



# Aplicação de processos com membranas na indústria de polpa e papel

Liane E. C. Lage\*

Geraldo L. Sant'Anna Jr.\*\*

Ronaldo Nobrega\*\*\*

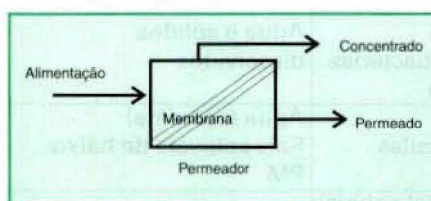
A tecnologia de processos de separação por membranas se baseia no princípio de que os componentes de uma mistura líquida ou gasosa, de acordo com suas características moleculares, passam seletivamente através de uma membrana, orgânica ou inorgânica, sob determinadas condições operacionais. Um esquema geral destes processos é ilustrado na figura 1.

Diversos fatores contribuíram para o avanço científico e tecnológico dos processos com membranas, ocorrido nos últimos 30 anos. Dentre eles, pode-se citar o menor consumo energético em comparação com os processos de separação tradicionais, a flexibilidade operacional devido ao fato dos sistemas com membranas serem mais compactos e a obtenção de produtos finais de melhor qualidade.

A diversidade dos processos de separação por membranas e suas características estão ilustradas na tabela 1.

Cada tipo de processo requer membranas com características diferentes. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, o fator preponderante na separação é a dimensão dos permeantes e as membranas utilizadas são, tradicionalmente, porosas, funcionando como peneiras. A estrutura química do material da membrana não

**Figura 1: Representação esquemática de um processo de separação por membranas**



influencia diretamente o transporte dos permeantes; no entanto, os materiais devem apresentar estabilidade em diferentes solventes e pH. Nos processos de separação de gases e pervaporação, as membranas são densas (sem poros) e a solubilidade e difusão das espécies na membrana determinam o fator de separação. Neste caso, as interações entre os componentes da mistura e o material da membrana são altamente relevantes. Membranas para osmose inversa podem ser porosas ou não e têm um mecanismo de transporte misto. Por sua vez, nos processos de eletrodialise, onde a força motriz é uma diferença de potencial elétrico, as membranas devem ser carregadas positiva ou negativamente. Além dos processos apresentados, há a nanofiltração cuja classificação é mais recente e está situada entre a osmose e a ultrafiltração.

O avanço no conhecimento fundamental sobre transferência de massa e interações entre as espécies e a membrana, bem como o desenvolvimento de novos polímeros e a evolução nas técnicas de síntese de membranas permitiram a viabilidade técnica e econômica destes processos em nível industrial, tornando-os competitivos e abrindo novos campos de aplicação. A figura 2 re-

presenta o estágio de desenvolvimento comercial dos processos com membranas e a participação relativa de cada um no mercado global de membranas. Verifica-se que os processos de diálise, microfiltração e ultrafiltração já estão consolidados, enquanto os outros apresentam uma alta taxa de crescimento.

Observa-se, ainda, que os processos que se encontram em fase final de desenvolvimento são os que apresentam maior crescimento relativo em termos de membranas. No período de 1989 a 1994, foram os processos de pervaporação, separação de gases e eletrodialise aqueles que mais cresceram.

A utilização de processos com membranas encontra-se fortemente consolidada nos Estados Unidos, Europa e Japão, como ilustra a figura 3. A participação brasileira no mercado internacional de membranas não faz jus à dimensão de seu parque industrial. Conforme levantamento realizado pelo Instituto Nacional de Tecnologia, o mercado potencial para processos com membranas, nos países em desenvolvimento, é altamente significativo (2).

