



Ultrafiltração de efluente de laminação de *Pinus* para concentração de taninos.

Guilherme Lahm Feron ¹, Alexandre Giacobbo ¹, Álvaro Meneguzzi ¹, Jean Carlos Salomé dos Santos Menezes ²

¹PPGE3M- LACOR/ UFRGS (guiferon@gmail.com)

²UNOESC (jeancarlomenezes@gmail.com)

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da ultrafiltração de um efluente gerado no processo produtivo de painéis compensados, com o intuito de estudar a viabilidade de concentrar taninos e avaliar a possibilidade de recuperar este material a partir do efluente gerado no processo. O trabalho a seguir apresenta os resultados iniciais do estudo, bem como a caracterização da membrana utilizada em função da permeabilidade hidráulica e rejeição a sais.

Palavras-chave: Ultrafiltração. Processo de separação por membranas. Taninos.

Área Temática: Tecnologias Limpas - 15

Ultrafiltration of *Pinus* lamination wastewater for tannins concentration.

Abstract

This work presents the ultrafiltration study of a wastewater generated in a plywood productive process, aiming to study the viability of concentrating the tannins and evaluate the possibility of recovering this material from the wastewater generated in that process. The work presents the initial results of the study, as well as the characterization of the utilized membrane according to hydraulic permeability and salt rejection.

Keywords: Ultrafiltration. Membranes separation process. Tannins.

Theme Area: Clean Technologies - 15



1. Introdução

Compensados são painéis de madeira maciça formados pela sobreposição de lâminas de madeira com sentido de fibras ortogonais entre si, geralmente em número ímpar de camadas, e colados uns aos outros através de resinas adesivas, com utilização de pressão e calor (ABIMCI, 2009; PRATA, 2006).

A transformação de toras de madeira em lâminas é a primeira parte do processo produtivo dos compensados, no qual o processo de cozimento das toras é necessário. O cozimento das toras tem a função de tornar as fibras mais elásticas, tornando a madeira mais flexível, facilitando assim o processo de laminação e aumentando a resistência à tração perpendicular, para reduzir o número de fendas (PRATA, 2006; STADLER, 2009).

Quanto às resinas utilizadas para a colagem dos painéis compensados, os principais adesivos utilizados na fabricação de painéis à base de madeira são os adesivos sintéticos, destacando-se o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído. Estas quatro resinas compõem cerca de 90% de todas as resinas adesivas em painéis de madeira, sendo todas elas derivadas de combustíveis fósseis (SENAI-RS, 2006 apud RODRIGUES, 2012).

Os efluentes gerados a partir do cozimento das toras de madeira possuem alta carga orgânica, são recalcitrantes, apresentam toxicidade e não podem ser descartados na rede pública e em corpos receptores (MALGARIN, 2014). Este efluente, por se tratar de um cozimento de matéria vegetal, possui em sua composição a presença de taninos.

Taninos são compostos polifenólicos de alto peso molecular encontrados em diversos vegetais superiores, em suas cascas, folhas, frutos e cerne. Estes compostos polifenólicos não se decompõem facilmente, são recalcitrantes, e são poderosas toxinas e perigosos poluentes orgânicos. Sua extração é feita normalmente com água quente em presença de baixas concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos (FERREIRA et al, 2008; RODRIGUES, 2012; GURGEL, 2008; SILVA 2010). Os taninos vêm sendo utilizados em diversas aplicações, desde a fabricação de pisos e azulejos, componente de tintas e adesivos, tratamento de águas de abastecimento e resíduárias e até mesmo na indústria farmacêutica por suas propriedades antitumorais e anticarcinogênicas (RODRIGUES, 2012).

A indústria de painéis compensados utiliza grandes volumes de adesivos sintéticos em seu processo, sendo estas resinas derivadas de petroquímicos, portanto, de fontes não renováveis. Resinas a base de taninos vêm sendo alvo de diversas pesquisas (SILVA, 2010; RODRIGUES, 2012; FERREIRA et al, 2008; GURGEL, 2008) e podem ser uma alternativa viável para a substituição dos adesivos sintéticos, além de serem renováveis.

Com a problemática do efluente do cozimento das toras, os adesivos sintéticos, e à luz das diversas pesquisas da utilização de taninos para a produção de adesivos para colagem de lâminas de madeira, surgiu a ideia de utilizar uma tecnologia de tratamento e recuperação de materiais, para concentrar os taninos presentes no efluente e verificar a possibilidade de recuperação dessa matéria prima a partir do próprio efluente gerado no processo produtivo.

