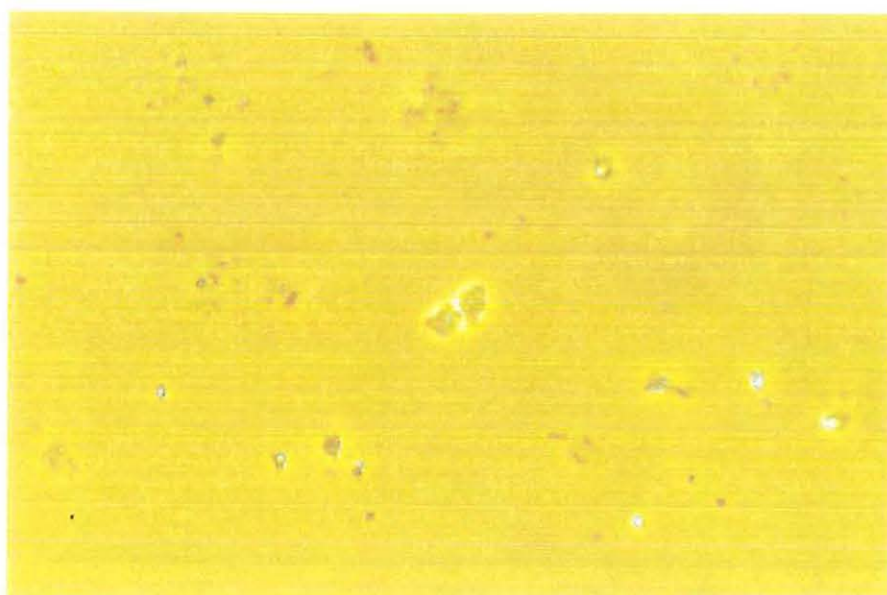


Figura 5.11: Agrupamentos de cocos não fluorescentes

COLETA 5: Aspectos gerais do lodo do reator analisado após 45 dias do início de adaptação. A microscopia mostra a presença de cocobacilos e cocos fluorescente e filamento semelhante a *Methanosaeta* comum a lodos em fase de adaptação.



Figura 5.12: Filamento septado semelhante a hifa de fungo



Figura 5.13: Filamento semelhante a *Methanosaeta* sp

COLETA 6: Aspectos gerais do lodo do reator analisado após quatro meses do início de adaptação. A microscopia mostra a presença de cocobacilos e cocos fluorescentes e filamentos semelhantes a *Methanosaeta* sp comum a lodos em fase de adaptação.



Figura 5.14: cocos e cocobacilos fluorescentes (metanogênicos)

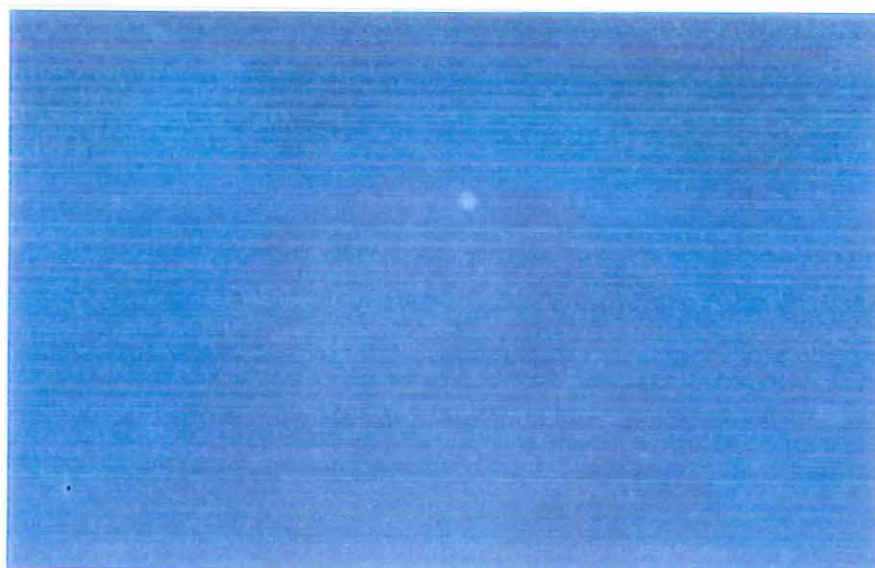


Figura 5.15: cocos fluorescentes (metanogênicos)