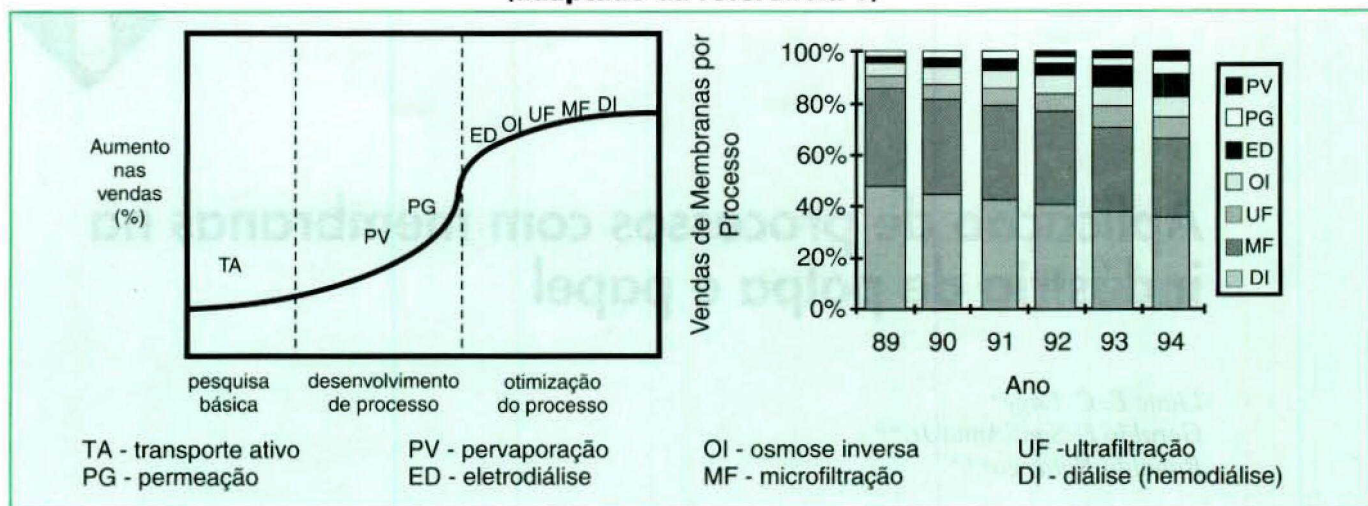
Além da utilização dos processos de separação por membranas para a obtenção de produtos de melhor qualidade, as crescentes exigências para proteção do meio ambiente têm tomado estes processos atrativos para o tratamento de rejeitos. Em particular, para o tratamento das águas residuárias da indústria de polpa e papel, que apresentam um potencial poluidor bastante elevado. A presença de compostos de alta toxicidade, nesses efluentes, principalmente organoclorados, tem sido motivo de preocupação e estudo, não só em países desenvolvidos como também no Brasil (3,4).

\* Liane E.C. Lage, engenheira química, doutoranda em engenharia química.

\*\* Geraldo L. Sant'Anna Jr., engenheiro químico, professor da área de processos biotecnológicos e tecnologia ambiental.

\*\*\* Ronaldo Nobrega, engenheiro químico, professor da área de processos de separação por membranas e polímeros. Programa de engenharia química, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Figura 2: Estágio de desenvolvimento comercial e vendas dos processos com membranas (adaptado da referência 1)**



**Tabela 1: Principais processos industriais de separação com membranas\***

| Processo                 | Força motriz                    | Material retido                                | Material que permeia                         | Algumas explicações  |
|--------------------------|---------------------------------|--|--|--|
| Microfiltração<br>MF     | $\Delta P$<br>(0,5-2 atm)       | Material em suspensão, bactérias<br>PM>500.000 | Água e sólidos dissolvidos                   | • Esterilização bacteriana<br>• Concentração de células                          |
| Ultrafiltração<br>UF     | $\Delta P$<br>(1-7 atm)         | Coloides, macromoléculas<br>PM>5000            | Água (solvente)<br>Sais solúveis de baixo PM | • Fracionamento e concentração de proteínas<br>• Tratamento de efluentes         |
| Osmose Inversa<br>OI     | $\Delta P$<br>(7-60 atm)        | Todo material solúvel ou em suspensão          | Água (solvente)                              | • Dessalinização e desmineralização de águas<br>• Concentração de suco de frutas |
| Diálise<br>DI            | $\Delta C$                      | Moléculas de PM>5000                           | Ions e orgânicos de baixo peso molecular     | • Hemodiálise - rim artificial<br>• Recuperação de NaOH                          |
| Eletrodialise<br>ED      | $\Delta V$                      | Macromoléculas e compostos não iônicos         | Ions   | • Concentração de soluções salinas<br>• Purificação de águas                     |
| Permeação de gases<br>PG | $\Delta P \rightarrow \Delta C$ | Gás menos permeável                            | Gás mais permeável                           | • Recuperação de H2<br>• Separação CO2/CH4                                       |
| Pervaporação<br>PV       | Pressão de vapor                | Líquido menos permeável                        | Líquido mais permeável                       | • Desidratação de álcoois<br>• Eliminação de VOC da água                         |

\*Adaptado da referência 1

A indústria tem realizado esforços para implantar sistemas de tratamento, bem como para reduzir o consumo de água, através da reutilização de correntes e mudanças importantes no próprio processo de fabricação. Entretanto, os tratamentos convencionais nem sempre são capazes de produzir efluentes que atendam às exigências ambientais de lançamento. Efluentes com altos teores de compostos recalcitrantes, como é o caso daqueles gerados pelas indústrias de polpa e papel, demandam tratamentos específicos, que combinam diversas técnicas, de modo a minimizar o impacto ambiental do seu lançamento nos cursos receptores.