Os processos de separação por membranas (PSM) são uma tecnologia muito utilizada em diversos processos produtivos para a concentração e recuperação de subprodutos de origem vegetal, como polifenóis. Os PSM já foram utilizados, com sucesso, por diversos pesquisadores para recuperar compostos em diversos processos produtivos e diferentes insumos. Amboni et al, 2013 utilizaram a nanofiltração para recuperar compostos bioativos extraídos da *Ilex paraguariensis* St. Hil, enquanto que Hafidi et al, 2014 utilizaram a ultrafiltração para o tratamento de efluente de processamento de olivas e recuperação de polifenóis. Bartolomé et al, 2008 utilizaram a ultrafiltração como uma alternativa para o procedimento de purificação de compostos fenólicos de baixo e alto peso molecular em casca



de amêndoas. Giacobbo et al, 2015 utilizaram a microfiltração para a recuperação de polifenóis derivados de efluentes vinícolas.

O trabalho apresentado a seguir estudou a utilização de membranas de ultrafiltração (UF) para separar taninos do efluente gerado no cozimento de toras de Pinus em uma indústria de produção de painéis compensados de SC.

2. Metodologia

2.1 Análises e parâmetros:

Os parâmetros estudados no efluente bruto e no permeado foram pH, condutividade, turbidez, polifenóis totais pelo método colorimétrico, teor de polifenóis condensados (taninos) e cor aparente.

O pH foi medido utilizando-se pHmetro marca PHTEK modelo PHS-3B. A Condutividade foi analisada através de condutivímetros portáteis marca TDS modelo AZ8361. A turbidez foi medida com Turbidímetro Plus marca ALFAKIT.

Os polifenóis totais foram analisados conforme metodologia apresentada por Giacobbo, 2015 e Garcia-Castello et al, 2013. A determinação dos polifenóis totais pelo método colorimétrico foi realizada utilizando espectrofotômetro marca PG Instruments, modelo T80+UV/VIS medindo absorbância em 280 nm. Os resultados foram expressos em mg/L de ácido gálico equivalente (EAG) e baseados em curvas de calibração com diferentes concentrações de ácido gálico preparadas a partir de diluições de solução mãe com 100 mg/L. As amostras foram diluídas em água deionizada para as absorbâncias ficarem compreendidas na faixa de calibração, de 0,1 a 1. Para a determinação do branco foi utilizada água deionizada.

O teor de polifenóis condensados foi analisado conforme metodologia citada por Rodrigues, 2012. Foi separada uma alíquota de 50 ml que foi colocada em um balão de 500 mL. Foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL de formaldeído à 37% a alíquota no balão e colocado em refluxo por 30 min, sendo a seguir filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante de peso previamente conhecido. O resíduo (tanino) foi seco em estufa a 103°C até obtenção de peso constante. A quantidade de tanino contido no efluente foi determinado em mg tanino seco/L e foi calculada a rejeição da membrana aos taninos conforme a equação 1.

$$\text{Equação 1 - Cálculo de rejeição} \\ \frac{(C_i - C_p)}{C_i} \times 100;$$

Onde: C_i = Concentração inicial

C_p = Concentração no permeado;

Os experimentos foram executados em um módulo de membranas de fibras ocas, da Pam Membranas, com área de membrana de 0,027 m² e empacotamento de 300 m²/m³. O tanque de alimentação (TA) utilizado possui volume útil de 20L. O foto a seguir apresenta o sistema de ultrafiltração utilizado.



Figura 1 - Imagem do módulo de filtração utilizado



1-TA; 2- Bomba centrífuga; 3 – Módulo de Ultrafiltração; 4 – Manômetros na entrada e saída do módulo; 5 – Rotâmetro na saída do concentrado; 6 – válvula esfera entre o TA e a bomba; 7- válvula na saída do módulo; 8 – válvula esfera antes do módulo; 9- válvula esfera para recirculação total; 10 – regulador de frequência da bomba; 11 – saída do permeado/coleta do permeado.