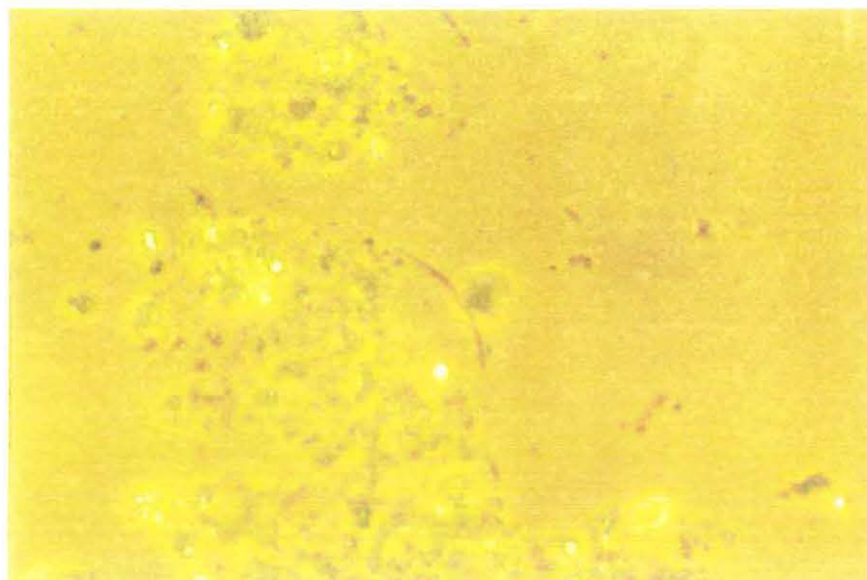


Figura 5.16: filamentos semelhantes a *Methanosacta* sp



Figura 5.17: bacilos com dimensões variadas e diplococos

FINAL: Aspectos gerais do lodo do reator analisado após adaptação. A microscopia mostra a presença de *Methanosarcinas* sp, *Methanosaeta* sp bacilos e curvos muito bem formados.