Recentemente, o desenvolvimento de processos híbridos, combinando processos com membranas e processos biológi-

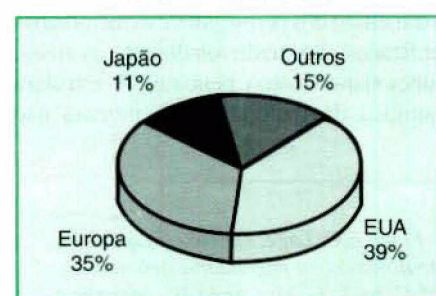
cos, tem se mostrado promissor no tratamento de efluentes. Os compostos clorados derivados da lignina, de alto peso molecular e de difícil degradação, que estão presentes nos efluentes das indústrias de papel e celulose, poderiam ter sua remoção assegurada num sistema de tratamento híbrido biológico/membranas.

Neste trabalho, é discutida a viabilidade de separar e incrementar a degradação de compostos recalcitrantes, de alto peso molecular, presentes em efluentes da indústria de polpa e papel, via ultrafiltração ou nanofiltração, acopladas com processos biológicos aeróbios ou anaeróbios.

#### Membranas na indústria de polpa e papel: aspectos gerais

As principais fontes de subprodutos e

**Figura 3: Distribuição regional do mercado de membranas (1)**



efluentes do processo de fabricação de polpa e papel estão representadas na figura 4.

O efluente proveniente do branqueamento de polpa é o principal responsável pelos efeitos ambientais deletérios cau-

sados pela indústria de polpa e papel, principalmente, devido à presença de compostos organoclorados de alta toxicidade. O branqueamento convencional de uma polpa química envolve o uso de cloro e/ou dióxido de cloro no primeiro estágio (estágio de cloração ou estágio C) e extração com soda cáustica, com ou sem oxigênio, no segundo estágio (extração alcalina ou estágio E). A oxidação por cloro e dióxido de cloro e a incorporação do cloro na estrutura molecular da lignina residual da polpa geram uma série de compostos orgânicos clorados de diferentes pesos moleculares. A distribuição dos compostos formados nos licores de cloração e extração alcalina pode ser observado na figura 5.

Além da elevada carga orgânica, um dos principais problemas do lançamento dos efluentes das indústrias de celulose branqueada é a sua coloração, a qual

está normalmente na faixa de 150 a 200 kg Pt/ton de polpa. Conforme ilustrado na figura 5, o efluente do estágio de extração alcalina (E) concentra as frações de maior massa molecular, sendo responsável por 60% a 90% da cor. Os componentes cromóforos são, principalmente, fragmentos poliméricos oxidados de lignina contendo cloro.

Entre os diversos tipos de processos de separação por membranas, os de maior potencial para aplicação na indústria de polpa e papel são os de ultrafiltração e nanofiltração, que utilizam a diferença de pressão como força motriz e separam compostos de alto peso molecular normalmente presentes nas correntes de processo ou efluentes dessas indústrias. A recuperação de subprodutos (lignina), a concentração dos licores gerados e o tratamento de efluentes finais do processo se constituem em aplicações importantes dos processos com membranas na indústria

de polpa e papel, conforme destacado na figura 4.