O efluente foi coletado em duas indústrias do estado de Santa Catarina, em datas diferentes, e enviado a Porto Alegre após a coleta. O mesmo foi acondicionado em local seco, ao abrigo da luz e calor, em bombonas plásticas até que um volume considerado suficiente fosse acumulado e então equalizado em uma bombona de 50 L. O efluente foi pré-filtrado, durante a equalização, para eliminar partículas grosseiras como pedaços de madeira, terra e lama. O efluente equalizado foi caracterizado antes do experimento.

2.2 Caracterização da Membrana:

Inicialmente foi feita uma compactação da membrana com a circulação de água deionizada à pressão de 1,5 bar, em circuito fechado, com medições iniciais a cada 15 min, passando a medições a cada 30 min após a primeira hora, até que fosse alcançado um fluxo constante. Este processo evita a influência da pressão na estrutura das membranas e, consequentemente, nos fluxos permeados durante o experimento (GIACOBBO et al, 2015).

Após a compactação da membrana, a mesma foi avaliada em relação à permeabilidade hidráulica e a sua rejeição a sais. A permeabilidade hidráulica mostra a permeabilidade da membrana a água e foi realizada mantendo-se uma vazão de concentrado constante em 200 L/h e variando-se a pressão no módulo de membranas de 0,3 à 1,8 bar.

A rejeição a sais da membrana foi avaliada pela capacidade da membrana de reter Na_2SO_4 . Uma solução de 2000 mg de Na_2SO_4 /L e de condutividade conhecida foi alimentada no TA e foi então passada pelo módulo de UF em duas pressões, de 0,5 e 1 bar respectivamente. Amostras de permeado foram coletadas após 20 min de operação em cada pressão, e a partir da curva de calibração e da medição das condutividades do permeado foi calculada a rejeição da membrana de acordo com a equação 1.



2.3 Experimentos de permeabilidade em Ultrafiltração:

Os experimentos foram executados a uma vazão de recirculação de aproximadamente 200L/h e a pressões de 0,3; 0,8; 1,3; e 1,8 bar. Para manter a vazão de recirculação foram variadas a pressão no módulo de membranas e a frequência da bomba. O volume utilizado no TA foi de 12 L e foram recolhidas amostras de aproximadamente 80 mL no tanque de alimentação antes do experimento (A0), no permeado nas pressões 0,3 (A1); 0,8 (A2); 1,3 (A3); e 1,8 (A4). O volume total amostrado foi inferior a 5% do volume de alimentação, para garantir que não houve influência do volume retirado nas amostras para as pressões maiores. As amostras foram analisadas para os parâmetros de pH, turbidez, condutividade, polifenóis totais, teor de polifenóis condensáveis e cor aparente.

3.Resultados

3.1 Caracterização do efluente bruto:

O Efluente Bruto equalizado foi caracterizado em relação à turbidez, condutividade, pH, polifenóis totais, teor de polifenóis condensáveis e cor.

O quadro 1, apresenta os valores da caracterização do efluente bruto equalizado antes do experimento. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, excluindo o teor de polifenóis condensáveis.

Quadro 1 - Efluente Bruto Equalizado

Parâmetro	Valor
Teor de Polifenóis Totais (mg/L)	565
pH	5,26
Condutividade(µS)	1182
Turbidez (NTU)	272
Teor de polifenóis condensáveis (mg/L)	624
Cor	Amarelo opaco

O efluente bruto equalizado apresentou pH levemente ácido, condutividade elevada e uma baixa concentração de polifenóis nas duas análises. A baixa concentração de polifenóis era esperada e a ideia do estudo é tentar concentrar estes polifenóis no concentrado.

3.2 Caracterização da membrana:

A membrana foi caracterizada quanto à permeabilidade hidráulica e sua rejeição à Na_2SO_4 .

Inicialmente, procedeu-se à compactação da membrana. Ela foi considerada compactada após 200 min, com fluxo de aproximadamente 21,12 $\text{kg/m}^2 \text{ h}$.

A avaliação da membrana quanto à permeabilidade hidráulica foi realizada para comparar com os resultados e com o laudo da membrana, fornecido pela PAM membranas juntamente com a mesma, devido ao estado inicial da membrana, que apresentava sinais de microorganismos, possivelmente devido ao líquido de armazenamento da mesma. Após sucessivas limpezas e medidas da permeabilidade, foi estabelecida a permeabilidade hidráulica que é apresentada no gráfico 1.