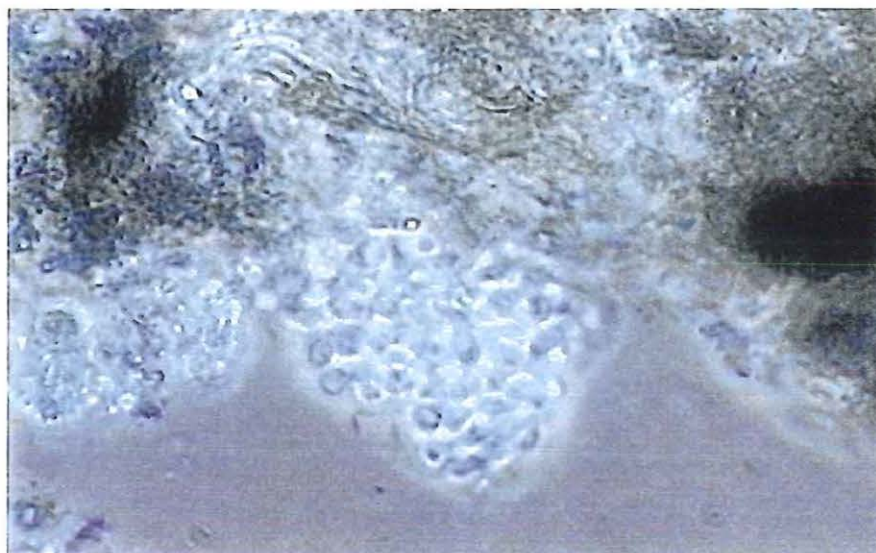


Figura 5.18: Sarcinas fluorescentes semelhantes a *Methanosarcina* sp

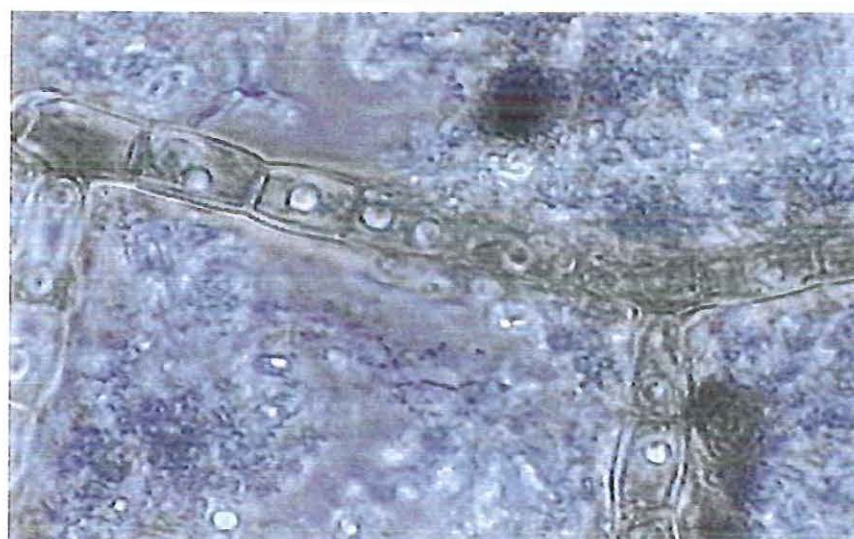


Figura 5.19: filamento semelhante a hifa de fungo

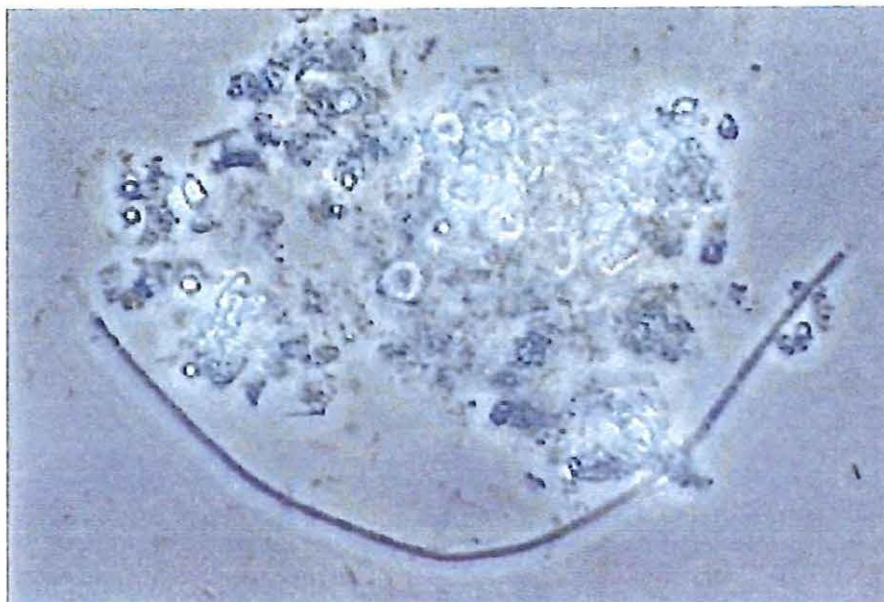


Figura 5.20: Filamentos semelhantes a *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp

