

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**AVALIAÇÃO DA ULTRAFILTRAÇÃO E DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO  
NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL  
E CELULOSE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**HIONÁ VALÉRIA DAL MAGRO FOLLMANN**

**IRATI-PR**

**2017**

**HIONÁ VALÉRIA DAL MAGRO FOLLMANN**

**AVALIAÇÃO DA ULTRAFILTRAÇÃO E DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO  
NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL  
E CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

Orientador

Prof. Dr. Fabrício Ventura Barsi

Coorientador

IRATI - PR

2017

Catálogo na Fonte  
Biblioteca da UNICENTRO

FOLLMANN, Hioná Valéria Dal Magro.

F668a Avaliação da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose / Hioná Valéria Dal Magro Follmann. – Irati, PR : [s.n], 2017.

79f.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

Coorientador: Prof. Dr. Fabrício Ventura Barsi

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais. Área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais. Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

1. Engenharia florestal – dissertação. 2. Processo de separação por membranas. 3. Fluxo. 4. Isotermas. I. Vidal, Carlos Magno de Sousa. II. Barsi, Fabrício Ventura. III. UNICENTRO. IV. Título.

CDD 676

## TERMO DE APROVAÇÃO

Defesa Nº 104

**Hioná Valéria Dal Magro Follmann**

**“Avaliação da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose”**

Dissertação aprovada em 03/03/2017 como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, área de concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela seguinte Banca Examinadora:

*Karina Querne de Carvalho*

*Dra. Karina Querne de Carvalho*  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Primeira Examinadora

*Kely Viviane de Souza*

*Dra. Kely Viviane de Souza*  
Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Segunda Examinadora

*Carlos Magno de Sousa Vidal*

*Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal*  
Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Irati - PR  
2017

*Aos meus amados pais Dary e Mari, por todo amor, carinho e incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo seu infinito amor e que através de suas mãos protetoras me guiastes até aqui.

Agradeço aos meus pais Dary Antônio Follmann e Maria Teresinha Dal Magro Follmann que sempre estiveram ao meu lado, dando todo o suporte, incentivo, amor e carinho para que eu pudesse realizar os meus sonhos, a eles todo o meu amor e gratidão. Agradeço também às minhas irmãs Helem Follmann e Heveline Follmann que de alguma forma sempre estiveram presentes me apoiando e torcendo por mim, apesar da distância.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal por ter confiado em mim e me dado a oportunidade de continuar os meus estudos e pesquisas na Universidade em que me formei, pela atenção e ensinamentos nesses anos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Fabricio Ventura Barsi, por ter aceitado fazer parte desse trabalho, pela partilha de conhecimento, atenção e disposição.

Às professoras Karina Querne de Carvalho e Kely Viviane de Souza, por aceitarem o convite para participar da banca e por todas as contribuições.

Ao Gui Menon por todo o companheirismo, carinho e amor. Por estar sempre ao meu lado, acreditando em mim e me incentivando a seguir sempre na direção dos meus sonhos. Agradeço também a toda sua família, que se tornou a minha família, por me acolherem tão bem e por torcerem pelo meu sucesso.

À Vanessa Ransolin por toda a ajuda no laboratório e na realização das análises. Pela parceria, boas risadas e amizade construída nesses dois anos.

À Gabriela Evaristo, pela amizade e parceria na reta final dessa jornada.

Aos funcionários e alunos do laboratório pela ajuda prestada quando necessário.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação e demais funcionários.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram para realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2 EFLUENTES DAS IPC.....</b>	<b>6</b>
<b>3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DAS IPC .....</b>	<b>7</b>
<b>3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) .....</b>	<b>8</b>
3.4.1 Características das membranas.....	10
3.4.2 Configuração das membrana.....	12
3.4.3 Tipos de filtração .....	13
3.4.4 Incrustação das membranas.....	14
3.4.5 Aplicação de PSM no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose .....	16
<b>3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>18</b>
3.5.1 Tempo de equilíbrio de adsorção.....	19
3.5.2 Isotermas de adsorção.....	19
3.5.2.1 Isoterma de Langmuir .....	20
3.5.2.2 Isoterma de Freundlich.....	21
3.5.3 Adsorvente .....	21
3.5.3.1 Carvão ativado .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....</b>	<b>25</b>

4.1.1 Coleta, transporte e armazenamento.....	26
4.1.2 Caracterização físico-química .....	27
<b>4.2 PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO .....</b>	<b>27</b>
4.2.1 Unidade piloto de membranas .....	27
4.2.2 Características da membrana de ultrafiltração utilizada na pesquisa .....	28
4.2.3 Permeabilidade hidráulica .....	29
4.2.4 Limpeza química da membrana.....	30
4.2.5 Efeito das condições operacionais no fluxo do permeado .....	31
4.2.5.1 Efeito da variação da velocidade de escoamento.....	31
4.2.5.2 Efeito da variação da pressão.....	31
4.2.6 Avaliação do desempenho da UF no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel.....	32
<b>4.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>32</b>
4.3.1 Adsorvente .....	32
4.3.2 Aparato experimental .....	33
4.3.3 Ensaio de adsorção em carvão ativado com o efluente Kraft .....	34
4.3.3.1 Estudo do tempo de equilíbrio reacional.....	34
4.3.3.2 Estudo do pH .....	35
4.3.3.3 Isotermas de adsorção.....	35
4.3.4 Avaliação do desempenho do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel .....	36
<b>4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....</b>	<b>36</b>
4.4.1 Etapa I – Investigação das condições operacionais ideais para a membrana de UF e sua eficiência no tratamento avançado de efluente de indústria de papel e celulose .....	36
4.4.1.1 Efeito da velocidade de escoamento no fluxo de permeado.....	36
4.4.1.2 Efeito da pressão de operação no fluxo de permeado.....	37
4.4.1.3 Avaliação do desempenho da UF no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel.....	37
4.4.2 Análise da limpeza química.....	37
4.4.3 Etapa II – Investigação das condições ideais do processo de adsorção em carvão ativado e sua eficiência no tratamento avançado de efluente de indústria de papel e celulose .....	37
4.4.3.1 Efeito do pH no processo de adsorção em carvão ativado .....	37



4.4.3.2 Avaliação do desempenho do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel.....	38
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>5.1 INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS IDEAIS PARA A MEMBRANA DE UF .....</b>	<b>39</b>
5.1.1 Efeito da variação do número de Reynolds .....	39
5.1.2 Efeito da pressão de operação.....	43
<b>5.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA UF NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL .....</b>	<b>47</b>
5.2.1 Análise do fluxo de permeado ao longo do tempo de operação .....	47
5.2.2 Eficiência de remoção dos parâmetros analisados no processo de ultrafiltração.....	49
<b>5.3 ANÁLISE DA LIMPEZA QUÍMICA DA MEMBRANA .....</b>	<b>52</b>
<b>5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO .....</b>	<b>53</b>
5.4.1 Estudo do tempo de equilíbrio reacional.....	53
5.4.2 Efeito do pH .....	55
5.4.3 Isotermas de adsorção.....	57
<b>5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL .....</b>	<b>63</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação esquemática do processo de separação por membranas. ....	9
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática da filtração frontal e tangencial. ....	14
<b>Figura 3</b> - Mecanismos de colmatção das membranas: (a) estreitamento de poros; (b) obstrução de poros; (c) formação de “torta”. ....	15
<b>Figura 4</b> - Formas de isoterma de adsorção. ....	20
<b>Figura 5</b> - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões. ....	23
<b>Figura 6</b> - Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel. ....	26
<b>Figura 7</b> - Unidade piloto de membranas. ....	28
<b>Figura 8</b> - Módulo de membrana de ultrafiltração. ....	29
<b>Figura 9</b> - Carvão ativado em pó. ....	33
<b>Figura 10</b> - Unidade experimental de adsorção. ....	34
<b>Figura 11</b> - Perfil dos fluxos de permeado nas diferentes condições de Reynolds testadas ( $p = 1$ bar). Em que $Re_1 = 1226$ , $Re_2 = 1653$ e $Re_3 = 2043$ . ....	39
<b>Figura 12</b> - Média dos fluxos de permeado para os diferentes números de Reynolds testados no tempo de operação de 120 minutos ( $p = 1$ bar). Em que $Re_1 = 1226$ , $Re_2 = 1653$ e $Re_3 = 2043$ . ....	40
<b>Figura 13</b> - Perfil dos fluxos de permeado nas diferentes pressões de operação testadas ( $Re = 1.653$ ). Em que $P_1 = 0,5$ bar, $P_2 = 1$ bar e $P_3 = 1,5$ bar. ....	44
<b>Figura 14</b> - Média dos fluxos de permeado para as diferentes pressões de operação testadas no tempo de operação de 120 minutos ( $Re = 1653$ ). Em que $P_1 = 0,5$ bar, $P_2 = 1$ bar e $P_3 = 1,5$ bar. ....	45
<b>Figura 15</b> - Fluxo de permeado na unidade piloto de UF, em função do tempo de operação. ....	48
<b>Figura 16</b> - Perfil espectrofotométrico do efluente da indústria de papel e celulose e da amostra tratada por ultrafiltração. ....	52
<b>Figura 17</b> - Estudo do tempo de equilíbrio reacional da adsorção para o parâmetro cor sobre carvão ativado. ....	54
<b>Figura 18</b> - Estudo do tempo de equilíbrio reacional da adsorção para o parâmetro fenol sobre carvão ativado. ....	54
<b>Figura 19</b> - Remoção de cor por adsorção em diferentes faixas de pH. ....	55
<b>Figura 20</b> - Remoção de fenol por adsorção em diferentes faixas de pH. ....	56

<b>Figura 21</b> - Isotermas de adsorção para o parâmetro cor em diferentes temperaturas. ....	58
<b>Figura 22</b> - Isotermas de adsorção para o parâmetro fenol em diferentes temperaturas. ....	58
<b>Figura 23</b> - Isoterma de adsorção de Langmuir para o parâmetro cor a 25°C. ....	59
<b>Figura 24</b> - Isoterma de adsorção de Langmuir para o parâmetro fenol a 25°C. ....	60
<b>Figura 25</b> - Isoterma de adsorção de Freundlich para o parâmetro cor a 25 °C. ....	61
<b>Figura 26</b> - Isoterma de adsorção de Freundlich para o parâmetro fenol a 25 °C. ....	62
<b>Figura 27</b> - Perfil espectrofotométrico do efluente da indústria de papel e celulose e da amostra tratada por carvão ativado. ....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características gerais dos processos de separação por membranas.....	12
<b>Tabela 2</b> - Compilação de trabalhos publicados sobre o processo de UF no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. ....	17
<b>Tabela 3</b> - Trabalhos publicados sobre o processo de adsorção em carvão ativado no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. ....	24
<b>Tabela 4</b> - Métodos analíticos e análises realizadas durante a pesquisa. ....	27
<b>Tabela 5</b> - Propriedades da membrana de ultrafiltração. ....	29
<b>Tabela 6</b> - Propriedades do adsorvente. ....	32
<b>Tabela 7</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados. ....	41
<b>Tabela 8</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de turbidez por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados. ....	42
<b>Tabela 9</b> - Teste de Tukey para valores de turbidez remanescente empregando UF em diferentes regimes de escoamento. ....	42
<b>Tabela 10</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de DQO por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados. ....	42
<b>Tabela 11</b> - Teste de Tukey para valores de DQO remanescente empregando UF em diferentes regimes de escoamento. ....	43
<b>Tabela 12</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas. ....	46
<b>Tabela 13</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de turbidez por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas. ....	46
<b>Tabela 14</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de DQO por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas. ....	46
<b>Tabela 15</b> - Teste de Tukey para valores de DQO remanescente empregando UF em diferentes pressões de operação. ....	47
<b>Tabela 16</b> - Resumo do teste t para os parâmetros analisados no processo de ultrafiltração. ....	49
<b>Tabela 17</b> - Teste t para os coeficientes de permeabilidade hidráulica da membrana de UF, antes e após o procedimento de limpeza química. ....	53
<b>Tabela 18</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de adsorção em carvão ativado nas diferentes faixas de pH testados. ....	56

<b>Tabela 19</b> - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de fenol por meio de adsorção em carvão ativado nas diferentes faixas de pH testados. ....	57
<b>Tabela 20</b> - Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes à adsorção de cor em diferentes temperaturas. ....	60
<b>Tabela 21</b> - Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes à adsorção de fenol em diferentes temperaturas. ....	60
<b>Tabela 22</b> - Parâmetros das isotermas de Freundlich referentes às adsorções de cor em diferentes temperaturas. ....	62
<b>Tabela 23</b> - Parâmetros das isotermas de Freundlich referentes à adsorção de fenol em diferentes temperaturas. ....	62
<b>Tabela 24</b> - Resumo do teste t para os parâmetros analisados no processo de adsorção em carvão ativado. ....	64

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C – Graus Celsius, unidade de temperatura;

Ø – Diâmetro (cm);

A – Área da membrana (m<sup>2</sup>);

ANOVA – Análise de Variância;

Abs<sub>254</sub> – Absorbância a 254 nm;

Abs<sub>280</sub> – Absorbância a 280 nm;

AOX – Compostos organo-halogenados;

APHA – *American Public Health Association*;

Bar – Bar, unidade de pressão;

Cl<sub>2</sub> – cloro gasoso;

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;

COT – Carbono Orgânico Total;

Da – Dalton, unidade de medida de porosidade;

DBC – Delineamento em Blocos Casualizados;

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio;

DIC – Delineamento Inteiramente Casualizado;

DQO – Demanda química de oxigênio;

ECF – *Elementary Chlorine Free*;

Eq – Equação;

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto;

IBA – Indústria Brasileira de Árvores;

IPC – Indústria de Papel e Celulose;

J – Fluxo da membrana;

Lp – Permeabilidade Hidráulica;

MBBR - *Moving Bed Bio Reactor*;

MF – Microfiltração;

MMC – Massa Molecular de Corte;

NF – Nanofiltração;

OR – Osmose Reversa;

pH – Potencial hidrogeniônico;

PSM – Processo de separação por membranas;

Re – Reynolds;

RPM – Rotação por minuto;

SST – Sólidos suspensos totais;

ST – Sólidos Totais;

STD – *Standard*;

TCF – *Totally Chlorine Free*;

ton – Tonelada;

tsa – Tonelada seca ao ar;

uC – Unidade de cor, unidade de medida de cor;

UF – Ultrafiltração;

uT – Unidade de turbidez, unidade de medida de turbidez.

## RESUMO

Hioná Valéria Dal Magro Follmann. **Avaliação da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose.**

O presente estudo avaliou o processo de ultrafiltração e o processo de adsorção em carvão ativado como alternativas no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose. O processo de ultrafiltração foi realizado em um sistema de bancada. Inicialmente, foram determinadas as condições operacionais ideais de velocidade de escoamento e pressão de operação. Os resultados demonstraram que o Re 1653, correspondente à vazão de  $96 \text{ L.h}^{-1}$  e, a pressão de 1,5 bar foram as melhores condições para o processo de ultrafiltração. Posteriormente, foi avaliado o desempenho da membrana quanto à remoção dos poluentes e em relação ao fluxo de permeado obtido sob tais condições. Os resultados indicaram grande eficiência do processo de UF na remoção de SST e turbidez, na ordem de 93,77% e 92,30%, respectivamente. O processo de adsorção em carvão ativado foi realizado em batelada. Primeiramente, foram investigados o tempo reacional para obtenção do equilíbrio da adsorção e o pH ideal ao processo. Os resultados indicaram que o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio foi de 30 minutos e o pH não influenciou no processo. Em seguida, determinaram-se as isotermas de adsorção para os parâmetros cor e fenol. Os dados experimentais foram então ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e demonstraram bom ajuste aos dois modelos. Posteriormente, foi avaliado o desempenho do processo de adsorção quanto à remoção dos poluentes sob pH 7, temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato de uma hora. Os resultados demonstraram grande potencial do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de papel e celulose, com remoção acima de 90% para os parâmetros cor, turbidez, DQO, fenol, Abs<sub>254</sub> e Abs<sub>280</sub>, mostrando-se mais eficiente do que o processo de ultrafiltração.