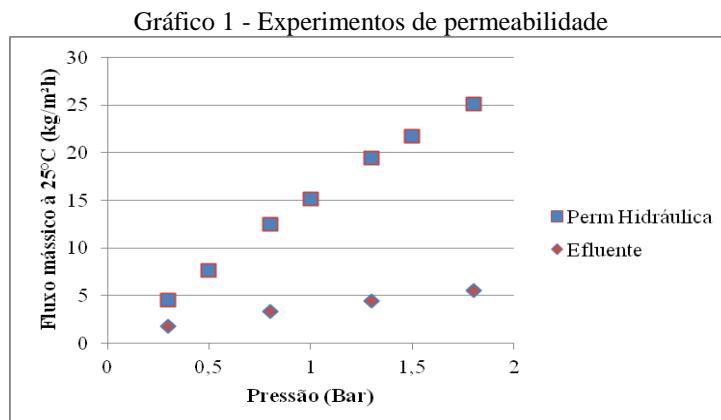
A rejeição a sais da membrana foi avaliada com o sal bivalente Na_2SO_4 . A curva de calibração utilizada relaciona a condutividade da solução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ com a concentração em mg/L. A membrana não apresentou rejeição significativa ao Na_2SO_4 com valores de rejeição de 2,43% a pressão de 0,5 bar e de 1,31% à pressão de 1 bar. Como a membrana não apresentou rejeição ao sal bivalente Na_2SO_4 , optou-se por não realizar esta análise com sais menores/monovalentes.



3.3 Experimento de Ultrafiltração:

O gráfico 1 mostra a diferença entre o fluxo mássico da água e do efluente.

Como pode ser visto no gráfico 1, o efluente causou uma grande redução no fluxo permeado, chegando próximo aos 6 kg/ m²h. Essa queda no fluxo pode ter sido causada não somente pelas características do efluente mas também pela presença de materiais mais grosseiros que estão presentes no efluente devido ao local de coleta do mesmo.



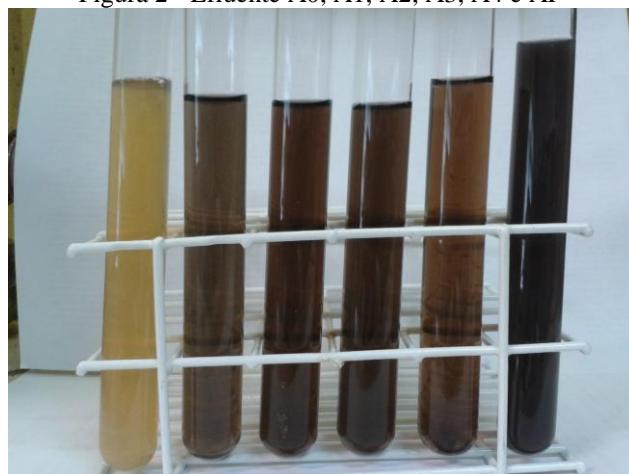
O quadro 2 apresenta as análises dos permeados (A1, A2, A3 e A4) e do TA inicial (A0). Não há variação considerável do pH e da condutividade do efluente, enquanto que pode ser notada uma redução de polifenóis totais e uma rejeição de mais de 75% quanto aos taninos condensados no permeado. Como era esperado, a membrana de UF removeu também toda a turbidez do efluente.

Quadro 2 - Análise do efluente

Amostra	pH	Condutividade (μS)	Polifenóis Totais (mg EAG/L)	Taninos Condensáveis (% rejeição)	turbidez (NTU)
A0	5,35	1134	572	-	145
A1	5,58	1014	301	96,5%	0,00
A2	5,51	1045	335	84,9%	0,00
A3	5,5	1070	329	76,7%	0,00
A4	5,51	1056	318	76,4%	0,00

Em relação à cor, ocorreu um fato curioso que ainda está sendo estudado. O efluente passou da coloração inicial, um amarelo opaco, para uma coloração escura, mais acinzentada.

Figura 2 - Efluente A0, A1, A2, A3, A4 e AF





4. Conclusões

O processo de separação por membranas de UF se mostrou capaz de concentrar os taninos, com rejeições acima de 75% no permeado. Em contrapartida, houve uma redução drástica dos fluxos e a possível colmatação irreversível da membrana. Ainda são necessários mais estudos para compreender melhor os efeitos do efluente sobre a membrana e vice-versa.

Como era esperado, a membrana não é seletiva a sais, o que é representado pela pequena variação da condutividade no efluente e nos permeados.