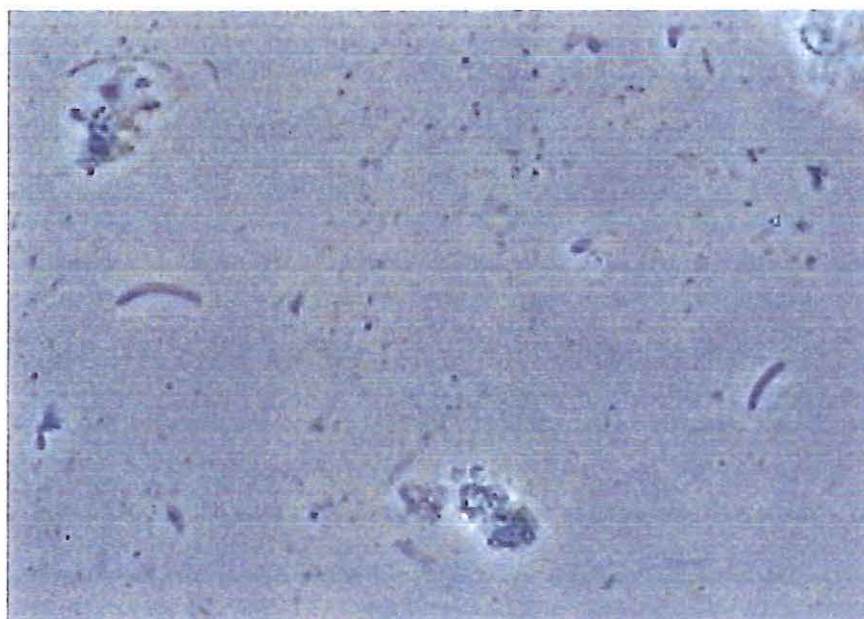


Figura 5.21: Bacilos curvos

2ª etapa: Fase de floculação / filtração que antecede a filtração por membranas é demonstrada na tabela 5.5 e 5.6

BRANCO: A amostra em branco, feita na microscopia eletrônica de varredura (MEV) do departamento de física da USP mostra a superfície da membrana limpa e a tabela 1 representa a composição química da membrana.



Figura 5.22: Microscopia eletrônica de varredura mostrando a superfície limpa da membrana

Tabela 5.1: Quantidade de elemento presente na composição da amostra. A primeira coluna totaliza os elementos encontrados e fornece a sua quantidade em porcentagem. A Segunda coluna mostra a quantidade de átomos de cada elemento presente na membrana.

	% elemento	% átomos
Al	0,175	0,218
Si	0, 886	1,061
P	1,308	1,422
S	53,582	56,267
Cl	41,061	38,995
Ca	1,190	1,00
Fe	1,317	0,794
Cu	-	-
Zn	0,47	0,242
Total	99,990	100,00

AMOSTRA 1: A figura 5.23 e 5.24 mostra a superfície da membrana após a passagem do efluente e a tabela 5.2 mostra a concentração de elementos retidos durante a filtração.

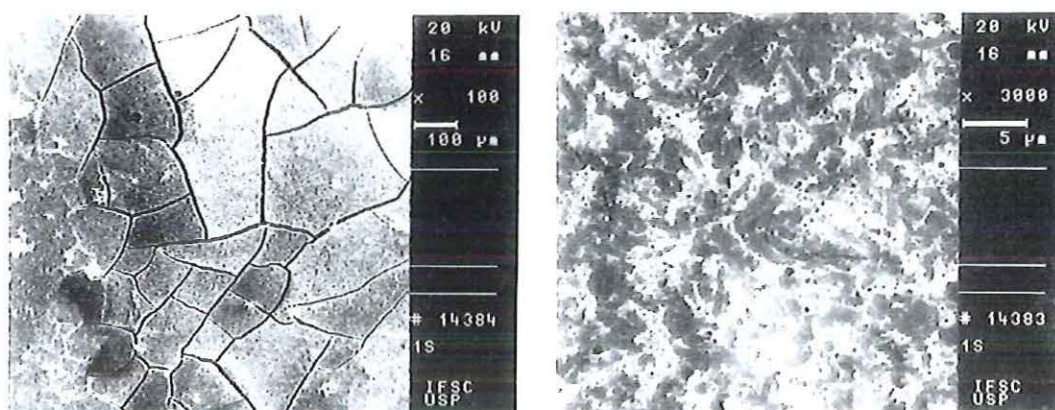


Figura 5.23 e 5.24: Foto da superfície da Membrana após a filtração do efluente pré tratado

Tabela 5.2: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento.