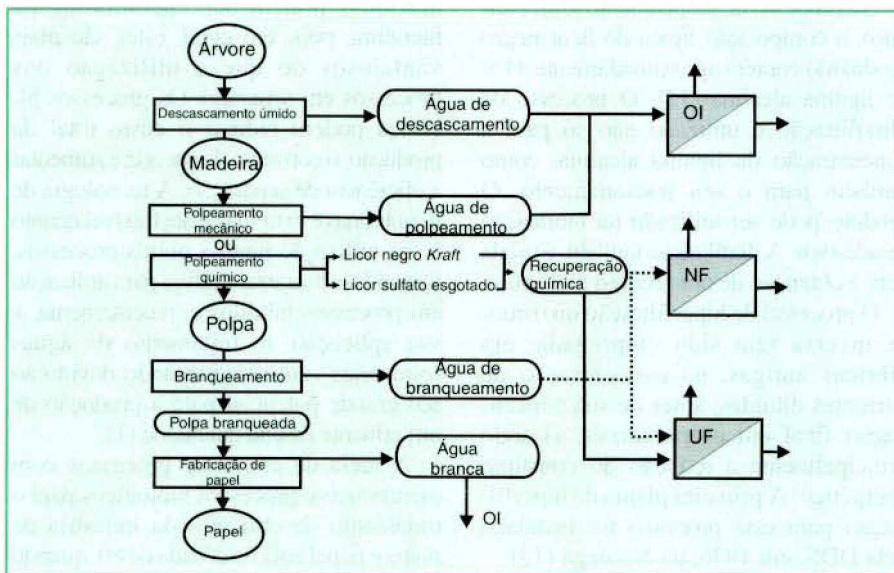
Apesar do potencial de aplicação dos processos com membranas, anteriormente comentado, alguns problemas técnicos ainda devem ser superados. A membrana propriamente dita deve ser resistente à deposição e adsorção de compostos na sua superfície, fenômeno denominado *fouling*, à temperatura, ao pH e à ação de solventes. As primeiras membranas utilizadas, de acetato de celulose, apresentavam uma baixa resistência química. Estas membranas requerem o ajuste de pH para 6-7 e o resfriamento das correntes para temperaturas na faixa de 35-40 °C. Com o desenvolvimento de materiais polímeros mais resistentes, membranas como as de polissulfona se tornaram mais atrativas. No entanto, devido ao seu caráter hidrofóbico, são mais susceptíveis à adsorção de compostos orgânicos em sua superfície. A modificação destas membranas, por exemplo, através da sulfonação da polissulfona permitiu a sua utilização em escala comercial. Atualmente, com o desenvolvimento de membranas compostas, há disponibilidade no mercado de grande variedade de membranas, cujo potencial de aplicação tem sido grandemente ampliado.

A presença de compostos, tais como sulfatos e cloro, pode ser prejudicial ao processo devido a incrustações ou reações específicas com a membrana. Zadorecki (7) investigou diferentes tipos de membranas de ultrafiltração e osmose inversa (polissulfona, fluoreto de polivinila, poliácridonitrila etc.) para o tratamento de efluente do branqueamento obtendo os melhores resultados de redução simultânea de DQO, cor e aromáticos com membranas de ultrafiltração de polissulfona. Ainda estudando o tratamento de efluentes do branqueamento, Bindoff e colaboradores (8) investigaram o uso de membranas de nanofiltração carregadas negativamente, visando a redução de adsorção (*fouling*). Obtiveram rejeições de compostos de alto peso molecular na faixa de 86 a 94% e redução de 95% da cor. Para aumentar a eficiência do processo, foi feito um pré-tratamento do efluente com microfiltração.

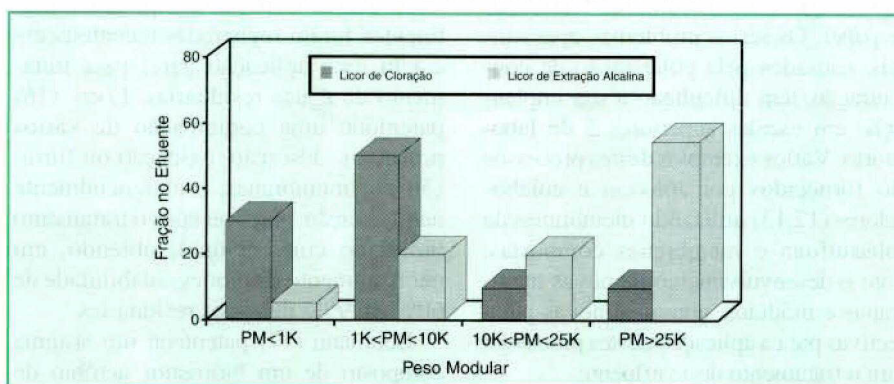
Nystrom e Lindstrom (9) verificaram que o pH é um parâmetro na ultrafiltração de cloroligninas, sendo o pH = 10 o valor ótimo para a sua remoção, no caso de membranas de polissulfona.