A mudança de coloração pode ser devida a oxidação do efluente. Uma das hipóteses é que o pequeno aumento do pH do efluente possa de alguma forma representar essa oxidação. Um dos estudos a serem desenvolvidos em sequência é a variação do pH no efluente e as possíveis consequências em relação aos taninos. Outra hipótese é de que o efluente tenha sofrido oxidação durante o processo, com a variação de pressão ou temperatura.

Em relação a diferença das análises de polifenóis, a discrepância entre as quantidades pode ser devido a diferença de precisão e análise dos métodos utilizados. A análise de polifenóis condensados utiliza a pesagem da massa seca no cadiño filtrante, e considera a mesma como taninos, por isso, qualquer massa seca que houver condensado e precipitado durante a reação será contabilizada como tanino.

Os próximos estudos serão voltados mais aos taninos condensáveis, avaliar a microfiltração do efluente e estudar os efeitos da mudança do pH quanto ao efluente e permeado.

Referências

ABIMCI- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Estudo setorial, Ano Base:2008.** Curitiba, 2009. 48 p.

AMBONI, R. D. M C.; MURAKAMI, A. N. N.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMANTE, E. R.; FRITZEN-FREIRE, C. B.; BOAVENTURA, B. C. B.; MUÑOZ, I. B.; BRANCO, C. S.; SALVADOR, M.; MARASCHIN, M. **Concentration of biologically active compounds extracted from *Ilex paraguariensis* St. Hil. by nanofiltration.** Food Chemistry. ISSN 0308-8146. n. 141. pg. 60-65. 2013.

BARTOLOMÉ, B.; PRODANOV, M.; GARRIDO, I.; VACAS, V.; LEBRÓN-AGUILAR, R.; DUEÑAS, M.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C. **Ultrafiltration as alternative purification procedure for the characterization of low and high molecular-mass phenolics from almond skins.** Analytica Chimica ACTA. 2008. v 609. pg. 241-251. 2008.

BORBA, F. H.; SOTTORIVA, P. R. S.; MÓDENES, A. N. **Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton.** Estudos tecnológicos. v. 4, n 1. jan/abr/2008. pg.12-20. ISSN 1808-7310. 2008.

FERREIRA, E. S.; LELIS, R. C. C.; BRITO, E. O.; NASCIMENTO, A. M.; MAIA, J. L. S. **Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus.** Revista Floresta e Ambiente.v. 16, n.2, pg. 30-39, 2009.

GARCIA-CASTELLO, E. M.; LIBRÁN, C. M.; MAYOR, L.; VIDAL-BROTONS, D. **Polyphenol extraction from grape wastes:** Solvent and pH effect. Agricultural Sciences. 2013. v. 4. n 9B, pg. 56-62. 2013.

GIACOBBO, A. **Recuperação de polifenóis e polissacarídeos de efluentes vinícolas através de processos de separação por membranas.** 2015. Tese Doutorado Ciência e



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Tecnologia dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. 2015.

GIACOBBO, A.; PRADO, J. M.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; PINHO, M. N. **Microfiltration for the recovery of polyphenols from winery effluents.** Separation and Purification Technology. 2015. v. 143. pg. 12-18. 2015.

GURGEL, M. M. **Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído.** 2008. Monografia. Curso de Engenharia Florestal. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2008.

HAFIDI, A.; RAITI, J.; KIAI, H.; EL-ABBASSI, A. **Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment.** Journal of Cleaner Production. ISSN 0959-6526/\$. n.65. pg. 432-438. 2014.

PRATA, J. G. **Desempenho de um sistema de qualidade em uma fábrica de painéis compensados.** 2006. Dissertação Mestrado em Engenharia Florestal. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2006.

RODRIGUES, N. D. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas.** 2012. Dissertação Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica. 2012.

SENAI-RS. **Reconstituição de chapas de aglomerado.** Centro Tecnológico do Mobiliário - CETEMO, 2006. 40p. (Dossiê técnico).

SILVA, B. C. **Avaliação da qualidade de compensados fabricados com adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído.** 2010. Monografia. Curso de graduação em Engenharia Florestal. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ. 2010.

STADLER, K.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W. N.; VANZETTO, S. C. **Análise do processo produtivo e geração de resíduos em uma indústria de painéis compensados.** Acta Ambiental Catarinense. v. 6. n.1. jan/jun/2009. pg. 45 - 55, 2009.