	1ª leitura		2ª leitura		3ª leitura	
	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos
Al	20,277	31,094	21,254	31,979	20,247	30,916
Si	11,312	16,499	11,683	16,884	11,043	16,196
P	2,335	3,088	2,884	3,780	2,500	3,325
S	1,674	2,139	1,628	2,062	1,678	2,156
Cl	2,641	3,053	2,298	2,631	2,479	2,800
Ca	3,735	3,818	3,550	3,596	3,306	3,398
Fe	37,681	27,614	36,024	26,184	37,826	27,902
Cu	2,214	1,427	2,239	1,430	2,131	1,382
Zn	17,938	11,242	18,446	11,455	18,795	11,845
Total	100,000	100,00	100,005	100,00	100,005	100,00

AMOSTRA 2: A figura 5.25 e 5.26 mostra a superfície da membrana após a passagem do efluente e a tabela 5.3 mostra a concentração de elementos retidos durante a filtração e as respectivas quantidades de átomos de cada elemento.

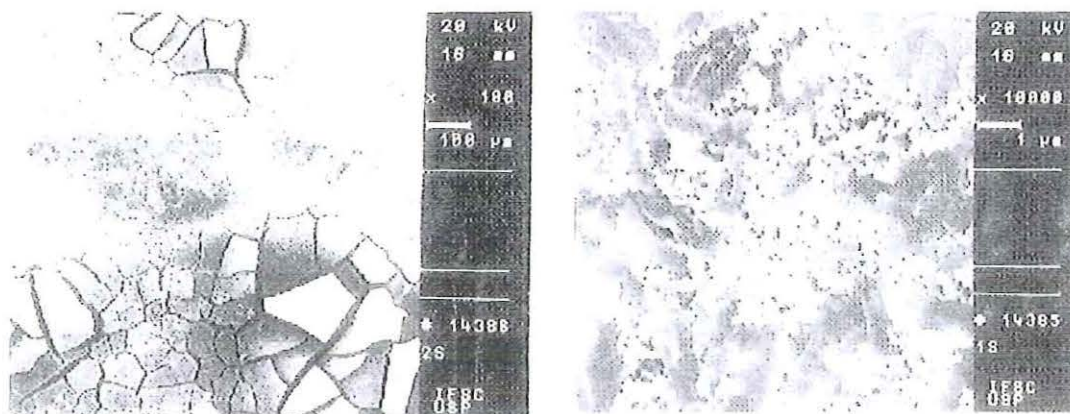


Figura 5.25 e 5.26: Foto da superfície da Membrana após a filtração do efluente pré tratado

Tabela 5.3: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento.

	1ª leitura		2ª leitura		3ª leitura	
	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos
Al	39,224	51,343	42,206	53,388	38,274	50,320
Si	13,565	17,054	14,692	17,850	13,093	16,533
P	0,765	0,872	1,310	1,444	1,314	1,505
S	1,399	1,541	1,513	1,611	1,381	1,528
Cl	3,052	3,040	3,527	3,396	3,231	3,233
Ca	3,782	3,333	3,806	3,240	4,100	3,628
Fe	23,391	14,791	20,889	12,764	24,718	15,699
Cu	0,939	0,522	0,673	0,369	0,809	0,451
Zn	13,892	7,505	11,389	5,946	13,090	7,103
Total	100,009	100,00	100,005	100,00	100,00	100,00

AMOSTRA3: A figura 5.27 e 5.28 mostra a superfície da membrana após a passagem do efluente e a tabela 5.3 mostra a concentração de elementos retidos durante a filtração e as respectivas quantidades de átomos de cada elemento.