Além da especificidade da membrana, a geometria do módulo é um fator limitante para a ultrafiltração, devido ao

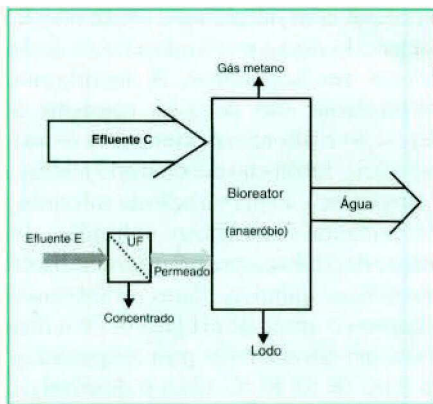
**Figura 4: Principais fontes de sub-produtos e efluentes da indústria de polpa e papel e potenciais aplicações de membranas (adaptado da referência 5)**



**Figura 5: Distribuição de peso molecular nos efluentes de cloração - C e extração alcalina - E (6)**



**Figura 6: Processo híbrido para o tratamento de efluente de branqueamento (12)**



fenômeno da polarização de concentração. A polarização é um fenômeno que ocorre devido ao aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, em função da passagem seletiva do solvente através da membrana, tendo como consequência uma redução do fluxo de permeado e da seletividade da membrana. Para minimizar o problema da polarização, as condições hidrodinâmicas devem ser otimizadas. Diferentes módulos têm sido desenvolvidos e principalmente o módulo rotatório tem sido largamente utilizado em processos biotecnológicos, apresentando como desvantagem alto custo de investimento. A otimização das condições operacionais também é um fator relevante na minimização da polarização da concentração e, neste sentido, Afonso e Pinho (10) investigaram a influência do número de Reynolds, utilizando membranas de polissulfona sulfonada com diferentes cortes (PM de 10.000, 20.000 e 40.000).

### Algumas aplicações comerciais dos processos de separação por membrana na indústria de polpa e papel

Apesar dos problemas operacionais mencionados, a tecnologia de membranas tem sido utilizada na indústria de polpa e papel, não só para a redução de alguns produtos utilizados no processo de polpeamento, bem como para o tratamento do efluente gerado, minimizando o seu impacto ambiental.

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 da água branca gerada na fabricação de papel.

O emprego de processos de separação com membranas na indústria de polpa e papel teve início em 1971, quando a DDS (*De Danske Sukkerfabrikker*) desenvolveu o primeiro processo de recuperação de lignina do processo sulfito para a sua utilização como ligante, aditivos e vanilina (11). 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 na alimentação) obtendo-se um concentrado com 25% de sólidos totais, com lignina sulfonada de 95% de pureza.

No processo de polpeamento *kraft* (sulfato), a composição típica do licor negro produzido contém aproximadamente 41% de lignina alcalina (12). O processo de ultrafiltração é utilizado não só para a concentração da lignina alcalina, como também para o seu fracionamento. O produto pode ser utilizado na fabricação de adesivos. A diafiltração também é usada para a obtenção de um produto mais puro.

O processo de hiperfiltração ou osmose inversa tem sido empregada, em fábricas antigas, na concentração de correntes diluídas, antes de sua concentração final em evaporadores, visando principalmente a redução do consumo energético. A primeira planta de hiperfiltração para este processo foi instalada pela DDS, em 1976, na Noruega (13).

Desde o início da década de 70, estudos têm sido realizados, utilizando processos com membranas para o tratamento da água branca, que é um efluente da fabricação de papel. Os sérios problemas operacionais, causados pela polarização de concentração, têm dificultado a sua implantação em escalas superiores à de laboratório. Vários exemplos destes processos são fornecidos por Jonsson e colaboradores (12,13) utilizando membranas de polissulfona e membranas compostas. Com o desenvolvimento de novas membranas e módulos, abrem-se novas perspectivas para a aplicação destes processos para o tratamento deste efluente.