**Palavras-chave:** Processo de separação por membranas, processo de adsorção, condições operacionais, fluxo, isotermas.



## ABSTRACT

Hioná Valéria Dal Magro Follmann. **Evaluation of ultrafiltration and adsorption in activated carbon in the advanced effluent treatment of a pulp and paper industry.**

This study evaluated the ultrafiltration process and the adsorption process in activated carbon as alternatives in the advanced effluent treatment of a pulp and paper industry. The ultrafiltration process was performed in a bench system. Initially, the ideal operational conditions of flow velocity and operating pressure were determined. The results showed that Re 1653, corresponding to the flow rate of 96 L.h<sup>-1</sup> and, at 1.5 bar pressure, were the best conditions for the ultrafiltration process. Subsequently, the membrane performance was evaluated for the removal of the pollutants in relation to permeate flux obtained under such conditions. The results indicated high efficiency of the UF process in the removal of TSS and turbidity with reduction of 93.77% and 92.30%, respectively. The adsorption process in activated carbon was carried out in batch. First, the reaction time to obtain the adsorption equilibrium and the optimum pH to the process were investigated. The results indicated that the minimum time required to obtain equilibrium was 30 minutes and the pH did not influence the process. After that, the adsorption isotherms were determined to the color and phenol parameters. The experimental data were then adjusted to the Langmuir and Freundlich models and showed a good fit for both models. Subsequently, the adsorption process was evaluated for the removal of the pollutants at pH 7, temperature of 40 °C and contact time of one hour. The results showed a great potential of the adsorption process in activated carbon in the advanced treatment of paper and cellulose effluent, with removal of more than 90% for the parameters color, turbidity, COD, phenol, Abs254 and Abs280, being more efficient than the ultrafiltration process.

**Key-words:** membrane separation process, adsorption process, operating conditions, flow, isotherms.

## 1. INTRODUÇÃO

A Indústria de Papel e Celulose (IPC) figura como uma das maiores geradoras de poluição do mundo. Seu processo de produção envolve a polpação, que é considerada a principal fonte de poluentes da indústria, além do branqueamento que emprega quantidade significativa de energia, água e produtos químicos. O consumo de água varia de acordo com o processo e pode chegar a 60 m<sup>3</sup>/ton de papel produzido, independentemente das tecnologias aplicadas. Conseqüentemente, grandes volumes de águas residuárias são gerados, e suas características estão relacionadas ao tipo de madeira, processo, tecnologia e práticas de gestão empregada, além da recirculação interna e da quantidade de água utilizada no processo (VIRKUTYTE, 2017).

Normalmente, estes efluentes - especificamente os provenientes do processo Kraft - contêm altos teores de matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor, turbidez, sólidos suspensos (SS) e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD), além disso, podem conter também outros poluentes, como tensoativos, compostos organo-halogenados (AOX), metais pesados, soda cáustica, lignina e, principalmente, fenóis clorados que são formados em etapas posteriores de branqueamento, sendo altamente tóxicos para muitos organismos aquáticos e resistentes à degradação microbiana (CETESB, 2008; ZAMORA et al., 1997). A quantidade destes poluentes depende do tipo de polpamento, qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado, variando assim de fábrica para fábrica (FONSECA et al., 2003).

Quando lançados sem o devido tratamento, estes despejos podem alterar as características físicas, químicas e biológicas do corpo receptor, além de comprometer os seus usos múltiplos, que aliado às pressões de órgãos ambientais, à escassez de água, às exigências de clientes e à cobrança da sociedade, tem impulsionado as empresas a melhorarem sua atuação ambiental (KOPRA et al., 2013).

No Brasil, a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores é a resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, na qual é complementada e alterada parcialmente a resolução nº 357 de 2005 - CONAMA. Em ambas são estabelecidos que os efluentes poderão ser lançados nos corpos receptores somente após o devido tratamento, de forma a não conferirem ao corpo receptor características de qualidade em desacordo àquelas do seu enquadramento. Além disso, o efluente não deverá causar efeito tóxico aos organismos aquáticos.

Todavia, nem sempre é possível atender às exigências ambientais de lançamentos de efluentes através de tratamentos convencionais, pois alguns compostos recalcitrantes como os encontrados nos efluentes das indústrias de papel e celulose, são resistentes à degradação biológica e demandam tratamentos específicos que combinam diversas técnicas, a fim de minimizar o impacto ambiental aos corpos receptores (LAGE et al., s/a).

Dessa forma, as IPC estão em busca de alternativas técnicas e economicamente viáveis de tratamento, a fim de enquadrar seus efluentes nos padrões de lançamento cada vez mais restritivos.

Neste contexto, os processos de separação por membranas (PSM) juntamente com os processos de adsorção se inserem entre as tecnologias avançadas no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, constituindo alternativa potencial por elevar a qualidade do efluente produzido promovendo seu reuso, além de proporcionar sistemas de tratamento compactos, com baixo consumo de energia.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

A pesquisa tem como objetivo avaliar o desempenho da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar as condições operacionais ideais de velocidade de escoamento e pressão de operação para a ultrafiltração;
- Avaliar a eficiência da limpeza química da membrana de ultrafiltração;
- Identificar o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio do processo com carvão ativado;
- Avaliar o efeito do pH no processo de adsorção em carvão ativado;
- Determinar as isotermas de adsorção para os parâmetros cor e fenol e;
- Ajustar os resultados para os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, a fim de caracterizar o comportamento do processo e identificar a capacidade máxima de adsorção para os parâmetros cor e fenol;

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A Indústria de Papel e Celulose figura como um dos segmentos industriais mais competitivos do Brasil, sendo que seu padrão de qualidade equivale aos melhores do mundo, além de atuar em um mercado ativo e globalizado (CETESB, 2008).

De acordo com Ibá (2016), o Brasil contribui consideravelmente para o mercado mundial de papel e celulose, ocupando o quarto lugar entre os países produtores de celulose e o nono entre os principais países produtores de papéis, além de ocupar o primeiro lugar como produtor de celulose de eucalipto.

A principal matéria-prima utilizada por essas indústrias são espécies de madeira pinus e eucalipto. Dos 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil, os plantios de eucalipto ocupam 5,6 milhões de hectares, enquanto os plantios de pinus ocupam 1,6 milhões de hectares (IBÁ, 2016).

A madeira é formada por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. A celulose constitui de 40 a 45% do peso seco da madeira, as hemiceluloses de 20 a 30%, a lignina de 20 a 33% e os extrativos de 3 a 5%. A celulose é um polímero linear formado por unidades de  $\beta$ -D-glicose que se ligam entre si. Essas ligações são responsáveis pela rigidez e formação da fibra vegetal. As hemiceluloses são polissacarídeos de baixo peso molecular, constituídos de ligações entre diferentes unidades de carboidratos, que dão suporte à parede celular. A lignina é um polímero aromático e sua função é reforçar a estrutura da madeira, sendo responsável também pela coloração da fibra. Os extrativos incluem uma variedade de compostos, como hormônios vegetais, resinas e ácidos graxos, os quais são responsáveis pelo crescimento e resistência a doenças, sendo substâncias altamente tóxicas à vida aquática, responsáveis também pela toxicidade aguda dos efluentes de papel e celulose (CARVALHO, 2005; MOMENTI, 2006; ZUNINO, 2006).

Nas fábricas de papel e celulose, o processo de produção de polpa celulósica inicia-se no pátio de madeira, onde a matéria-prima é recebida na forma de toras, e então, encaminhada para os descascadores mecânicos. Esse processo pode ser feito por via seca ou úmida, sendo o processo de via úmida responsável pela geração de efluentes líquidos. Após o descascamento, as toras são transformadas em cavacos de dimensões apropriadas ao processo de polpação, através de picadores de alta potência. Então, os cavacos são selecionados por meio de

peneiras vibratórias e armazenados ao ar livre para uso posterior. Os cavacos rejeitados servem de biomassa para queima nas caldeiras (REZENDE, 2011).

O processo de polpação, responsável pela separação das fibras da madeira, ocorre de forma química ou mecânica. O processo químico, também conhecido como Kraft, é o mais utilizado mundialmente na formação de pasta. No Brasil, mais de 90% das indústrias utilizam esse processo para produção de polpa celulósica (JUDD e JEFERSON, 2003).

No processo Kraft, os cavacos são enviados para os digestores, onde são tratados quimicamente pelo licor branco de cozimento, composto por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, a altas temperaturas. Durante a digestão, a lignina é degradada, o que permite a separação das fibras, produzindo uma pasta constituída pelas fibras individualizadas e pelo licor residual – conhecido como licor negro, em virtude da sua coloração escura. Esse licor, rico em matéria orgânica constituinte da madeira e em reagentes químicos é encaminhado para recuperação, enquanto a pasta separada do licor é submetida à etapa de branqueamento (REZENDE, 2011).

A etapa de branqueamento é necessária para remover a lignina residual e os componentes cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos, dentre outros) que permanecem na polpa após o cozimento, pois, mesmo que em pequenas quantidades, a lignina e os cromóforos são responsáveis pela coloração escura da celulose, sendo assim, utilizam-se reagentes específicos para remoção destes compostos (MIELI, 2007).

Tradicionalmente, o reagente de branqueamento mais utilizado sempre foi o cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ), em virtude do seu baixo custo e da sua alta especificidade com a lignina residual (HISE, 1996), constituindo o branqueamento convencional *Standard* (STD). Porém, o uso de  $\text{Cl}_2$  no branqueamento ocasiona a formação de compostos organo-halogenados (AOX) (MCKAGUE e CARLBERG, 1996), sendo de difícil degradação e de alto potencial de toxicidade e mutagenicidade. Desta forma, novas tecnologias de branqueamento têm sido adotadas a fim de minimizar a formação de AOX (EDF, 1995; USEPA, 1997). Estas tecnologias incluem o branqueamento isento de cloro gasoso, denominado ECF (*Elementary Chlorine Free*), e o branqueamento isento de quaisquer reagentes à base de cloro, conhecido como TCF (*Totally Chlorine Free*) (PIOTTO, 2003; MIELI, 2007).

No Brasil, a maioria das indústrias de celulose Kraft utiliza o branqueamento ECF, livre de cloro gasoso, fazendo o uso de dióxido de cloro, hidróxido de sódio, oxigênio, ozônio ou peróxido de hidrogênio no branqueamento das fibras (PEREIRA, 2007).

O branqueamento é feito em uma sequência de múltiplos estágios, a fim de otimizar o uso dos reagentes e preservar a qualidade e resistência da polpa. Em cada estágio ocorre a mistura da polpa com reagentes químicos e vapor, e posteriormente, a reação dessa mistura nas torres de branqueamento. Ao final da reação ocorre a lavagem da polpa. O tipo e número de estágios de branqueamento estão relacionados à qualidade final da polpa branqueada, à alvura desejada e ao tipo de material fibroso (ex. fibra curta ou fibra longa) (DENCE e REEVE, 1996).

De todo o processo produtivo, a etapa de branqueamento é a que causa maior impacto ambiental, principalmente no que diz respeito aos efluentes líquidos (CETESB, 2008), isso porque com a lavagem da polpa entre um estágio e outro do branqueamento tem-se uma elevada geração de efluente com alta carga orgânica, em virtude dos fragmentos de lignina e outros compostos orgânicos liberados na polpação que são removidos com a lavagem (HINOJOSA, 2014).

Tipicamente, são gerados em torno de 15 a 60 m<sup>3</sup> de efluente por tonelada de polpa Kraft branqueada (SPRINGER, 1993; EDF, 1995; USEPA, 1997). Este efluente corresponde à maior parte do efluente gerado em uma fábrica de polpa Kraft branqueada e nem sempre pode ser recirculado para o sistema de recuperação, como o licor residual da polpação. Isso porque os filtrados (ácidos) contem, muitas vezes, materiais organoclorados que causam risco de corrosão à caldeira, sendo enviados, desta forma, para a estação de tratamento de efluentes da indústria. Filtrados com baixos teores de cloretos podem ser enviados para o sistema de recuperação junto com o licor negro (DENCE e REEVE, 1996; USEPA, 1997; MIELI, 2007).

Após a etapa de branqueamento, a polpa celulósica é seca nas máquinas de secagem, embalada e enviada para as máquinas de produção de papel (HINOJOSA, 2014).

### 3.2 EFLUENTES DAS IPC

As indústrias de papel e celulose ocupam o sexto lugar entre as maiores poluidoras do mundo. Suas emissões incluem poluentes na fase líquida, sólida e gasosa (ALI e SKEEKRISHMAN, 2001).

Em virtude das grandes quantidades de água que essas indústrias demandam em seus processos, a poluição dos corpos hídricos merece atenção especial, já que consideráveis volumes de efluentes líquidos podem ser gerados.

No Brasil, as indústrias celulose Kraft consomem aproximadamente 60 m<sup>3</sup>/tsa. Este valor pode variar quanto à disponibilidade de água e o tipo de fábrica, aumentando em fábricas mais antigas, bem como naquelas em que não há preocupação com a disponibilidade de água e, diminuindo a níveis de até 25 m<sup>3</sup>/tsa em fábricas mais modernas e naquelas com limitações de captação e tratamento de água (MIELI, 2007).

Os efluentes das IPCs, especificamente os provenientes do processo Kraft, se caracterizam pelos altos teores de matéria orgânica em termos de DQO, DBO, cor, turbidez, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido, além disso, podem conter também outros poluentes, como tensoativos, compostos organo-halogenados, metais pesados, soda cáustica, lignina e, principalmente, fenóis clorados que são formados em etapas posteriores de branqueamento, sendo altamente tóxicos para muitos organismos aquáticos e resistentes à degradação microbiana (CETESB, 2008; ZAMORA et al., 1997). A quantidade destes poluentes depende do tipo de polpeamento, da qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado, variando assim de fábrica para fábrica (FONSECA et al., 2003).

Segundo Fonseca et al. (2003) o maior problema que estes despejos podem acarretar aos corpos hídricos está relacionado à presença de material em suspensão e substâncias orgânicas dissolvidas, pois os sólidos ao se depositarem nos leitos dos corpos receptores originam bancos de lodo que dificultam o desenvolvimento de peixes e a proliferação de microrganismos. Ao passo que, ao entrarem em decomposição anaeróbia, esses bancos de lodo produzem odores desagradáveis, em virtude da presença de enxofre na matéria orgânica. Já os sólidos não sedimentáveis causam aumento da turbidez e da cor, o que dificulta a passagem de luz e, conseqüentemente, as atividades fisiológicas dos seres aquáticos, como a fotossíntese.

Além disso, outros efeitos potenciais que esses efluentes causam ao ambiente estão relacionados à formação de espuma, impactos térmicos, aumento da quantidade de substâncias tóxicas na água, perda da beleza estética, bem como o desequilíbrio do ecossistema no entorno da indústria (SOLOMAN et al., 2009).

### 3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DAS IPC

Em fábricas de papel e celulose, as estações de tratamento de efluentes (ETE) são compostas por tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário, podendo ainda conter tratamento terciário, caso o efluente não atinja os padrões de lançamento.



O tratamento preliminar é constituído por medidor de vazão, gradeamento e desarenador, sendo utilizado para remoção de sólidos grosseiros como areia, cinzas inorgânicas e detritos (SPERLING, 2005).