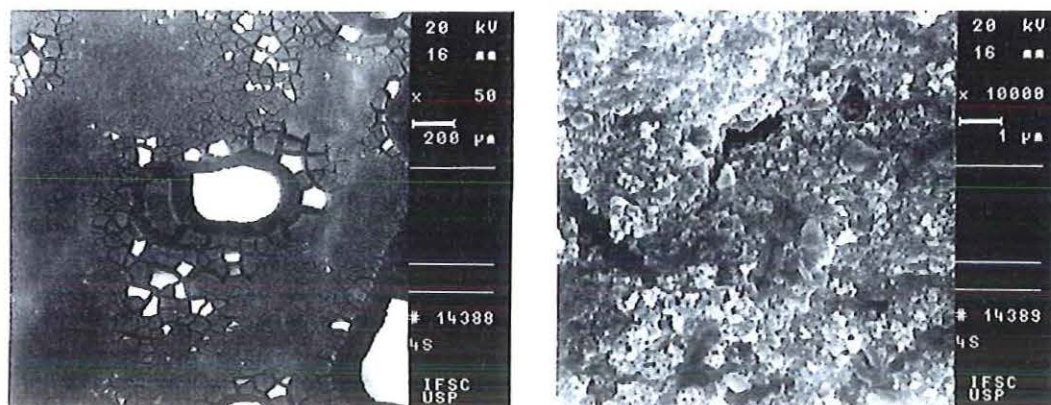


Figura 5.27 e 5.28: Foto da superfície da Membrana após a filtração do efluente pré tratado

Tabela 5.4: Demonstrativo da quantidade de elementos em % e de número de átomos de cada elemento.

	1ª leitura		2ª leitura		3ª leitura	
	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos	% elemento	% átomos
Al	37,624	48,889	38,127	49441	37,920	49,126
Si	16,094	20,087	15,976	19,898	15,916	19,805
P	0,822	0,931	0,641	0,724	1,057	1,193
S	1,391	1,521	1,429	1,559	1,384	1,509
Cl	2,660	2,630	2,582	2,549	2,719	2,681
Ca	3,881	3,395	3,917	3,419	3,820	3,331
Fe	26,376	16,556	26,471	16,582	26,993	16,894
Cu	0,309	0,170	0,766	0,421	0,417	0,229
Zn	10,853	5,820	10,101	5,406	9,784	5,232
Total	100,010	100,00	100,010	100,00	100,010	100,00

3ª etapa

A Tabela 5 resume os principais resultados desse trabalho. Alguns aspectos mais importantes são realçados a seguir. Nestes comentários os valores apresentados representam o valor central do parâmetro, calculado pela média ou eventualmente pela mediana.

Tabela 5.5- Resultados dos ensaios de tratamento.

Parâmetro	Amos tras	Afluente UASB	Afluente Floculação/ Filtração*	Afluente Membranas	Efluente Tratado
DBO (mg/l)	S1	552	465	74	33,3
	S2	570	350	46	25,5
	S3	576	260	69	32,7
	S4	576	315	180	22,7
DQO (mg/l)	S1	1360	734	262	225
	S2	1482	866	232	219
	S3	1344	680	241	217
	S4	1344	830	425	350
ST (mg/l)	S1	2222	1572	935	701
	S2	2477	1663	715	600
	S3	2526	1757	1000	829
	S4	2526	2089	1200	769
SV (mg/l)	S1	1041	1041	306	152
	S2	1480	600	487	172
	S3	733	520	164	65
	S4	733	731	564	381
SD (mg/l)	S1	57	7	nd	nd
	S2	60	1	nd	nd
	S3	30	4	nd	nd
	S4	30	10	nd	nd
Cor (mg/l Pt)	S1	1460	1232	103	69
	S2	1280	1560	173	68
	S3	780	1505	199	57
	S4	780	1600	342	60
Turbidez (NTU)	S1	111,0	82,3	4,68	0,3
	S2	75,0	60,3	9,90	0,2
	S3	56,5	48,4	11,7	0,3
	S4	56,5	135,0	22,7	0,4

Tabela 5.6- Resultados dos ensaios de tratamento - cont.