Os principais estudos e plantas instaladas de ultrafiltração em nível de laboratório ou escala piloto estão centrados no tratamento de efluentes. E para a remoção de cor (remoção de 85% a 95%), conforme já comentado, está associada aos compostos de alto peso molecular, bem como dos compostos organoclorados de peso molecular mais baixo, presentes no efluente C. No trabalho, são apresentados os resultados de testes, em escala de laboratório, com onze diferentes tipos de membranas, aplicadas ao efluente do branqueamento do estágio E. Duas plantas comerciais de ultrafiltração para o tratamento do efluente de branqueamento entraram em operação no Japão em 1981. A osmose inversa tem sido menos utilizada no tratamento deste efluente e ainda não se tem verificado sucesso em sua aplicação (15).

### Processos híbridos: membranas/biológicos

Muitos exemplos de combinação de dois ou mais diferentes processos (processos híbridos) podem ser encontrados na literatura, pois, em geral, estes são mais vantajosos do que a utilização dos processos em separado. Os processos híbridos podem reduzir o custo total da produção, o consumo de energia e aumentar a eficiência de separação. A tecnologia de membranas é extremamente flexível quanto à sua utilização junto a outros processos, tornando-a bastante atrativa para aplicação em processos híbridos e, 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 (1).

A idéia de combinar processos com membranas e processos biológicos para o tratamento de efluentes da indústria de polpa e papel data da década de 80, quando as normas ambientais se tornaram mais rígidas. Uma possível combinação destes processos é exemplificada na figura 6.

A grande maioria das patentes pertinentes foram registradas recentemente e tem uma aplicação geral para tratamento de águas residuárias. Loew (16) patenteou uma combinação de vários processos: adsorção, oxidação ou filtração por membranas, preferencialmente nanofiltração, antes ou após o tratamento biológico convencional, obtendo, em geral, aumento da biodegradabilidade de 60% até 99% de águas residuárias.

Behmann (17) patenteou um sistema composto de um biorreator aeróbio de

lodo ativado combinado com um sistema de ultrafiltração, cuja corrente concentrada é parcialmente reciclada após a passagem em um difusor de linha O<sub>2</sub>, para o tratamento de águas residuárias em geral. Sistema semelhante foi proposto por Tonelli e Canning (18), em 1992, para o tratamento de fluidos contendo metais e/ou óleos, combinando reatores aeróbios com processos com membranas.

Uma patente específica (19) 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 (Nitto TR-7410-P2), com reciclo do concentrado e descarte do permeado. O trabalho científico mais completo sobre o assunto é atribuído a este mesmo grupo (20) e aborda a influência das condições de branqueamento *kraft*. Apesar do trabalho exaustivo realizado por Frostell e colaboradores, em escala piloto de longa duração, o trabalho não explorou completamente o grande potencial dos processos híbridos membranas/biológicos para o tratamento deste efluente. Neste caso, o processo com membranas foi utilizado como pré-tratamento de uma corrente específica, utilizando um único tipo e corte de membrana. Outro trabalho científico nesta linha foi realizado no Canadá (21), acoplado processos com membranas ao tratamento anaeróbio do efluente de branqueamento *kraft*.

A busca pela minimização do impacto ambiental do efluente da indústria de polpa e papel está ocorrendo em diferentes linhas de pesquisa, não se restringindo ao tratamento do efluente (22). Atualmente, vários grupos científicos têm trabalhado no desenvolvimento de novas técnicas de branqueamento, bem como estudos genéticos para a variação da biossíntese de lignina na madeira, produzindo árvores com menor teor de ligninas modificadas. Dentre as novas técnicas de branqueamento, destacam-se os processos enzimáticos, com ênfase na utilização de ligninases (23). Entretanto, estes estudos ainda estão muito incipientes e o estágio em que se encontra o desenvolvimento de processos híbridos membrana/biológicos torna-o mais promissor a curto prazo.

## Conclusões

Os processos de separação por membranas têm se tornado atrativos para o tratamento de águas residuárias, em particular para o tratamento dos efluentes da indústria de polpa e papel que apresentam

compostos de alta toxicidade, principalmente organoclorados. Estes processos já são, comercialmente, utilizados na recuperação e fracionamento de subprodutos, tais como lignina sulfonada no processo sulfito, lignina alcalina no processo sulfato e concentração do licor sulfito esgotado, mas, para o tratamento de efluente, ainda existem poucas referências de plantas comerciais instaladas. Trabalhos recentes têm demonstrado que a combinação destes processos com os processos de tratamento biológico, aeróbio ou anaeróbio, em diferentes concepções são, atualmente, uma tecnologia alternativa para a obtenção de um efluente que atenda normas ambientais crescentemente mais rígidas.