O tratamento primário visa à clarificação do efluente, a partir da remoção de sólidos em suspensão, por métodos físico-químicos, como sedimentação ou flotação (SPERLING, 2005).

Já o tratamento secundário objetiva a redução de DBO, através de processos de oxidação biológica. Comumente, são utilizados processos biológicos aeróbios, como lodos ativados e lagoas aeradas nas ETEs das IPC, em virtude da composição complexa dos efluentes, capaz de inibir os processos anaeróbios (SPRINGER, 1993). No entanto, muitas vezes, a estrutura molecular dos compostos presentes nestes efluentes acabam os tornando resistentes à degradação biológica (KONDURU, LISS e ALLEN, 2001), como exemplo da lignina e seus derivados, que apresentam estrutura molecular de difícil degradação (SILVEIRA, 2009), sendo responsáveis, também, pela coloração escura dos efluentes.

Dessa forma, ainda que os processos convencionais de tratamento biológico sejam efetivos na remoção de matéria orgânica biodegradável, eles não conseguem remover compostos recalcitrantes, nem ter satisfatória descoloração destes efluentes, sendo necessária a adoção de um tratamento terciário posterior ao tratamento biológico, a fim de enquadrar os efluentes em padrões de emissão mais restritivos e para objetivos de reuso.

Dentre as tecnologias de tratamento terciário que estão sendo aplicadas no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, pode-se destacar: coagulação, eletrocoagulação, flotação, processos oxidativos avançados, processos de adsorção em carvão ativado e processos de separação por membranas.

### 3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Membranas sintéticas vêm sendo utilizadas há décadas. Contudo, sua importância como processo de separação ganhou destaque nos últimos 50 anos, especialmente no setor industrial (REIF, 2006).

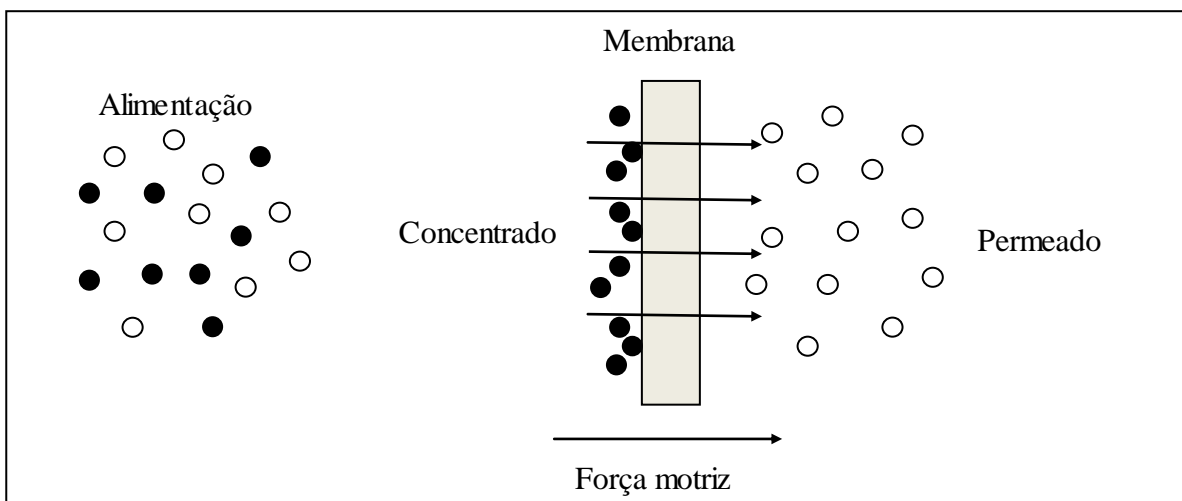
Inicialmente, a tecnologia de membranas era comercializada para dessalinização da água do mar (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Atualmente, o uso de membranas tem sido aplicado em diferentes áreas, como em processos industriais para produção de alimentos, na medicina para produção de órgãos artificiais, na indústria automotiva para recuperação de

íons metálicos e produção de combustíveis e, mais recentemente, no tratamento de águas residuárias para remoção de compostos recalcitrantes (NUORTILA-JOKINEN e NYTROM, 1996; FANE, WANG e JIA, 2011).

Entende-se por processo de separação por membranas (PSM) o processo de filtração através de membranas sintéticas utilizado na separação de constituintes presentes em soluções complexas. A membrana é um filme fino, sólido e semipermeável que age como uma barreira seletiva nos PSM, separando duas fases fluidas, em virtude da sua maior permeabilidade a alguns constituintes e menor permeabilidade a outros, na presença de uma força externa – pressão, sucção (pressão negativa) ou potencial elétrico (TEIXEIRA, 2001; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; DAVIS, 2010).

Desta forma, os componentes retidos na membrana são chamados de concentrado, ao passo que os capazes de atravessar a membrana são chamados de permeado. A representação esquemática do processo de separação por membranas está presente na Figura 1.

**Figura 1-** Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: elaborada pela autora

O desempenho dos PSM pode ser determinado por dois parâmetros: o fluxo através da membrana e a seletividade da membrana. O fluxo é definido como o volume de fluido que passa através da membrana por unidade de área e de tempo, conforme Equação 1. Já a seletividade é expressa por um ou dois parâmetros: a retenção do soluto, geralmente usada para soluções líquidas constituídas de solvente e soluto; ou o fator de separação, utilizado no caso de mistura de gases ou mistura de líquidos orgânicos (METCALF e EDDY, 2003).

$$J = \frac{Q}{A}$$

(Eq. 1)

Em que:

J = Fluxo ( $L.m^{-2}.h^{-1}$ );

Q = Vazão ( $L.h^{-1}$ );

A = Área de filtração da membrana ( $m^2$ ).

O fluxo de permeado normalmente é expresso em  $L.h^{-1}.m^{-2}$ , pois permite que a permeabilidade de membranas com áreas distintas sejam comparadas (BASSETI, 2002).

### 3.4.1 Características das membranas

As características das membranas, como a natureza do material que a constitui e a sua morfologia são importantes para definir o tipo de aplicação e a eficiência do processo de separação (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Com relação à natureza, duas classes distintas de materiais são utilizadas na produção de membranas sintéticas comerciais: os materiais orgânicos, com características físicas e químicas variadas, que incluem em sua grande maioria materiais poliméricos; e os materiais inorgânicos, como metais e cerâmicos. Membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e facilidade de limpeza, contudo são bem mais caras do que as membranas orgânicas (PROVENZI, 2005; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). No tratamento de efluentes são utilizadas membranas poliméricas, embora membranas cerâmicas também sejam utilizadas com menor frequência (METCALF e EDDY, 2015).

A partir do material que as compõem (orgânico ou inorgânico) e pelo seu diâmetro/simetria, as membranas são distribuídas em três categorias: simétricas ou isotrópicas (primeira geração), assimétricas ou anisotrópicas (segunda geração) e compostas (terceira geração). As membranas simétricas possuem uma estrutura interna uniforme por toda sua extensão, sendo pouco utilizadas na área industrial, em virtude do seu baixo fluxo permeado, das perdas expressivas de cargas e da baixa remoção de microrganismos. Membranas assimétricas possuem uma camada superior fina ( $< 1 \mu m$ ) e uma camada porosa de maior espessura (até  $100 \mu m$ ), que serve de suporte e oferece melhor capacidade de fluxo permeado.

As membranas compostas são assentadas na forma de um filme fino (0,15 a 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura) sobre um substrato poroso para dar estabilidade à membrana. São as mais utilizadas em decorrência do menor custo operacional, e pela boa resistência em relação às substâncias químicas, as elevadas temperaturas e as pressões intensas (METCALF e EDDY, 2015; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; TELLES e COSTA, 2010).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Nas membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição determinam quais contaminantes são retidos pela membrana e quais têm capacidade de atravessar seus poros, determinando dessa forma a capacidade seletiva da membrana e a eficiência do processo de filtração. Já no caso das membranas densas, as características físico-químicas do material que constitui a membrana é que determinam o desempenho do processo, em virtude da ausência de poros nesse tipo de membranas. Porém, tanto as membranas densas como as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (PROVENZI, 2005; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O emprego de membranas porosas ou mesmo densas depende da natureza e do tipo dos solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, caracterizando os processos de separação por membranas em: Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR) (SCHNEIDER E TSUTUYA, 2001). O que diferencia cada processo são o diâmetro dos poros das membranas e o tipo e intensidade da força motriz (FAPPI, 2015). Na Tabela 1 estão presentes as características gerais dos PSM.

**Tabela 1** - Características gerais dos processos de separação por membranas.

<b>Processo de separação</b>	<b>Força motriz utilizada</b>	<b>Mecanismo de separação típico</b>	<b>Diâmetro do poro (<math>\mu\text{m}</math>) ou capacidade de separação</b>	<b>Faixa de variação, (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Microfiltração	Diferença de pressão hidráulica ou vácuo em tanques abertos	Retenção	Macroporos (> 50 nm)	0,07-2,0
Ultrafiltração	Diferença de pressão hidráulica ou vácuo em tanques abertos	Retenção	Mesoporos (2-50 nm)	0,08-0,2
Nanofiltração	Diferença de pressão hidráulica em vasos fechados	Retenção + solubilização/ difusão + exclusão	Microporos (< 2 nm)	0,0009-0,01
Osrose Reversa	Diferença de pressão hidráulica em vasos fechados	Solubilização/ difusão + exclusão	Densa (< 2 nm)	0,0001-0,002

Fonte: adaptado de Metcalf e Eddy (2015)

Dentre os PSM mencionados, a microfiltração e a ultrafiltração têm encontrado maior aplicação no tratamento de efluentes, em virtude da eficiência do processo na remoção de material particulado e microrganismos. Já a nanofiltração e a osrose inversa têm sido normalmente utilizadas no tratamento de água, seja para dessalinização ou remoção de micropoluentes, pois demandam um afluente de melhor qualidade, sendo eficientes na remoção de material dissolvido e micropoluentes (BELLI, 2015).

### 3.4.2 Configuração das membrana

Nos processos de separação por membranas são utilizados módulos para acomodar as membranas, em função da sua utilização industrial. Os módulos são estruturas capazes de

suportar a pressão aplicada sobre o sistema e possuem canais para alimentação e remoção do concentrado e permeado, impedindo o contato do permeado com a solução a ser tratada, e evitando sua contaminação. Os principais módulos de membrana são os tubulares, espirais, com fibra oca e tipo placa (VIANA, 2004), sendo descritos a seguir de acordo com alguns autores (MAESTRI, 2007; CZEKAJ, 2003; ECKENFELDER, 2000; WAGNER, 2001; JUDD, 2006; CAMPELLO, 2009):

Os módulos tubulares consistem em pequenos tubos com diâmetro entre 0,5 e 1 cm, revestidos internamente com a membrana, dispostos no interior de um cilindro suporte. É o formato mais simples de módulo e sua grande desvantagem está relacionada à baixa área de membrana por volume de módulo – densidade de empacotamento ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

Os módulos espirais são construídos a partir de um conjunto de membranas enroladas em torno de um tubo coletor de permeado. Possui densidade de empacotamento alta (700 a 1.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) e é o módulo mais utilizado em aplicações que demandam pressões altas e intermediárias, como a nanofiltração e osmose reversa.

Módulos de fibra oca são similares aos tubulares, o que diferencia essa conformação é que as fibras não possuem sustentação. Sua grande vantagem está na maior densidade de empacotamento (cerca de 1.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  para sistemas de MF e UF e 10.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  em sistemas de OR) e no baixo custo, quando comparado com os demais módulos.

Os módulos com placas são formados por diversas membranas planas, dispostas na vertical ou horizontal, através das quais o permeado flui, sendo separadas por uma placa suporte. Sua densidade de empacotamento é relativamente pequena (100 a 400  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) quando comparado com os módulos espirais e de fibra oca.

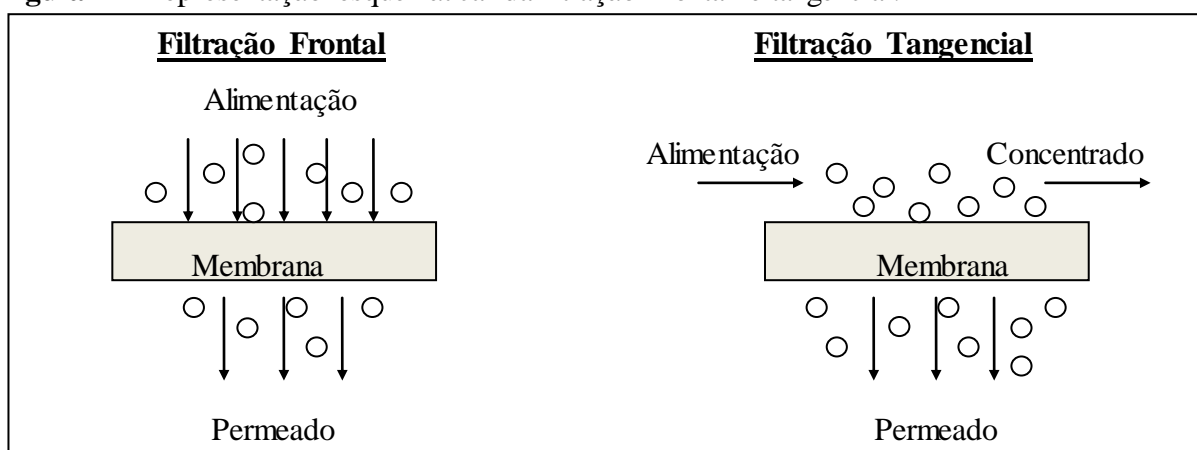
De acordo com Pucca (2010), a escolha do módulo vai depender do tipo de aplicação, do espaço disponível (densidade de empacotamento), dos aspectos de escoamentos (minimização de polarização de concentração, perda de cargas admissíveis, dentre outros), da facilidade de limpeza, dentre outros fatores.

### 3.4.3 Tipos de filtração

Processos com membranas podem ser operados sob duas formas: filtração frontal ou filtração tangencial. Na filtração frontal, também conhecida como *dead end*, a alimentação é forçada perpendicularmente sobre a membrana. Com isso, ocorre um acúmulo de partículas próximo à superfície da membrana, formando uma camada polarizada que é responsável pelo

aumento da resistência à filtração e, conseqüentemente, queda do fluxo permeado. Na filtração tangencial, chamada *cross flow*, a alimentação é feita paralelamente à superfície da membrana e o permeado é retirado no sentido transversal. Este tipo de filtração minimiza o acúmulo de partículas sobre a membrana, porém ainda é possível observar decréscimo contínuo do fluxo permeado ao longo do tempo, sendo atribuído ao *fouling* (VIANA, 2004; MAESTRI, 2007). O esquema de filtração frontal e tangencial está presente na Figura 2.

**Figura 2** - Representação esquemática da filtração frontal e tangencial.



Fonte: elaborada pela autora

#### 3.4.4 Incrustação das membranas

Como já relatado, é comum observar a queda contínua do fluxo permeado ao longo do tempo, tanto em processos com operação em escoamento tangencial, como frontal. Essa queda de fluxo permeado está relacionada aos fenômenos de polarização de concentração e *fouling*.

A polarização de concentração se refere à formação de concentração de soluto na interface membrana/solução. Com isto, gera-se um movimento difusivo do soluto em direção ao seio da solução, estabelecendo-se um perfil de concentração deste soluto na região próxima a interface membrana/solução (DAL-CIN et al., 1996).

Em sistemas que operam com filtração tangencial, o nível da polarização de concentração está relacionado às condições hidrodinâmicas de escoamento. Tal fenômeno se estabelece rapidamente, podendo provocar uma queda inicial acentuada de fluxo permeado (PROVENZI, 2005).