Parâmetro	Amostra	Afluente UASB	Afluente Floculação/ Filtração*	Afluente membranas	Efluente Tratado
COT (mg/l)	S1	361,0	148,0	117,0	94,2
	S2	320,0	130,0	98,3	84,6
	S3	290,3	140,0	85,7	56,7
	S4	290,3	150,0	64,3	21,4
Alcalinidade (mg/l)	S1	156,0	600,0	185,2	84,2
	S2	216,0	610,0	170,7	77,7
	S3	297,8	668,0	185,2	90,2
	S4	297,8	608,8	267,3	122,2
Dureza (mg/l)	S1	42,0	31,5	5074,0	49,3
	S2	11,2	50,8	5075,0	45,3
	S3	44,66	54,8	4060,0	29,5
	S4	44,66	50,7	3045,0	25,6
Cloretos (mg/l)	S1	200,4	300,0	230,0	184,0
	S2	250,0	225,0	235,0	194,0
	S3	215,0	325,0	265,0	234,0
	S4	215,0	310,0	255,0	198,0
Sulfato (mg/l)	S1	27,0	nd	540,0	506,0
	S2	27,5	0,98	470,0	402,9
	S3	38,3	1,95	445,0	410,3
	S4	38,3	0,80	400,0	390,4
Fosfato (mg/l)	S1	5,2	4,8	0,0457	nd
	S2	2,22	4,37	0,0404	0,022
	S3	1,78	2,64	0,0275	nd
	S4	1,78	3,93	0,0517	0,0057

DQO - Demanda Química de Oxigênio
 DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
 COT - Carbono Orgânico Total
 ST - Sólidos Totais
 SS - Sólidos Suspensos
 SV - Sólidos Voláteis
 SD - Sólidos Decantáveis

* - Após adição do sulfato, portanto não representa, para todos os parâmetros a saída da filtração

Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): O pré-tratamento biológico proporcionou uma eficiência de remoção de 44% na DQO e 46% na DBO. Esses dois parâmetros foram significativamente reduzidos na etapa de floculação/filtração. A operação de osmose reversa removeu a DBO porém não reduziu a DQO. Essa ocorrência é explicada pela

pequena remoção de íons pela membrana, como pode ser observado para as medidas de cloretos e sulfato. A remoção global atingiu 95% para a DBO e 83% para a DQO.

Sólidos: Os sólidos suspensos decantáveis foram totalmente removidos pelo pré-tratamento biológico e físico-químico. Após a aplicação da osmose reversa restaram cerca de 720 mg/l de sólidos totais dos quais 540 mg/l são cinzas (sólidos totais menos sólidos voláteis).

Cor e turbidez: O tratamento aplicado removeu 94% da cor inicial e 99,5% da turbidez. Observa-se que pelas características do processo anaeróbio, estes parâmetros podem ser elevados durante o tratamento biológico, como ocorreu nos experimentos aqui reportados.

Alcalinidade e dureza: O pré-tratamento anaeróbio exige, para manter sua eficiência, que a alcalinidade inicial seja mantida em torno de 200 mg/l a 300 mg/l, que quando necessário é alcançada adicionando-se bicarbonato. Os tratamentos subsequentes, em função ou da adição de outros íons ou da remoção de compostos diversos provocaram a redução da alcalinidade encontrada na saída do reator anaeróbio para valores em torno de 90 mg/l no efluente da osmose reversa. O aumento da dureza na etapa de floculação/filtração é resultado da adição de carbonato de cálcio para controle do pH, necessário para proporcionar floculação eficiente. Essa dureza adicional é praticamente toda removida pela osmose reversa, voltando esse parâmetro aos valores encontrados na entrada do tratamento.

Carbono orgânico total (COT): Porcentualmente a maior remoção de matéria orgânica se dá no tratamento biológico, 55%. Conseguem-se remoções adicionais nos processos subsequentes, havendo decaimento de 20% na passagem pela osmose reversa. Em termos globais a remoção atingiu 80% do carbono orgânico total.