## Referências bibliográficas

1. Strathmann, H., "Economic assessment of membrane process", Chapter 1, in "Effective Industrial Membrane Process: Benefits and opportunities", Ed. M. K. Turner, Elsevier, Essex, (1991).
2. Maldonado, J., "Membranas e Processos de Separação", INT, (1991).
3. Wackslawski, A., Peixoto, M.A., Oliveira F., A.C. & Lima, M.M., "Evolução da Qualidade do Efluente em função das Modificações no Processo da Aracruz Celulose, O Papel, jun., 31-34, (1994).
4. Borges, A.M., Couto, C. e Fabres, A.S., "Evolução do efluente, produção e utilização do lodo biológico na Cenibra", O Papel, jul., 36-41, (1994).
5. Sant'anna Jr., G.L., "Biological Treatment of Pulp and Paper Industrial Wastewaters: Processes and Bioreactors", *Proceeding of the Second Braz. Symp. on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, 297-314, Unicamp, Campinas, Sep., (1991).
6. Kringstad, K.P. & Lindstrom, "Spent Liquors from Pulp Bleaching" *Environmental Science Technology*, 18, N 8, 236 A-248A, (1984).
7. Zadorecki, P., "Selection of Membranes for Treatment of Bleaching Effluents", *Desalination*, 62, 137-147, (1987).
8. Bindoff, A. et. al., "The Nanofiltration and Resue of Effluent from the Caustic Extraction Stage of Wood Pulping", *Desalination*, 67, 455-465, (1987).
9. Nystrom, M. & Lindstrom, M. "Optimal Removal of Chlorolignin by Ultrafiltration Achieved by pH Control", *Desalination*, 70, 145-156, (1988).
10. Afonso, M.D. & Pinho, M.N., "Ultrafiltration of Bleach Effluents in Cellulose Production", *Desalination*, 79, 115-124, (1990).
11. Olsen, O., "Membrane Technology in the pulp and paper industry", *Desalination*, N 35, 291-302, (1980).
12. Jonsson, A-S & Tragardh, G., "Ultrafiltration Applications", *Desalination*, 77, 135-179, (1990).
13. Jonsson, A-S & Wimmerstedt, R., "The application of membrane technology in the pulp and paper industry", *Desalination*, N 53, 181-196, (1985).
14. Zaidi, A. et. al., "Ultra and Nanofiltration in Advanced Effluent Treatment for Pollution Control in the Pulp and Paper Industry", *Wat. Sci. Tech.*, 25, N 10, 263-276, (1992).
15. Groves, G.R. & Simpson, M.J., "Treatment of Pulp/Paper Bleach Effluents by Reverse Osmosis", *Desalination*, 47, 327-33, (1988).
16. Loew, R., wolfgang, S. & Anton, W., "Pretreatment of Industrial Wastewater in a Biological Purification Process", Pat. 035219 A2, Sandoz AG, (1988).
17. Behmann, H., "Modular Shipboard-Membrane Bioreactor System for combined Wastewater Streams", Pat. 5, 254, 253, USA, Zenon Environmental Inc., (1993).
18. Tonelli, F., Canning, P., "Membrane Bioreactor System for Treating Synthetic Metal-Working Fluids and Oil-based Products, (1991).
19. Almemark, M., Boman, B. & Frostell, B., "A Method for Biological Treatment of wastewater", Pat. WO 90/15028, PCT, AB Institutet for Vatten-och Lufvardsforskning, (1990).
20. Frostell, M. Boman, B., Ek, M., Palvall, B., Berglund, M. & Lindstrom, A., "Influence of Bleaching Conditions and Membrane Filtration on Pilot Scale Biological Treatment of kraft Mill Bleach Effluent", *Wat. Sci. tech.*, 29, N 5-6, 163-176, (1994).
21. Hall, E.R., Onysko, K.A. & Parker, W.J., "Enhancement of bleached kraft organochlorine removal by coupling membrane filtration and anaerobic treatment", *Environmental Techonoly*, 16, N 2, 115-126, (1995).
22. Eriksson, K.-E., "Development of new techniques to reduce environmental impact of pulp bleaching", In: *Proceedings of the second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and others Wood Components*, vol. 3, 274-296, (1992).
23. Ferrer, I., "Strategy fou utilization of peroxidases on kraft effluent treatment", In: *Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and others Wood Components*, vol 3, 348-356, (1992) ▲