Além disso, a polarização de concentração pode causar o aumento da passagem de soluto através da membrana, o favorecimento de incrustações por deposição e a precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade da solução (MULDER, 1996).

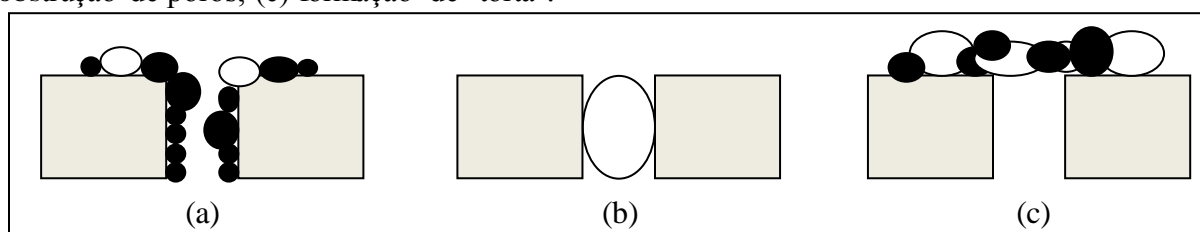
A polarização de concentração é um fenômeno reversível, ou seja, a permeabilidade da membrana é recuperada ao término da operação e limpeza da membrana (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O termo *fouling* ou colmatção é o processo de deposição e acúmulo de constituintes presentes na água de alimentação (afluentes) sobre a membrana. Os principais mecanismos de deposição das partículas sobre as membranas são (VIDAL, 2006):

1. Estreitamento de poros
2. Obstrução de poros
3. Formação de “torta”

O estreitamento de poros é causado pelo acúmulo de sólidos na parede interna dos poros e a obstrução ocorre quando as partículas se alojam em todo o poro. Nestes dois mecanismos, a colmatção ocorre devido ao menor tamanho das partículas em comparação ao tamanho do poro. Já na formação da “torta”, as partículas são maiores que o poro, ocasionando o acúmulo de sólidos na superfície da membrana (VIDAL, 2006). A representação esquemática dos mecanismos pode ser observada na Figura 3.

**Figura 3** - Mecanismos de colmatção das membranas: (a) estreitamento de poros; (b) obstrução de poros; (c) formação de “torta”.



Fonte: elaborada pela autora

A ocorrência deste fenômeno pode prejudicar o desempenho do sistema, por interferir em aspectos como: permeabilidade e vida útil das membranas, necessidade de pré-tratamento, métodos de limpeza (VIDAL, 2006), resultando em altos custos operacionais (DAL-CIN et al., 1996).

A remoção do *fouling* em membranas vai depender da natureza das incrustações. Incrustações do tipo reversível podem ser removidas por meios físicos, que incluem



retrolavagem ou relaxamento da filtração, enquanto que incrustações do tipo irreversível só podem ser removidas por limpeza química (JUDD, 2008).

Segundo Neves (2014), a remoção de incrustações por meios físicos é baseada na aplicação de uma força mecânica, sendo a retrolavagem o método físico mais utilizado nos PSM, principalmente em sistemas de MF e UF. O método consiste em bombear um fluido ou um gás no sentido inverso ao da filtração, por um curto intervalo de tempo, limitando o acúmulo de partículas sobre a membrana.

A retrolavagem tem se mostrado um dos métodos mais efetivos no controle de *fouling* em membranas do tipo fibra-oca, com grande capacidade de remoção de incrustações do tipo reversível (YIGIT et al., 2009; LE-CLECH, CHEN e FANE, 2006).

O método de limpeza química da membrana é baseado em uma reação físico-química entre um reagente químico e a incrustação (CAMPELLO, 2009). Diversos reagentes químicos podem ser utilizados na limpeza das membranas, como oxidantes (hipoclorito de sódio), soluções ácidas (ácido cítrico) e soluções alcalinas (hidróxido de sódio), cada um desempenhando um papel específico na remoção do *fouling* (KEMPEN, JONGE, e GERAATS, 2001). Segundo Kuzmenko et al. (2005) os reagentes possibilitam as quebras das ligações formadas entre a superfície da membrana e os constituintes do *fouling*, por meio de mudanças drásticas do pH, ou pela oxidação destas incrustações em resíduos mais hidrofílicos.

#### 3.4.5 Aplicação de PSM no tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose

O uso de processos de separação por membranas tem se tornado uma alternativa bastante atraente no tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, pois além de possibilitar o correto descarte dos efluentes nos corpos hídricos, tem proporcionado o reuso do efluente na própria indústria (GÖNDER, ARAYICI e BARLAS, 2011; MANTTARI et al., 2008).

Tendo em vista o uso do processo de ultrafiltração nessa pesquisa, na Tabela 2 é apresentada uma compilação, em ordem cronológica, de alguns estudos relacionados a esse processo com os principais resultados obtidos.

**Tabela 2** - Compilação de trabalhos publicados sobre o processo de UF no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose.

Referência	Descrição do trabalho	Principais resultados
Rosa e Pinho (1995)	Avaliação da UF no tratamento de efluentes da etapa de branqueamento de uma indústria de papel e celulose.	Remoção de 92% de cor, 69% de COT e 72% de AOX.
Almeida (2002)	Aplicação de UF no tratamento de efluente proveniente da etapa do branqueamento de uma indústria de papel e celulose.	Remoção de 83% de DQO.
Oliveira (2003)	Aplicação da UF para reciclagem de água na indústria de papel e celulose.	Remoção de 95% de turbidez.
Bhattacharje e Bhattacharya (2006)	Aplicação da UF no tratamento do licor negro de indústria de papel e celulose.	Remoção de 75% de lignina.
Neves (2014)	Aplicação de UF como pós-tratamento de efluente Kraft sob as condições de Re 2243, pressão de 0,75 bar e frequência de retrolavagem 30 s a cada 10 minutos.	Remoção de 84% de cor, 84,3% de DQO, 99% de turbidez, 82,5% de lignina, 47% de ST e redução de 73,6% da absorvância no comprimento de onda de 254 nm.
Cabral (2016)	Avaliação da UF no tratamento de água branca de indústria de papel.	Remoção de 82,75% de DQO, 99,09% de turbidez, 96,82% de cor.

Fonte: elaborada pela autora

Os resultados dos trabalhos supracitados demonstram que o processo de UF possui satisfatória eficiência na remoção dos constituintes presentes no efluente de indústria de papel e celulose, principalmente na remoção de material em suspensão coloidal e particulado.

### 3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa, em que constituintes de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram sobre a superfície de uma fase sólida. Trata-se de um fenômeno de superfície, pois ocorre nas interfaces do sistema fluido-sólido, o que permite a distinção de duas fases: o adsorvente e o adsorbato – também chamado de adsorvato ou adsorvido. O adsorvente é o material sólido em cuja superfície (interna e/ou externa) ocorre o fenômeno de adsorção e o adsorbato é a substância retida pelo adsorvente (VACLAVIK, 2010).

O fenômeno da adsorção pode ser explicado termodinamicamente pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida. A adsorção diferencia-se em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), de acordo com a força das ligações entre as moléculas adsorvidas e o material sólido adsorvedor (ORTIZ, 2000).

Na adsorção química ocorrem ligações químicas entre as valências livres do adsorbato e do adsorvente, através de um rearranjo de forças. A ocorrência da ligação química vai depender das características das espécies envolvidas, tornando o processo específico, pois não ocorre igualmente para todas as espécies em solução. Esse tipo de adsorção é um processo instantâneo e irreversível, com calor de adsorção bem maior que a fisissorção, sendo característico pela formação de apenas uma camada de moléculas adsorvidas (ADAMSON e GAST, 1997; SCHNEIDER, 2008).

A adsorção física caracteriza-se pela interação molecular entre dipolos permanentes e induzidos, causando uma atração superficial de Van der Waals. Este tipo de adsorção apresenta baixo calor de adsorção em relação à quimissorção, o qual é insuficiente para proporcionar a quebra das ligações químicas do adsorbato, preservando a identidade das espécies fisissorvidas. O processo é rápido e reversível, sendo característico pela formação de várias camadas de moléculas adsorvidas (ADAMSON e GAST, 1997; SCHNEIDER, 2008).

Diversos fatores podem afetar o processo de adsorção de modo significativo, dentre eles destacam-se a natureza do adsorvente, a natureza do adsorbato e as condições do processo, como pH, temperatura e tempo de contato (CASTELLAN, 2011).

### 3.5.1 Tempo de equilíbrio de adsorção

A identificação do tempo de equilíbrio reacional do processo de adsorção permite um planejamento do emprego do adsorvente, para que o processo ocorra com rapidez, eficiência, com economia de tempo e de custos (CHAVES, 2009).

### 3.5.2 Isotermas de adsorção

Em um processo de adsorção, a descrição dos dados de equilíbrio é de fundamental importância para compreensão do processo como um todo, pois permite a compreensão de como muitos dos componentes podem ser acomodados pelo sólido adsorvente (DO, 1998).

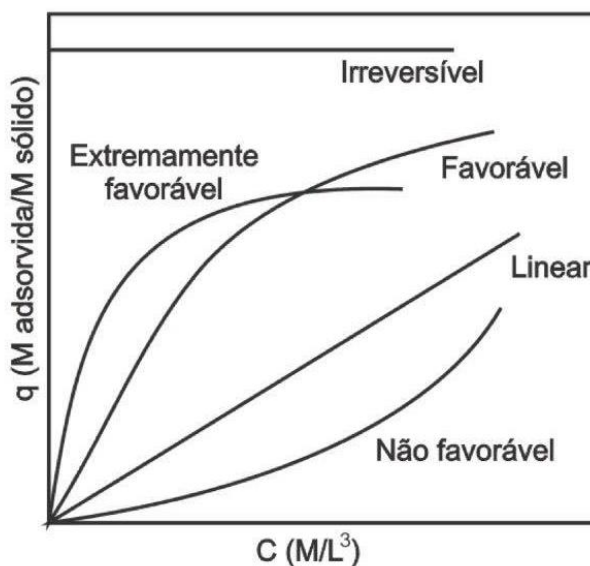
O processo encontra-se em equilíbrio quando não se observa variação na concentração do adsorbato presente na solução, independentemente do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato (ORTIZ, 2000).

Em geral, os dados de equilíbrio são apresentados na forma de isotermas de adsorção (SCHNEIDER, 2008). A isoterma é uma relação da quantidade adsorvida ( $q_e$ ) com a concentração ( $C_e$ ) no equilíbrio à temperatura constante.

Através das isotermas é possível determinar parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, como a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície ( $Q_{max}$ ) (ADAMSON e GAST, 1997), e desta forma avaliar se o adsorbato é removido a um grau desejável pelo material adsorvente (CHEREMISINOFF e CHEREMISINOFF, 1993).

As formas mais comuns de isotermas são apresentadas na Figura 4.

**Figura 4** - Formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Mccabe, Smith e Harriot (1993)

Diversos modelos de adsorção são empregados na explanação das diferentes formas de interação entre o adsorvente e o adsorbato, dentre eles os mais utilizados são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (CHAVES, 2009).

### 3.5.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir, também conhecido como isoterma de Langmuir, considera que o processo de adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos, com a formação de uma camada monomolecular que não interage com o meio e nem entre si (ORTIZ, 2000).

As curvas das isotermas podem ser obtidas a partir das Equações 2 e 3, na forma não-linearizada e linearizada, respectivamente, em que  $Q_e$  representa a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $K_{ads}$  a constante de adsorção,  $Q_{max}$  a capacidade máxima de adsorbato que o material pode reter e  $C_e$  a concentração em solução no equilíbrio.

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_{ads} \cdot C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (\text{Eq.2})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

(Eq. 3)

Outro indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir é o fator de separação, adimensional,  $r$ . O valor de  $r$  corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção e pode indicar se o comportamento da adsorção foi favorável ( $0 < r < 1$ ), desfavorável ( $r > 1$ ), linear ( $r = 1$ ) ou irreversível ( $r = 0$ ) (ORTIZ, 2000).

O fator de separação pode ser obtido a partir da Equação 4, em que  $C_0$  corresponde ao maior valor para a concentração de adsorbato inicial.

$$r = \frac{1}{1 + K_{ads} \cdot C_0}$$

(Eq. 4)

### 3.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich considera que o processo de adsorção ocorre em sítios heterogêneos (MURANAKA, 2010), com a distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida (ORTIZ, 2000), originando assim multicamadas de adsorção.

As equações do modelo são descritas, na forma não-linearizada (Eq. 5) e linearizada (Eq. 6), respectivamente, em que  $n$  representa a constante de adsorção.

$$Q_e = K_{ads} \cdot C_e^{1/n}$$

(Eq. 5)

$$\log Q_e = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C_e$$

(Eq. 6)

### 3.5.3 Adsorvente

Para ser utilizado comercialmente, um adsorvente deve conter características favoráveis quanto a sua seletividade, resistência mecânica, área superficial, eficiência e custo

(SCHNEIDER, 2008). Dentre estas características, uma grande área superficial específica é a propriedade mais importante para que o adsorvente tenha capacidade adsorptiva significativa, isso porque o processo de adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, o que implica em estrutura altamente porosa (FILHO, 2012).

As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida e do tamanho dos poros e sua distribuição (FILHO, 2012). Quanto à natureza, os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica, incluindo carvão ativado, zeólitas, sílica, biomassa e materiais poliméricos (CRINI, 2005; CRINI, 2006). Atualmente, os adsorventes mais utilizados em escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares. O carvão ativado, a sílica-gel e alumina apresentam áreas específicas entre 200-1000 m<sup>2</sup>/g e ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, enquanto as peneiras moleculares apresentam tamanho de poro que praticamente não varia, em virtude da sua estrutura cristalina. Quanto ao tamanho dos poros, estes podem ser classificados em microporos ( $\varnothing < 2$  nm), mesoporos ( $\varnothing$  entre 2 e 50 nm) e macroporos ( $\varnothing > 50$  nm) (FILHO, 2012).

### 3.5.3.1 Carvão ativado

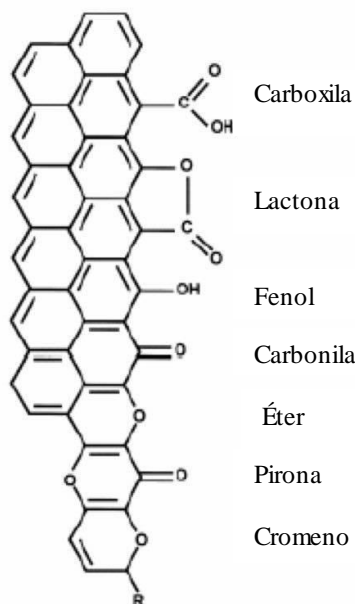
O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes conhecidos, sendo atualmente utilizado em larga escala no tratamento de efluentes industriais, para remoção de cor, odor, e matéria orgânica, no tratamento de poluentes atmosféricos, na remoção de pesticidas e metais pesados, além de servir como catalisador (LEGROURI et al., 2005).

A estrutura geométrica do carvão é composta basicamente por uma estrutura amorfa e uma estrutura microcristalina semelhante ao grafite. Uma rede de poros de tamanhos variados é formada entre as unidades graníticas (DO, 1998). A natureza química da superfície do carvão é formada por vários elementos, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio que se acomodam nas extremidades da base de carbono na estrutura de grafite (JUANG, WU e TSENG, 2002).

O carvão ativado apresenta superfícies heterogêneas, que estão relacionadas à sua geometria e estrutura química. A diferença de tamanho e formato dos poros e rachaduras resultam na heterogeneidade geométrica do carvão, enquanto a diversidade de grupos funcionais, principalmente grupos de oxigênio presentes na superfície do carvão dão origem a

heterogeneidade química (DABROWSKI et al., 2005). Os grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões estão presentes na Figura 5.