Cloretos, sulfato e fosfato: A remoção global de cloretos, particularmente na operação de osmose reversa foi insignificante, não ultrapassando 22%. Portanto, se houver necessidade de remoção desses íons, um tratamento posterior seria necessário. Com relação ao fósforo, medido pela quantidade de fosfato, a operação de floculação com sulfato de alumínio provoca a precipitação desses íons que foram removidos posteriormente na filtração. Praticamente nada restou para ser removido pela membrana de osmose reversa. A adição de sulfato de alumínio para provocar a

floculação acarreta o aparecimento de íons sulfato que também não foram removidos pela operação de osmose reversa.

6 – CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Conclusões

O tratamento proposto neste trabalho proporcionou a remoção de 83% da DQO; 95% da DBO; 80% do COT; remoção total de sólidos decantáveis, turbidez e fósforo, deixando apenas 63 mg/lPt de cor residual. Com relação aos sólidos totais, que englobam os íons cloreto e sulfato, além de outros componentes, conseguiu-se remoção de 70%. Não houve remoção significativa de cloretos e o tratamento requereu a adição de sulfato de alumínio.

A etapa de nanofiltração, em particular, foi responsável pela remoção elevada de cor, turbidez e DBO e dureza.

Comparando-se a qualidade do efluente final com os parâmetros de potabilidade encontrados na Tabela 1 conclui-se que a qualidade atingida está próxima daquela requerida para preparo de produtos químicos na fabricação tanto de polpa química quanto de polpa mecânica. Requer-se um esforço adicional de otimização das operações e eventualmente da escolha de uma membrana mais adequada para a osmose reversa. Nesta etapa do trabalho não se avaliaram os aspectos econômicos.

Recomendações

As alternativas estudadas não completamos métodos possíveis para tratamento dos efluentes de indústrias de papel e celulose. Para a continuidade das pesquisas nesta área, apresentam-se alguns tópicos que devem ser melhor explorados:

- a) - recomenda-se uma pesquisa criteriosa, no que diz respeito ao custo e propriedade físicas da membrana para processos híbridos uma vez que conseguiu-se bons resultados do efluente tratado.
- b) - prosseguir o experimento em escala maior para que possa ser utilizado equipamentos de flotação.
- c) - diante da necessidade de buscar novas tecnologias e da necessidade de encontrar caminhos para o reuso da água recomenda-se a pesquisa dos parâmetros não abordados neste trabalho (metais, vida útil das membrans,etc), pois acreditamos que há um grande potencial a ser explorado.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEMARK, M., BOMAN, B. & FROSTELL, B., “*A Method for Biological Treatment of Wastewater*”, Pat WO 90/15028, PCT, AB Institutet for Vatten-och Luftvardsforskning, (1990).

ANNUAL REVIEW, (1997) *Dados do Consumo de Papel per capita*, Pulp and Paper International.

HANS, E.W., COSTA, M.M., *Fechamento de circuito da água branca em Industrias de Papeis*, Seminário Internacional Sobre Fechamento de Circuito, 2-5 – Vitória - Setembro (1997).

JONSSON A-S & TRAGARDH, G., “*Ultrafiltration Application*”, 77, 135-179, (1990).

JONSSON, A-S & WMMERSTEDT, R., “*The Application of membrane technology in pulp and paper industry*”, *Desalination*, No 53, 181-196, (1985).

LAGE L.E.C., ARAÚJO A G., BORGES R. M. H., SANT’ANNA JR. G. L. E NOBREGA R.(1997) ‘*Aplicação de Processos Híbridos: Membranas / Biológicos na Indústria de Polpa e Papel*, - ABTCP.

LAPOLLI, FR.(1998) – *Biofiltração e microfiltração tangencial para tratamento de esgoto sanitário São Carlos-SP*, v.I, Mestrado (Dissertação) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MINERBO M., *Manual Técnico Sobre Osmose Reversa “Membrane Filtration Systems”*.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1995). *APHA. Washington D.C., American Publications Health Association* 19th edição.

VAZOLLER, R.F. (1993). *Características e Interações Microbianas nos Processos de Tratamento Biológico Aeróbio e Anaeróbio*. In. II Curso de Tratamento Biológico de Resíduos IPT – São Paulo (Apostila).