**Figura 5** - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.



Fonte: adaptado de Schneider (2008)

Dentre os principais adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado, em virtude da sua alta capacidade de adsorção de compostos orgânicos de baixo peso molecular, como o fenol (JUANG, WU e TSENG, 2002).

As características próprias do carvão, como sua elevada porosidade e alta área superficial lhe conferem uma excelente capacidade de adsorver substâncias menores em sua superfície (BABEL e KURNIAWAN, 2003). Além disso, sua estrutura química superficial possibilita aumento na capacidade de adsorção por permitir alterações por tratamentos químicos ou físicos (CHAVES, 2009).

No tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose o carvão ativado tem sido utilizado na remoção de cor e matéria orgânica, apresentando satisfatória eficiência. Na Tabela 3 são apresentados alguns estudos relacionados ao processo de adsorção em carvão ativado no tratamento de efluente de indústria de papel e celuloses.



**Tabela 3** - Trabalhos publicados sobre o processo de adsorção em carvão ativado no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose.

Referência	Descrição do trabalho	Principais resultados
Diez, Mora e Videla (1999)	Adsorção de compostos fenólicos e de cor de efluente Kraft branqueado usando carvão ativado.	Remoção de 85% de cor.
Chuan, Karl e Ginglin (2001)	Adsorção de poluentes orgânicos de efluente de indústria de celulose usando carvão ativado.	Remoção de 95% de cor e 65% de COT.
Hinojosa (2014)	Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado.	Remoção de 98% de COT, 83% de DQO e 95% de cor, em pH 7 e temperatura de 40 °C.

Fonte: elaborada pela autora

Em contrapartida aos benefícios para os processos de adsorção, o carvão ativado mesmo possui uma série de desvantagens, que incluem a ausência de seletividade do material, o custo de mercado relativamente alto, como também o custo dispendioso para reativação do material para posterior aplicação. Além do mais, o material quando recuperado não apresenta as mesmas características iniciais, levando a perdas na sua capacidade de adsorção (KUMAR, 2000; CRINI, 2005; CRINI, 2006).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água do Departamento de Engenharia Ambiental (DENAM) da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO – Irati - PR). Foram empregados processo de separação por membranas e processo de adsorção no tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.

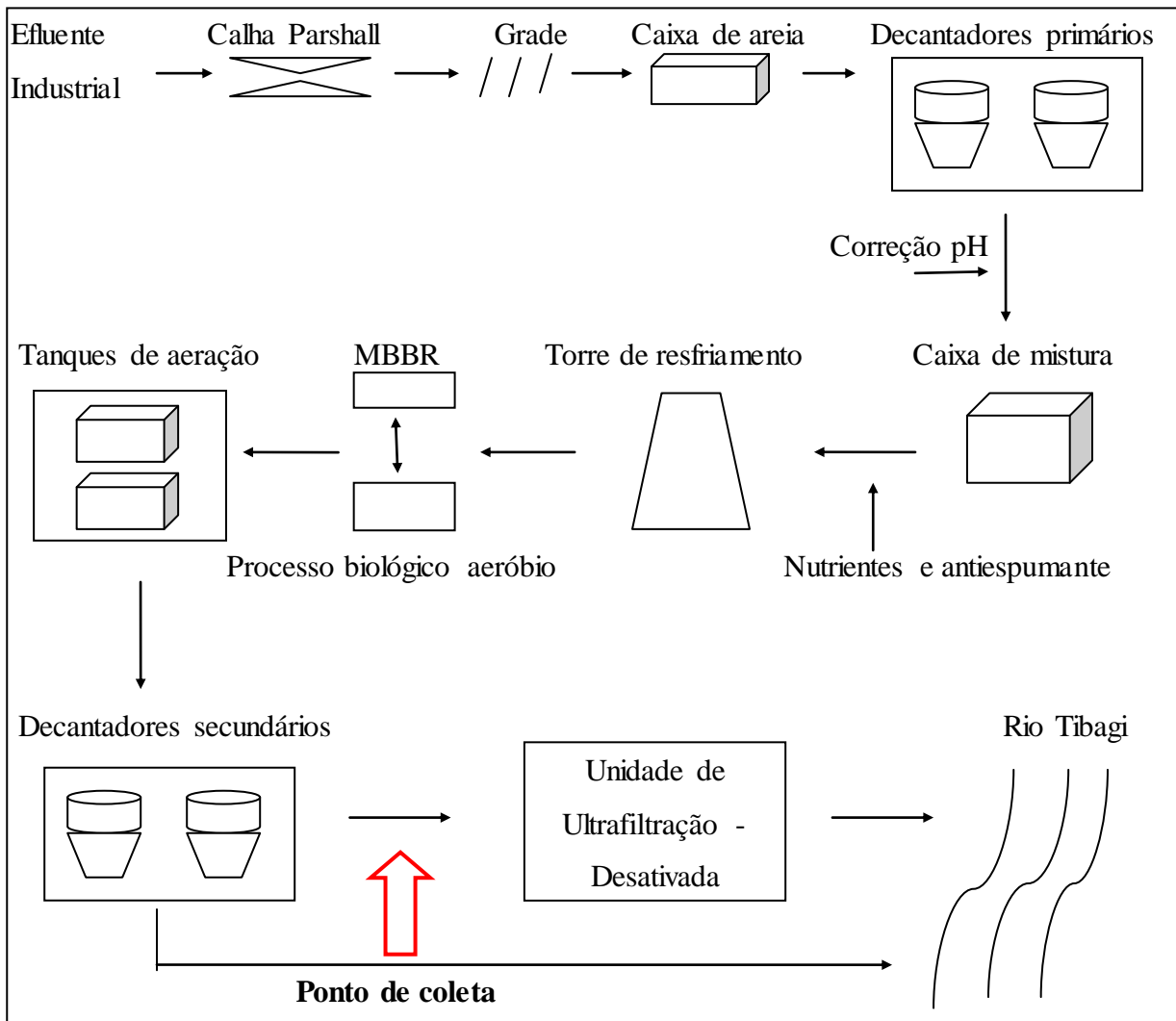
A pesquisa foi realizada em duas etapas, denominadas Etapa I e Etapa II. Na Etapa I investigaram-se as condições operacionais ideais para o processo de UF, em relação à velocidade de escoamento e pressão de operação, sendo avaliada, em seguida, a eficiência do tratamento sob as condições ideais de UF. Na Etapa II, foram realizados ensaios de adsorção em carvão ativado, sendo investigado o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio do processo com carvão ativado, o pH ideal ao processo e as isotermas de adsorção, para em seguida avaliar-se a eficiência do tratamento.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, sendo feita análise estatística dos dados obtidos.

### 4.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

O efluente utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria de celulose e papel do Estado do Paraná, a qual emprega o processo Kraft na produção de pasta. A vazão de efluente bruto gerado é de  $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ , sendo tratado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da própria indústria, a qual é composta, sequencialmente, por calha parshall, grade, caixa de areia, decantador primário, tanque de equalização, adição de antiespumante e correção de pH, torre de resfriamento, MBBR, tanque de aeração, decantador secundário e unidade de ultrafiltração, que se encontra desativada no momento. O fluxograma da ETE da indústria pode ser observado na Figura 6.

**Figura 6** - Fluxograma da estação de tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel.



Fonte: elaborada pela autora

#### 4.1.1 Coleta, transporte e armazenamento

O efluente em estudo foi coletado na saída dos decantadores secundários, e enviado para o Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade de Água, onde ficou armazenado sob refrigeração, e eventualmente congelado para realização dos ensaios. A coleta e preservação das amostras de efluente foram feitas de acordo com procedimentos descritos na norma NBR9898 (ABNT, 1987).

#### 4.1.2 Caracterização físico-química

As análises físico-químicas de caracterização do efluente e do permeado foram realizadas de acordo com as determinações dos métodos estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), especificadas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Métodos analíticos e análises realizadas durante a pesquisa.

Parâmetro	Descrição do método
Turbidez	Standard Methods 2130B (APHA, 2012)
Cor	Standard Methods 2120C (APHA, 2012)
Sólidos Totais	Standard Methods 2540B (APHA, 2012)
Sólidos Suspensos Totais	Standard Methods 2540D (APHA, 2012)
DQO	Standard Methods 5220D (APHA, 2012)
pH	Standard Methods 4500-H <sup>+</sup> B (APHA, 2012)
Fenol	Standard Methods 5550B (APHA, 2012)

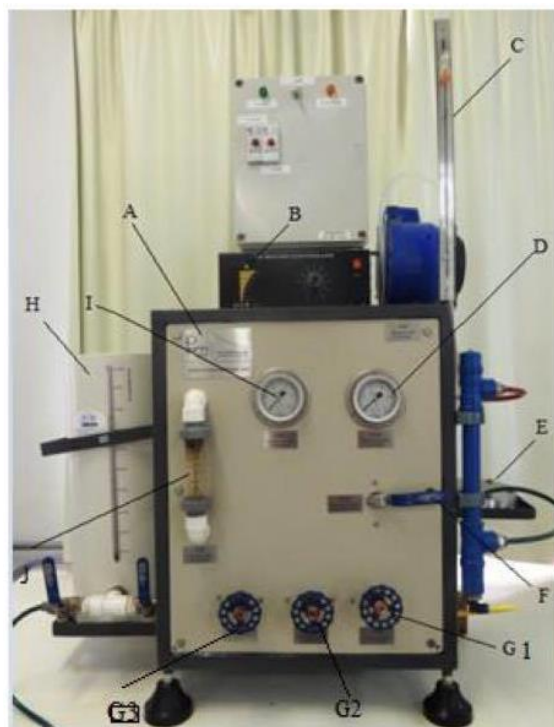
Além das análises supracitadas, verificou-se a absorvância nos comprimentos de onda 254 e 280 nm a fim de verificar a remoção de compostos aromáticos e lignínicos, já que a absorvância no comprimento de onda de 254 nm indica o conteúdo de carbono aromático dos constituintes orgânicos (SINGER, 1999), e a absorvância no comprimento de onda de 280 nm corresponde à região de máxima absorção para compostos aromáticos derivados da lignina (BARROS e NOZAKI, 2002); e foi feito o perfil espectrofotométrico na região UV/VIS entre 200 e 800 nm, a fim de monitorar as mudanças na área espectral;

## 4.2 PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO

### 4.2.1 Unidade piloto de membranas

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados em um sistema de bancada de UF, adquirido pela empresa PAM Membranas Seletivas Ltda. Na Figura 7 é apresentada uma foto ilustrativa da unidade piloto de membranas.

**Figura 7-** Unidade piloto de membranas.



Legenda:

- A) Placa de identificação do sistema
- B) Controlador de velocidade (rotação da bomba)
- C) Pipeta 10 mL (medidor de vazão do produto tratado gerado)
- D) Manômetro PI- 02 (0 – 5 bar) mede pressão do permeado
- E) Célula em inox para membrana plana
- F) Válvula esfera VE- 03 de ½”
- G1) Controle de pressão do permeado
- G2) Controle de pressão do concentrado
- G3) Controle by-pass
- H) Tanque de alimentação de 10 L com válvula
- I) Manômetro PI- 01 (0 – 5 bar) mede pressão do concentrado
- J) Rotâmetro (0 – 4 LMP)

Fonte: Neves (2014)

Uma bomba do tipo diafragma 55 PSI é responsável por bombear o efluente do tanque de alimentação até o módulo de membrana. O equipamento é operado com fluxo tangencial, e a filtração ocorre de fora para dentro das fibras.

#### 4.2.2 Características da membrana de ultrafiltração utilizada na pesquisa

As características do módulo de membrana utilizado na pesquisa são apresentadas na Tabela 5, conforme dados fornecidos pelo fabricante.

**Tabela 5** - Propriedades da membrana de ultrafiltração.

<b>Propriedades</b>	<b>Ultrafiltração</b>
<b>Geometria</b>	Cilíndrica do tipo fibra oca
<b>Material da membrana</b>	Poli (éter sulfona)
<b>Diâmetro da fibra (cm)</b>	26
<b>Comprimento da fibra (mm)</b>	25
<b>Tamanho médio dos poros</b>	50 kda
<b>Área de filtração (m<sup>2</sup>)</b>	0,059
<b>Densidade de empacotamento (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>	650
<b>Permeabilidade hidráulica (L/h.m<sup>2</sup>.bar)</b>	89,915

Na Figura 8 está presente uma foto do módulo de membrana de UF empregado nessa pesquisa.

**Figura 8**- Módulo de membrana de ultrafiltração.



Fonte: própria

#### 4.2.3 Permeabilidade hidráulica

A membrana de UF foi caracterizada quanto à permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ), antes de filtração e após a limpeza química. Para tanto, mediu-se a vazão do permeado sob diferentes pressões, durante ensaios de filtração com água destilada, com auxílio de um cronômetro e uma proveta graduada. Em seguida, a unidade foi convertida para fluxo, através da Equação 7.

$$J_{perm} = \frac{Q_{perm}}{A}$$

(Eq. 7)

Em que:

$J_{perm}$  = Fluxo de permeado ( $L.m^2. h^{-1}$ );

$Q_{perm}$  = Vazão de permeado ( $L.h^{-1}$ );

$A$  = Área de filtração da membrana ( $m^2$ ).

A permeabilidade hidráulica da membrana foi determinada desenvolvendo-se uma curva do fluxo *versus* a pressão, sendo o coeficiente angular da reta o valor referente à permeabilidade hidráulica da membrana. A permeabilidade hidráulica pode ser expressa pela Equação 8.

$$J_p = L_p \chi \Delta P$$

(Eq. 8)

Em que,

$J_p$  = Fluxo de permeado ( $L.m^2. h^{-1}$ );

$L_p$  = Permeabilidade hidráulica ( $L.m^2. h^{-1}.bar$ );

$\Delta P$  = Variação de pressão na membrana (bar).

#### 4.2.4 Limpeza química da membrana

A limpeza química da membrana foi realizada após cada ensaio de filtração, a fim de remover materiais incrustantes, e conseqüentemente, recuperar o fluxo inicial da membrana. Para tanto, utilizou-se solução de hipoclorito de sódio ( $1.000 mg.L^{-1}$ ) em contato com a superfície externa da membrana, mantendo a membrana submersa na solução de limpeza por aproximadamente uma hora. O procedimento foi realizado com o módulo fora da unidade piloto.

#### 4.2.5 Efeito das condições operacionais no fluxo do permeado

A fim de avaliar o efeito das condições operacionais no fluxo do permeado, foi feito o monitoramento do perfil de fluxo durante a operação do sistema em diferentes condições de velocidade de escoamento e pressões de operação. Para tanto, mediu-se a vazão do permeado durante os ensaios de filtração, com auxílio de um cronômetro e uma proveta graduada. Em seguida, a unidade foi convertida para fluxo, através da Equação 7.

O sistema foi operado com permeado e concentrado retornando para o reservatório de alimentação, com o intuito de manter as mesmas condições de alimentação, simulando escoamento contínuo.

##### 4.2.5.1 Efeito da variação da velocidade de escoamento

Para avaliar o efeito da velocidade de escoamento no fluxo permeado testaram-se diferentes números de Reynolds. A determinação dos números de Reynolds foi feita com base nos trabalhos de Amaral, Andrade e Lange (2013) e Neves (2014), que empregaram membranas de MF e UF no tratamento de efluente de indústria de celulose e papel. Desta forma, os números avaliados foram 1.226, 1.653 e 2.043, correspondentes às vazões de alimentação de 72, 96 e 144 L.h<sup>-1</sup>, respectivamente, observando-se os perfis de fluxo permeado ao longo do tempo de operação (120 minutos). O sistema foi operado com pressão de 1 bar e a medição do fluxo foi feita em intervalos regulares de 20 minutos. Ao final de cada ensaio foram realizadas análises de cor, turbidez e DQO, visando avaliar a remoção dos parâmetros pelas diferentes condições de velocidade de escoamento testadas.

##### 4.2.5.2 Efeito da variação da pressão

Após a determinação da velocidade de escoamento ótima para o processo de UF, avaliou-se o efeito da pressão de operação observando-se o perfil do fluxo permeado nas diferentes pressões testadas. Estas pressões foram 0,5, 1,0 e 1,5 bar, baseadas nos trabalhos de Amaral, Andrade e Lange (2013) e Neves (2014). A medição do fluxo foi feita em intervalos regulares de 20 minutos, sendo 120 minutos o tempo total de operação de cada ensaio. Ao final de cada ensaio foi avaliada a remoção dos parâmetros cor, turbidez e DQO pelas diferentes condições de pressão testadas.



#### 4.2.6 Avaliação do desempenho da UF no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel

Após a determinação das condições ideais de velocidade de escoamento e pressão de operação, o efluente foi submetido ao processo de UF sob tais condições, sendo feito o uso de retrolavagem a cada 10 minutos com duração de 30 segundos - condições de retrolavagem utilizada por Neves (2014) no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. Desta forma, objetivou-se avaliar a eficiência do tratamento, em termos de fluxo permeado e remoção dos parâmetros. Foram medidos ao longo do tempo de operação: fluxo, cor, turbidez, DQO, Abs<sub>254</sub>, Abs<sub>280</sub> e fenol, em intervalos regulares de 20 minutos. E ao final de cada ensaio (120 minutos), foram feitas análises de ST e SST.

### 4.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

#### 4.3.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado nessa pesquisa foi o carvão ativado, adquirido pela empresa SIGMA – ALDRICH BRASIL LTDA. As características do adsorvente são apresentadas na Tabela 6, conforme dados fornecidos pelo fabricante.

**Tabela 6** - Propriedades do adsorvente.

Propriedades	Carvão ativado
Aspecto	Pó
Ponto de fusão/ponto de congelamento	3,550 °C
Pressão de vapor	1 hPa a 25 °C
Densidade relativa	1,8 – 2,1 g/cm <sup>3</sup>
Hidrossolubilidade	Insolúvel

Na Figura 9 está presente uma foto do carvão ativado empregado nessa pesquisa.

**Figura 9-** Carvão ativado em pó.

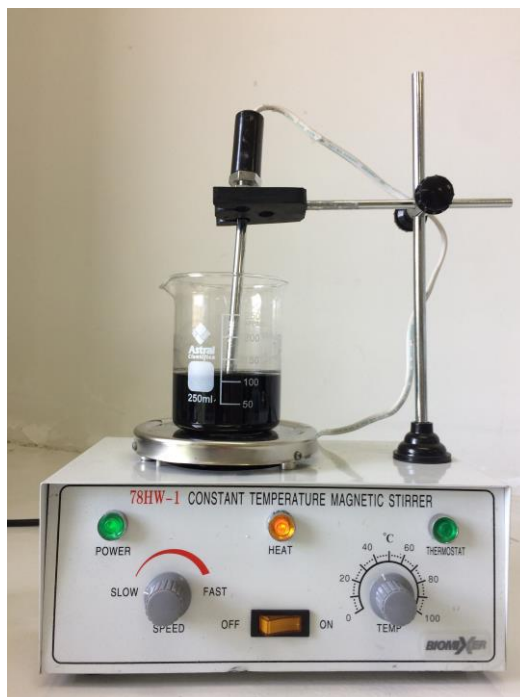


Fonte: própria

#### 4.3.2 Aparato experimental

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em batelada, utilizando-se béqueres com capacidade de 250 mL, preenchidos com efluente e carvão ativado. A agitação dos recipientes foi feita em agitador magnético (Biomixer, 78HW-1) a uma velocidade de aproximadamente 300 rpm, a fim de promover o contato entre a solução e o adsorvente. O aparato experimental utilizado na pesquisa pode ser observado na Figura 10.

**Figura 10** - Unidade experimental de adsorção.



Fonte: própria

#### 4.3.3 Ensaios de adsorção em carvão ativado com o efluente Kraft

O processo de adsorção em carvão ativado foi desenvolvido com base no trabalho de Diez, Mora e Videla (1999), em que estudaram a adsorção de compostos fenólicos e de cor de efluente Kraft branqueado usando compostos alofânicos e carvão ativado.

##### 4.3.3.1 Estudo do tempo de equilíbrio reacional

Para o estudo do tempo de equilíbrio do processo de adsorção, amostras de 200 mL de efluente foram colocadas em béqueres de 250 mL em contato com 2 g de carvão ativado, ficando sob agitação a 300 rpm durante 24 horas. Soluções de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foram utilizadas para ajustar o pH em 7 e a temperatura foi mantida a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Em intervalos de tempo especificados (0,5, 1, 2, 4, 6 e 24 horas) uma alíquota de 20 mL foi removida e submetida à filtração a vácuo em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  para análise de cor e fenol. A remoção dos parâmetros em estudo foi calculada para cada intervalo de tempo, por meio da Equação 9.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m}$$

(Eq. 9)

Em que:

$Q_e$  = Quantidade adsorvida do poluente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_o$  = Concentração inicial do poluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$  = Concentração no equilíbrio do poluente ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$V$  = Volume da fase aquosa (L);

$m$  = Massa do adsorvente (g).

#### 4.3.3.2 Estudo do pH

O efeito do pH na adsorção de cor e fenol foi estudada na faixa de 4 a 9. Amostras de 100 mL de efluente foram colocadas em béqueres de 250 mL em contato com 1 g de carvão ativado para cada pH, ajustados por meio das soluções de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , ficando sob agitação a 300 rpm, durante o tempo determinado previamente no estudo da cinética de adsorção, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Então, a amostra foi filtrada em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  e submetida à análise de cor e fenol. A remoção dos parâmetros foi calculada para cada pH estudado, por meio da Equação 9.

#### 4.3.3.3 Isotermas de adsorção

O estudo para determinação das isotermas de adsorção foi feito nas temperaturas de 25, 30, 35 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em béqueres de 250 mL foram colocados 100 mL da solução aquosa em diferentes concentrações de fenol e cor juntamente com 1 g de carvão ativado. Ajustou-se o pH das amostras conforme determinado previamente no estudo do efeito do pH, e então, as mesmas ficaram sob agitação a 300 rpm, durante o tempo determinado previamente no estudo da cinética de adsorção. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  e submetidas à análise de cor e fenol. A remoção dos parâmetros foi calculada por meio da Equação 9.

Para o ajuste dos dados de equilíbrio, utilizaram-se as equações linearizadas dos modelos de isoterma de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 6).

#### 4.3.4 Avaliação do desempenho do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel

Após a determinação das condições ideais do processo de adsorção em carvão ativado, quanto ao tempo de equilíbrio da reação, com variação do pH e da temperatura, o efluente foi submetido ao processo de adsorção sob tais condições, sendo feitas ao final de cada ensaio análises de cor, turbidez, DQO, fenol, Abs<sub>254</sub>, Abs<sub>280</sub>, ST e SST, a fim de avaliar a eficiência do processo no tratamento avançado de efluente de celulose e papel.

### 4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi feita no *software* livre e gratuito R versão 3.2.2. Os dados foram previamente checados quanto à gaussianidade dos resíduos e homogeneidade das variâncias pelo teste de Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente, ao nível de significância de 5%. Foram utilizadas três repetições por tratamento.

#### 4.4.1 Etapa I – Investigação das condições operacionais ideais para a membrana de UF e sua eficiência no tratamento avançado de efluente de indústria de papel e celulose

##### 4.4.1.1 Efeito da velocidade de escoamento no fluxo de permeado

Para verificar o efeito da velocidade de escoamento no fluxo do permeado (variável dependente) foi efetuado delineamento em blocos casualizados (DBC), onde o fator tempo de operação foi alinhado como bloco, e dentro de cada bloco foram distribuídos os tratamentos – fator número de Reynolds.

A avaliação da qualidade do permeado deu-se por meio de delineamento inteiramente casualizado (DIC), em que os parâmetros cor, turbidez e DQO (variáveis dependentes) foram analisados no tempo final de operação.

#### 4.4.1.2 Efeito da pressão de operação no fluxo de permeado

A análise do efeito da pressão de operação no fluxo permeado foi realizada nos mesmos moldes que o efeito da velocidade de escoamento, a partir de um delineamento em blocos casualizados, que nesse caso teve como fatores o tempo de operação e a pressão de operação. Em seguida, efetuou-se delineamento inteiramente casualizado, para análise dos parâmetros cor, turbidez e DQO no tempo final de operação.

#### 4.4.1.3 Avaliação do desempenho da UF no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel

Para avaliação do desempenho da membrana de UF no tratamento avançado do efluente efetuou-se teste t *Student* para amostras independentes para os parâmetros cor, turbidez, DQO, fenol, Abs<sub>254</sub>, Abs<sub>280</sub>, ST e SST.

#### 4.4.2 Análise da limpeza química

A fim de verificar a eficiência da limpeza química no controle de colmatação da membrana de UF, efetuou-se o teste t *Student*, a partir dos coeficientes angulares referentes à permeabilidade hidráulica obtidos antes e após a limpeza química da membrana.

#### 4.4.3 Etapa II – Investigação das condições ideais do processo de adsorção em carvão ativado e sua eficiência no tratamento avançado de efluente de indústria de papel e celulose

##### 4.4.3.1 Efeito do pH no processo de adsorção em carvão ativado

O efeito do pH no processo de adsorção em carvão ativado foi avaliado por meio de um delineamento inteiramente casualizado, sendo os parâmetros cor e fenol as variáveis dependentes, analisadas ao final da adsorção.

#### *4.4.3.2 Avaliação do desempenho do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de celulose e papel*

Para a avaliação do desempenho do processo de adsorção em carvão ativado no tratamento avançado do efluente em estudo, efetuou-se teste t *Student* para amostras independentes para os parâmetros cor, turbidez, DQO, fenol, Abs<sub>254</sub>, Abs<sub>280</sub>, ST e SST.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 INVESTIGAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS IDEAIS PARA A MEMBRANA DE UF

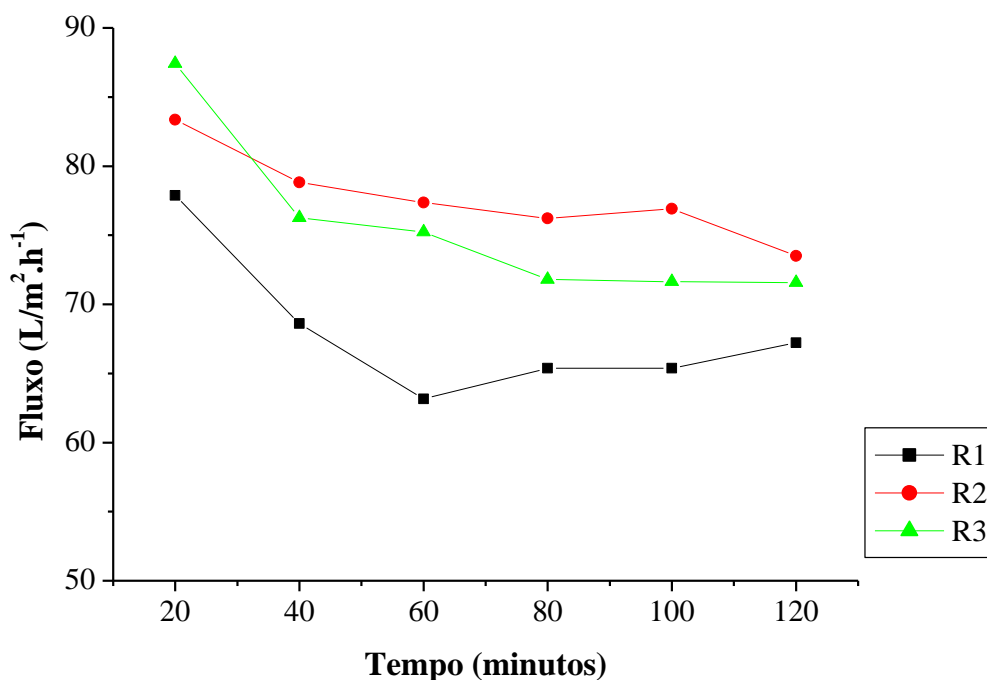
Nesta etapa, foram investigados como os diferentes regimes de escoamento e as diferentes pressões de operação podem influenciar nas taxas de fluxo permeado da membrana de UF, bem como na remoção de cor, turbidez e DQO.

De acordo com Lage et al. (s/a), a otimização das condições hidrodinâmicas em sistemas de ultrafiltração minimiza o efeito do fenômeno da polarização de concentração, o qual é responsável pela redução do fluxo de permeado e seletividade da membrana.

#### 5.1.1 Efeito da variação do número de Reynolds

Na Figura 11 é apresentado o perfil do fluxo permeado para os diferentes números de Reynolds testados, à pressão de 1 bar.

**Figura 11** - Perfil dos fluxos de permeado nas diferentes condições de Reynolds testadas ( $p = 1$  bar). Em que  $Re_1 = 1226$ ,  $Re_2 = 1653$  e  $Re_3 = 2043$ .



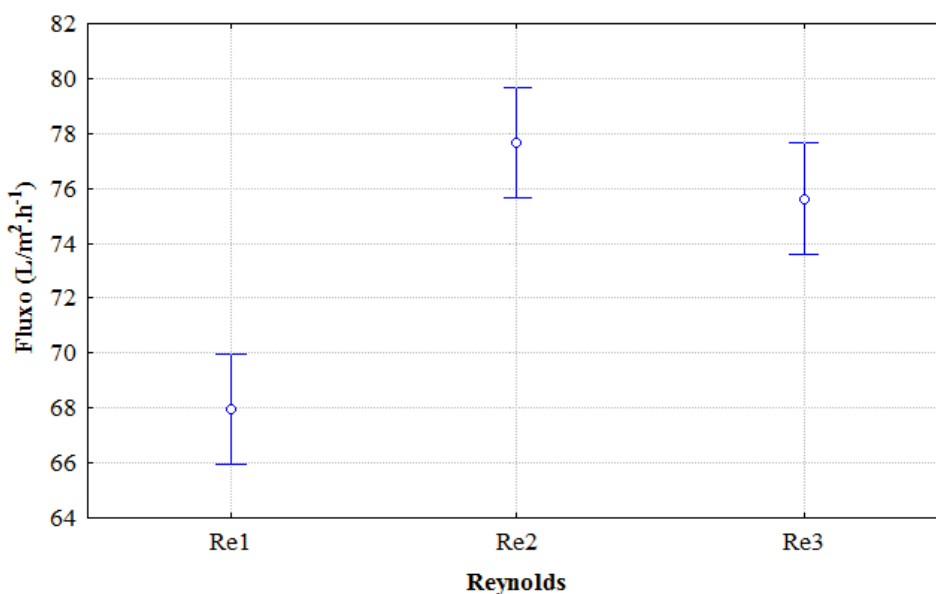


A partir da Figura 11 é possível observar que no menor número de Reynolds os fluxos de permeado foram bem mais reduzidos em comparação com os demais, inclusive com uma queda inicial bem mais acentuada, a qual pode estar associada ao acúmulo de sólidos na superfície da membrana, levando a formação de torta.

Günther et al. (2012) desenvolveram um modelo para simular o crescimento de torta ao longo da superfície de uma membrana de fibra oca e o fluxo subsequente de operação. O modelo explica a contínua mudança na geometria e permeabilidade dos poros durante a filtração, chegando à conclusão de que a velocidade de filtração não uniforme ao longo das fibras ocas conduz à deposição irregular de partículas e ao crescimento de torta.

A Figura 12 apresenta as médias dos fluxos de permeado referentes às três condições de Reynolds testadas, assim como a diferença média significativa ilustrada pelas barras. Quando as barras não se alinham evidencia-se diferença estatística a 5% pelo teste de Tukey.

**Figura 12** - Média dos fluxos de permeado para os diferentes números de Reynolds testados no tempo de operação de 120 minutos ( $p = 1$  bar). Em que  $Re1 = 1226$ ,  $Re2 = 1653$  e  $Re3 = 2043$ .



Ao observar a Figura 12, verifica-se que os contrastes entre as médias de fluxo para os números de Reynolds testados diferem significativamente entre si a um nível de significância de 5% (nem todas as barras se alinham), sendo os melhores valores de fluxo permeado proporcionados pelo Re2, o qual não diferiu estatisticamente do Re3.

Esse aumento do fluxo proporcionado pelos maiores valores de número de Reynolds deve-se à capacidade de cisalhamento que o regime de escoamento apresenta. Com o aumento do Reynolds, gera-se um fluxo turbulento, promovendo maior taxa de cisalhamento na superfície da membrana (MORAVIA, 2010), o que acarreta na remoção do material incrustado e, conseqüentemente, no aumento do fluxo de permeado.

Neves (2014) testou as mesmas condições de Reynolds (1226, 1653 e 2043), no mesmo equipamento de UF, no tratamento de efluentes de papel e celulose, e apesar do maior número de Reynolds ter proporcionado os melhores valores de fluxo, tais valores não diferiram estatisticamente dos valores de fluxo dos demais Reynolds testados.

Ao final de cada ensaio foram realizadas análises de cor, turbidez e DQO, a fim de avaliar a qualidade final do permeado nas diferentes condições de Reynolds. Tais valores foram submetidos à análise de variância ao nível de 5% de probabilidade, e quando comprovada a diferença significativa entre as médias ( $p < 0,05$ ), aplicou-se o teste de comparação múltipla de médias para verificar as diferenças estatísticas entre os tratamentos. Nas Tabelas 7 a 11 são apresentadas as análises estatísticas referentes aos diferentes regimes de escoamento na remoção dos parâmetros investigados.

**Tabela 7** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	40,44	0,0432	0,95802
<b>Resíduo</b>	6	936,22		
<b>Total</b>	8			

A análise de variância revelou que as médias de remoção de cor para os diferentes regimes de escoamento testados não diferem significativamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pois  $p > 0,05$ .

**Tabela 8** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de turbidez por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	0,22488	8,7162	0,016788*
<b>Resíduo</b>	6	0,02580		
<b>Total</b>	8			

\*Significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

**Tabela 9** - Teste de Tukey para valores de turbidez remanescente empregando UF em diferentes regimes de escoamento.

<b>Reynolds</b>	<b>Médias de turbidez* e desvios padrões</b>	<b>Efluente Bruto</b>
<b>Re1</b>	0,88a ± 0,25	
<b>Re2</b>	0,42b ± 0,05	17,3 uT
<b>Re3</b>	0,39b ± 0,09	

\*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Com relação à turbidez, o teste Tukey revelou que os contrastes entre as médias de remoção para os regimes de escoamento testados diferem significativamente entre si, ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), sendo a maior remoção de turbidez alcançada com o Re3, não diferindo estatisticamente do Re2.

**Tabela 10** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de DQO por meio de UF nos diferentes regimes de escoamento testados.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	7,4892	7,1555	0,025778*
<b>Resíduo</b>	6	1,0466		
<b>Total</b>	8			

\*Significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

**Tabela 11** - Teste de Tukey para valores de DQO remanescente empregando UF em diferentes regimes de escoamento.

<b>Reynolds</b>	<b>Médias de DQO* e desvios padrões</b>	<b>Efluente Bruto</b>
<b>Re3</b>	88,46a ± 0,19	
<b>Re2</b>	88,24a ± 0,82	166 uC
<b>Re1</b>	85,62b ± 1,55	

\*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

De acordo com o teste Tukey, tem-se que os contrastes entre as médias de remoção de DQO para as os regimes de escoamento testados diferem significativamente entre si, ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), sendo atingida maior remoção de DQO com o Re1.

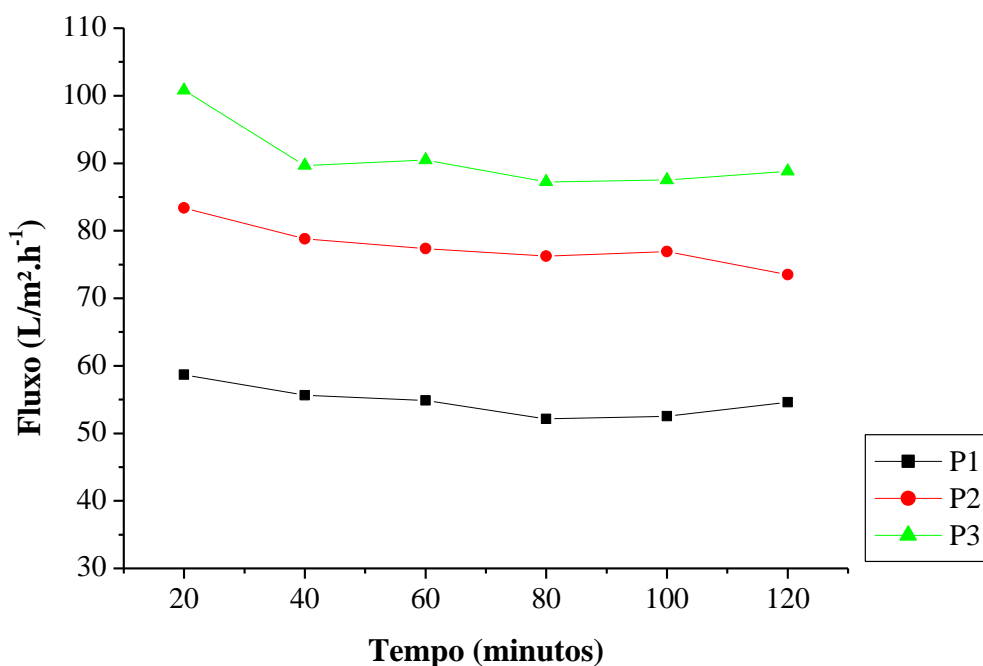
Diante dos resultados obtidos, nota-se que o regime de escoamento influencia no desempenho do sistema de ultrafiltração, em termos de fluxo permeado, como também na remoção de turbidez e DQO, pois o regime turbulento proporcionado pelos diferentes regimes de escoamento pode remover a camada secundária da membrana, e interferir na passagem dos poluentes.

Desta forma, optou-se por dar continuidade à pesquisa aplicando-se o R2, pois esta velocidade de escoamento proporcionou os melhores valores de fluxo permeado com remoções satisfatórias de cor, turbidez e DQO.

### 5.1.2 Efeito da pressão de operação

Na Figura 13 é apresentado o perfil do fluxo permeado para as diferentes condições de pressão testadas.

**Figura 13** - Perfil dos fluxos de permeado nas diferentes pressões de operação testadas ( $Re=1.653$ ). Em que  $P1 = 0,5$  bar,  $P2 = 1$  bar e  $P3 = 1,5$  bar.



A partir da Figura 13 é possível observar que o aumento da pressão proporcionou maiores valores de fluxo permeado, os quais tiveram redução pouco significativa ao longo do tempo de operação, mantendo-se estáveis.

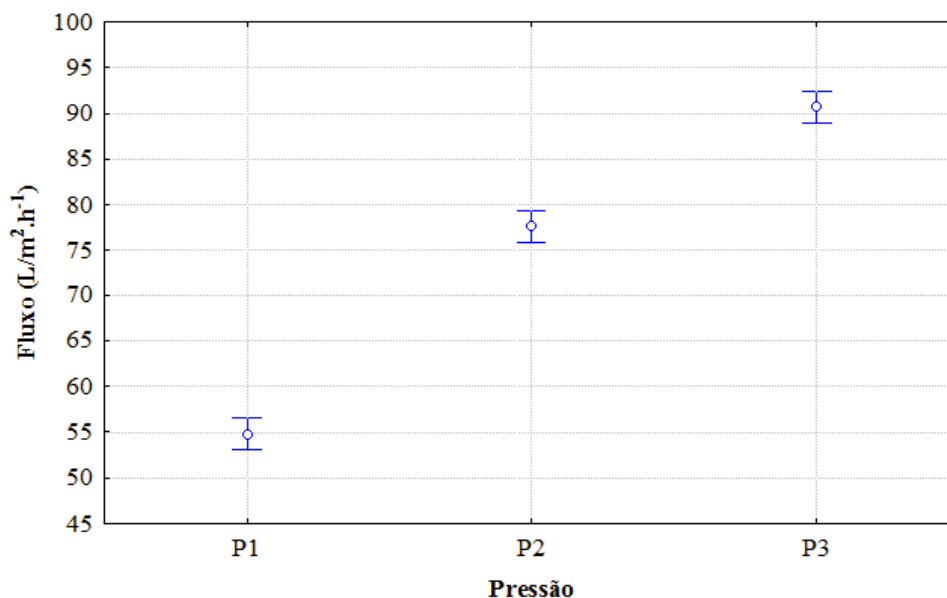
De acordo com Moravia (2010), o aumento do fluxo é proporcional ao aumento da pressão, tornando-se independente apenas quando a camada de polarização por concentração atinge sua concentração limite. Neste momento o fluxo passa a ser controlado pela transferência de massa.

Quanto à estabilização do fluxo ao longo do tempo de operação Silva, Rocha e Teran (2011) atribuíram ao efeito de arraste (regime turbulento), típico em sistemas que operam com escoamento tangencial, o qual é responsável por retirar continuamente partículas que se aderem à membrana, retornando-as ao tanque de alimentação.

Além disso, o emprego da retrolavagem também colaborou para o arraste das partículas presentes na superfície da membrana, reduzindo a incrustação.

Na Figura 14 é possível observar as médias dos fluxos de permeado referentes às três condições de pressão testadas, assim como a diferença média significativa ilustrada pelas barras.

**Figura 14** - Média dos fluxos de permeado para as diferentes pressões de operação testadas no tempo de operação de 120 minutos ( $Re= 1653$ ). Em que  $P1 = 0,5$  bar,  $P2 = 1$  bar e  $P3 = 1,5$  bar.



A partir da Figura 14 é possível comprovar que as pressões de operação testadas diferem significativamente entre si, a um nível de significância de 5% pelo teste Tukey (barras de diferença média significativa não estão alinhadas), sendo a P3 a pressão de operação que proporcionou os melhores valores de fluxo.

Ao final de cada ensaio foram realizadas análises de cor, turbidez e DQO, a fim de avaliar a qualidade final do permeado nas diferentes condições de pressão testadas. Tais valores foram submetidos à análise de variância ao nível de 5% de probabilidade, e quando comprovada a diferença significativa entre as médias ( $p < 0,05$ ), aplicou-se o teste de comparação múltipla de médias para verificar as diferenças estatísticas entre os tratamentos. Nas Tabelas 12 a 15 são apresentadas as análises estatísticas referentes às diferentes pressões de operação testadas na remoção dos parâmetros investigados.

**Tabela 12** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	580,78	0,80465	0,49025
<b>Resíduo</b>	6	721,78		
<b>Total</b>	8			

A análise de variância revelou que as médias de remoção de cor para as pressões de operação 0,5, 1 e 1,5 bar não diferem significativamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pois  $p > 0,05$ .

**Tabela 13** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de turbidez por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	0,038711	1,0654	0,40183
<b>Resíduo</b>	6	0,036333		
<b>Total</b>	8			

A análise de variância revelou que as médias de remoção de turbidez para as pressões de operação 0,5, 1 e 1,5 bar não diferem significativamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pois  $p > 0,05$ .

**Tabela 14** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de DQO por meio de UF nas diferentes pressões de operação testadas.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	2	1371,51	69,3	7,1442e-05*
<b>Resíduo</b>	6	19,79		
<b>Total</b>	8			

\*Significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

**Tabela 15** - Teste de Tukey para valores de DQO remanescente empregando UF em diferentes pressões de operação.

<b>Pressões</b>	<b>Médias de DQO* e desvios padrões</b>	<b>Efluente Bruto</b>
<b>P2</b>	88,24a ± 0,82	
<b>P3</b>	57,88b ± 7,10	166 mg/L
<b>P1</b>	46,97b ± 2,86	

\*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Com relação à DQO, o teste Tukey revelou que os contrastes entre as médias de remoção para as pressões de operação 0,5, 1 e 1,5 bar diferem significativamente entre si, ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), sendo P1 a pressão que proporcionou maior remoção de DQO, não diferindo estatisticamente de P3.

Diante dos resultados obtidos, nota-se que a pressão de operação pode influenciar no desempenho do sistema de ultrafiltração, em termos de fluxo permeado, como também na remoção de DQO.

Desta forma, optou-se por dar continuidade à pesquisa aplicando-se a P3, pois foi a pressão que proporcionou os melhores valores de fluxo de permeado, com satisfatórias remoções de cor, turbidez e DQO.

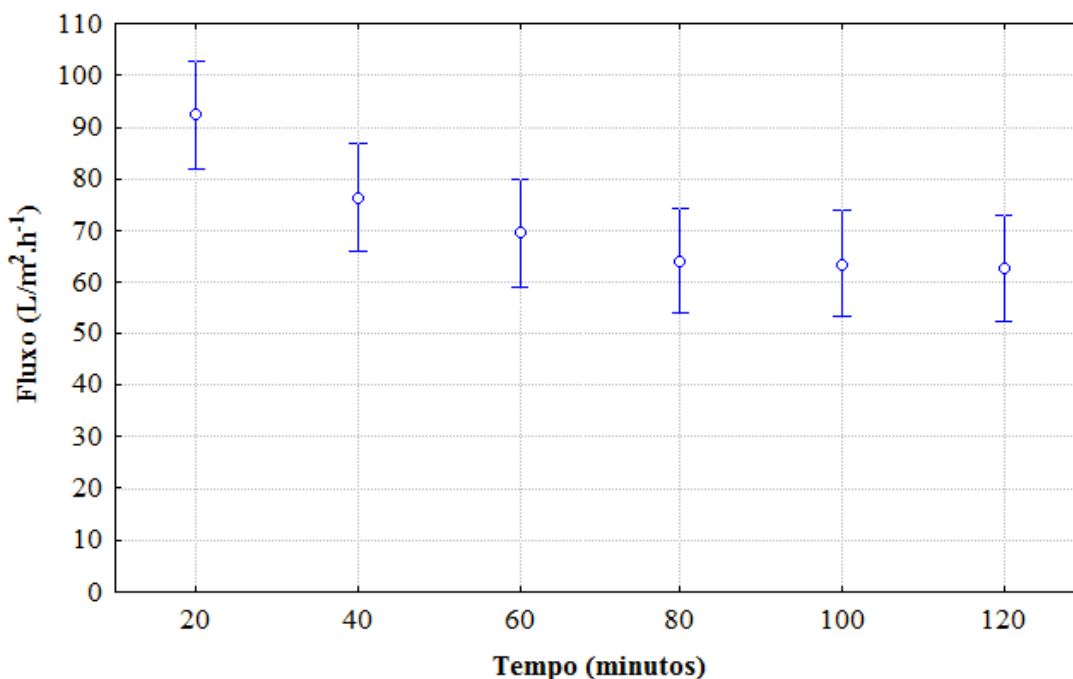
## 5.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA UF NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

### 5.2.1 Análise do fluxo de permeado ao longo do tempo de operação

Na Figura 15 é apresentado o perfil do fluxo de permeado ao longo do tempo de operação, para a membrana de UF tratando efluente Kraft.



**Figura 15** - Fluxo de permeado na unidade piloto de UF, em função do tempo de operação.



A partir da Figura 15 é possível observar o comportamento do fluxo ao longo do tempo de operação. Nota-se diminuição inicial do fluxo permeado, o qual se tornou mais estável a partir dos 80 minutos de operação. Isso indica que a retrolavagem e o escoamento tangencial foram capazes de manter o fluxo ao longo da operação, impedindo a formação significativa de *fouling*.

A taxa média de fluxo para a membrana de UF foi de 71,44 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>, o que indica um excelente valor de fluxo para o processo de UF comparado a Neves (2014), o qual obteve taxa média de fluxo de UF 41,2 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>, tratando efluente de indústria Kraft; e Almeida (2002), que alcançou valor médio de fluxo de 17,21 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> em 300 minutos de operação, no tratamento de efluente da etapa de branqueamento de indústria de papel e celulose por UF+OR.

Oliveira (2003) ao estudar a viabilidade do tratamento de água branca proveniente de uma fábrica de celulose Kraft por UF identificou o mesmo comportamento encontrado no presente estudo: a redução do fluxo ao longo do tratamento, em virtude do entupimento progressivo das membranas e a posterior estabilização do mesmo.

Fälth, Jönsson e Wimmerstedt (2001) observaram a diminuição inicial do fluxo e a sua estabilização após algumas horas, no tratamento de efluente alcalino de sete indústrias de celulose Kraft por UF.

### 5.2.2 Eficiência de remoção dos parâmetros analisados no processo de ultrafiltração

Na Tabela 16 está presente o resumo do teste *t* para os parâmetros analisados no processo de ultrafiltração, bem como a caracterização físico-química do efluente bruto e do permeado, e a respectiva porcentagem de remoção para cada parâmetro. Com isso foi possível avaliar a qualidade do efluente final, e desta forma qualificar o processo de ultrafiltração como tratamento avançado de efluentes de uma indústria de papel e celulose.

**Tabela 16** - Resumo do teste *t* para os parâmetros analisados no processo de ultrafiltração.

Parâmetros	Efluente bruto	Amostra de UF	Remoção (%)	t	P
Cor (uC)	493	276	43,94	20,283	0,001211*
Turbidez (mg/L)	17,3	1,07	93,77	86,457	6,688e-05*
DQO (mg/L)	166	56	66,18	10,297	0,00465*
Fenol (mg/L)	10,6	7,73	27,5	44	0,0002581*
Abs <sub>254</sub>	2,096	1,42	32,22	35,489	0,0003965*
Abs <sub>280</sub>	1,691	1,12	33,66	24,348	0,0008413*
ST (mg/L)	1107	926	16,37	8,5725	0,006668*
SST (mg/L)	26	2	92,30	35	0,0004077*

\* significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste *t*.

De acordo com a Tabela 16 a remoção de todos os parâmetros foi significativa a 5% de probabilidade, pelo teste *t*, sendo a ultrafiltração mais eficiente na remoção de alguns parâmetros e menos eficiente na remoção de outros.

A ultrafiltração foi altamente satisfatória na remoção de turbidez e SST, com eficiência de 93,77% e 92,30%, respectivamente. A UF é altamente eficiente na remoção de particulados, o que explica a satisfatória remoção de SST, e consequentemente turbidez, já que a presença de sólidos em suspensão nas águas ocasiona o aumento da turbidez.

De acordo com Santiago (2002) a turbidez da água utilizada nos processos de indústrias de papel e celulose deve ser de 5 uT. Barnes (1994) cita o valor de 10 uT como padrão de qualidade para fabricação de papéis para impressão. Essas limitações quanto aos valores de turbidez, deve-se aos problemas que os elevados teores de sólidos suspensos

podem causar, como aumento da sujidade do papel, aumento da colmatação das telas e dos feltros, redução da vida útil das telas e dos feltros, aumento dos desgastes dos equipamentos e aumento nos requerimentos de produtos químicos.

Nesse sentido, com concentração final de 1,07 uT e 2 mg/L de SST, o permeado apresentou características favoráveis ao reaproveitamento no processo industrial, demonstrando a eficiência da ultrafiltração na remoção de turbidez e SST de efluentes de papel e celulose.

Neves (2014) alcançou 99% de eficiência na remoção de turbidez de efluente de papel e celulose por processo de UF. Oliveira (2003) removeu 95% de turbidez em unidade de ultrafiltração para reciclagem de água na indústria de papel e celulose. Almeida (2002) ao tratar efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose alcançou remoção de turbidez entre 59-89% utilizando membrana de UF com Massa Molecular de Corte (MMC) igual a 5.000 Da e 92% para UF com MMC igual a 10.000 Da. Amaral, Andrade e Lange (2013) conseguiram remoção de 99% de SST com o emprego de microfiltração na remoção de fibras de efluente de branqueamento de polpa celulósica, aplicando a mesma condição de Reynolds que o presente estudo (1653) e pressão de 1 bar.

Com relação ao parâmetro cor, a remoção foi de 43,94%. A cor dos efluentes é atribuída à presença de sólidos dissolvidos, principalmente em estado coloidal orgânico e inorgânico. Efluentes de indústria de papel e celulose se caracterizam por apresentarem matéria em estado coloidal em sua composição – lignina e celulose. Como a lignina e seus derivados apresentam estrutura molecular de difícil degradação, a descoloração dos efluentes de celulose e papel nem sempre atinge elevados níveis de eficiência.

O parâmetro ST foi o que apresentou menor remoção pela UF, com eficiência de apenas 16,37%. Efluentes de papel e celulose caracterizam-se por apresentarem sólidos principalmente na fase dissolvida e coloidal, o que contribui para a baixa remoção de ST, já que as membranas de ultrafiltração não são capazes de remover partículas dissolvidas, em virtude do seu pequeno tamanho – menores que 0,001 µm segundo Levine, Tchobanoglous e Asano (1991). Isso corrobora com a baixa eficiência de remoção de cor, já que a mesma é atribuída à presença de sólidos dissolvidos.

Neves (2014) obteve eficiência de remoção de ST na ordem de 47%, enquanto Kuritza (2012) alcançou 40% de remoção aplicando microfiltração tangencial no tratamento de efluente de papel e celulose. Porém, vale salientar que os índices de remoção de cor que as autoras conseguiram foram de 84% e 80%, respectivamente.

Com relação à absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm e 280 nm, houve redução de 32,22 e 33,66%, respectivamente. Dessa forma, os resultados indicam baixa remoção de compostos aromáticos presentes no efluente, principalmente os derivados da lignina, evidenciando a necessidade de aplicação de outros processos complementares para maiores remoções desses compostos.

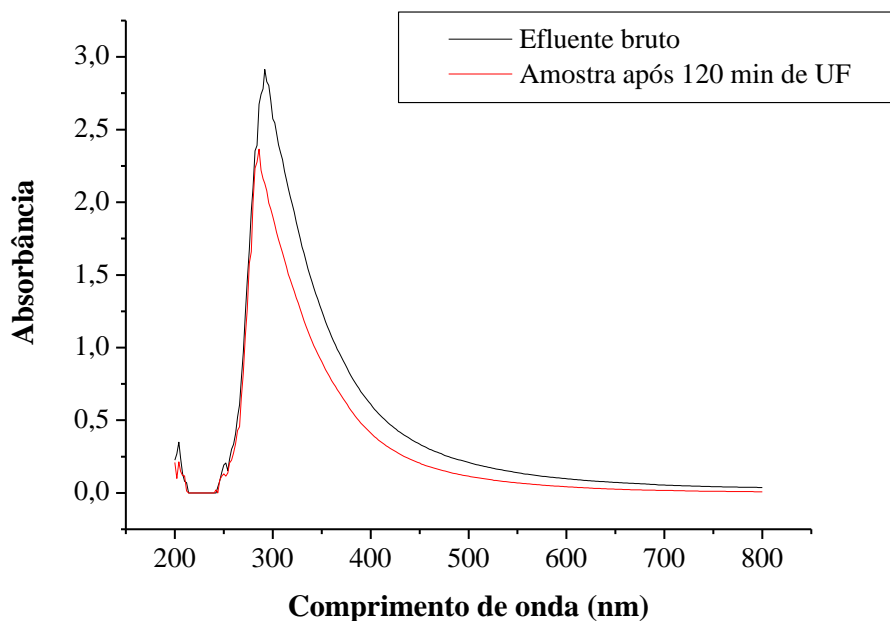
O parâmetro fenol foi reduzido em apenas 27,5%, o que está intimamente associado à baixa redução das absorvâncias, já que os fenóis são estruturas aromáticas derivados da lignina, o que corrobora também com a baixa eficiência de remoção de cor.

A ultrafiltração demonstrou boa eficiência de remoção de DQO, na ordem de 66,18%. Membranas atuam como uma barreira seletiva, impedindo a passagem de partículas com tamanhos maiores que o tamanho médio de seus poros, o que garante elevada eficiência de remoção de DQO. Além disso, o corte molecular da membrana (50 kDa) pode ter removido uma parte dos compostos orgânicos ainda presentes no efluente.

Almeida (2002) ao empregar membranas de UF com Massa Molecular de Corte (MMC) entre 5.000 e 12.000 Da no tratamento de efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose, conseguiu remoção de DQO de 83%, haja vista que utilizou como pré-tratamento do efluente o processo de flotação para a retirada das fibras. O corte da membrana pode ter proporcionado, também, maior remoção de DQO, quando comparado com o da presente pesquisa, já que na literatura recomenda-se membranas com corte de 10.000 Da para o tratamento de efluentes de papel e celulose.

Na Figura 16 é apresentado o perfil espectrofotométrico na região UV/VIS do efluente bruto e da amostra de UF após 120 minutos de operação.

**Figura 16** - Perfil espectrofotométrico do efluente da indústria de papel e celulose e da amostra tratada por ultrafiltração.



A faixa de comprimento de onda entre 200 a 400 nm corresponde à região ultravioleta do espectro e está relacionada à absorção de matéria orgânica. Enquanto a faixa de comprimento de onda 400 a 800 nm corresponde à região visível, na qual espécies relacionadas à cor são absorvidas.

Verifica-se, portanto, a partir da Figura 16, que o processo de UF não apresentou grande desempenho na remoção de matéria orgânica e cor do efluente em estudo, com redução da faixa espectral (200 – 800 nm) de apenas 29,31 % em relação ao efluente bruto, o que corrobora com a baixa redução das absorbâncias 254 e 280 e baixa remoção de cor e fenol.

### 5.3 ANÁLISE DA LIMPEZA QUÍMICA DA MEMBRANA

Na Tabela 17 é apresentado o teste t para análise da limpeza química da membrana a partir dos coeficientes referentes à permeabilidade hidráulica da membrana antes do processo de filtração e após a limpeza química. O teste permitiu avaliar a capacidade de filtração da membrana após o processo de UF.

**Tabela 17** - Teste t para os coeficientes de permeabilidade hidráulica da membrana de UF, antes e após o procedimento de limpeza química.

<b>Tratamento</b>	<b>Média e desvio padrão da Lp antes do ensaio</b>	<b>Média e desvio padrão da Lp depois da limpeza química</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>UF</b>	114,77 ± 2,37	109,57 ± 7,89	1,6191	0,1234

De acordo com o teste t, não houve diferença significativa na permeabilidade hidráulica da membrana antes do ensaio de UF e após a limpeza química ( $p > 0,05$ ). Isso evidencia que o método da limpeza química da membrana foi eficiente, resultando na recuperação da sua permeabilidade hidráulica.

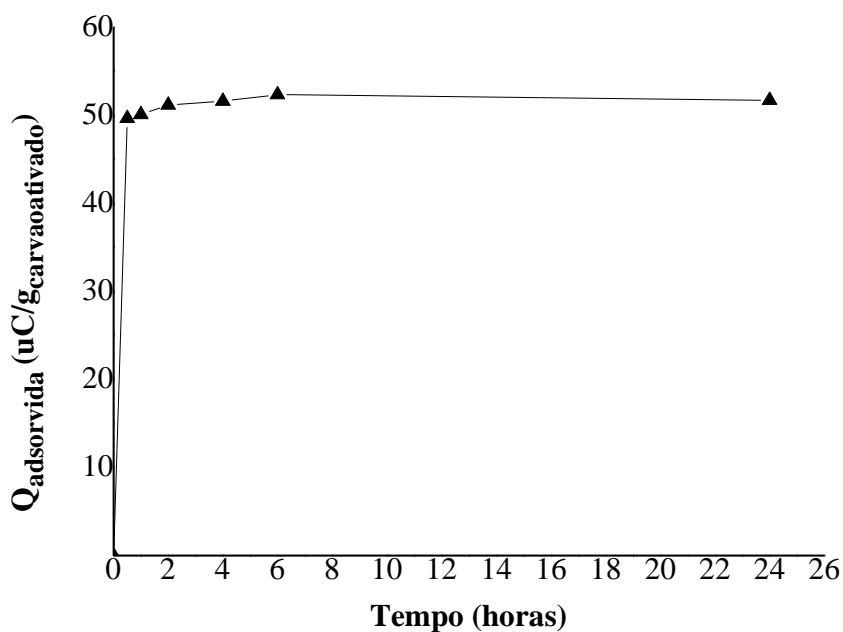
Neves (2014) também conseguiu recuperar a permeabilidade hidráulica de membrana de UF, após limpeza química com a mesma solução - hipoclorito de sódio. Já Lee, Jung e Chung (2001) ao empregarem solução de hidróxido de sódio na limpeza das membranas de um biorreator não obtiveram eficiência, necessitando uma segunda lavagem com ácido clorídrico para recuperação da permeabilidade da membrana.

#### 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

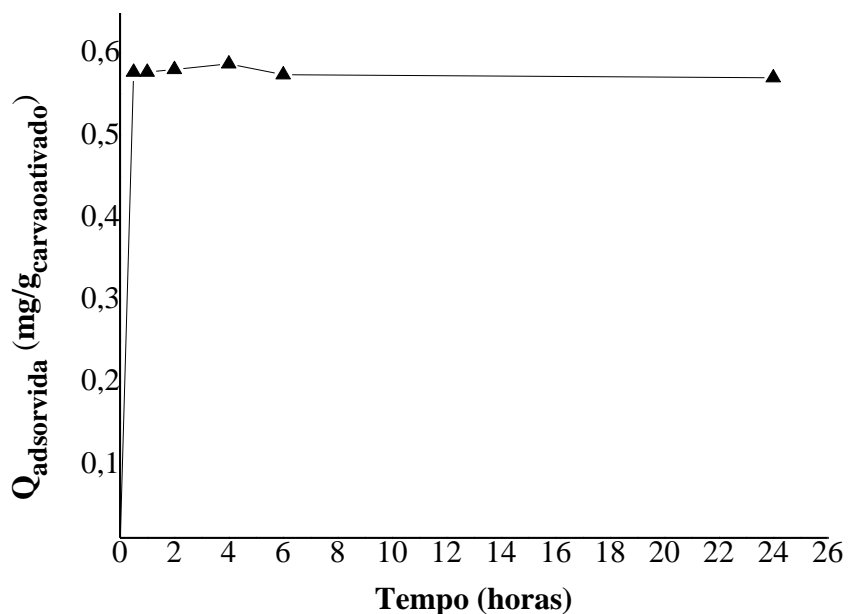
##### 5.4.1 Estudo do tempo de equilíbrio reacional

Os resultados dos estudos do tempo de equilíbrio reacional do processo de adsorção para os parâmetros cor e fenol são apresentado nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

**Figura 17** - Estudo do tempo de equilíbrio reacional da adsorção para o parâmetro cor sobre carvão ativado.



**Figura 18** - Estudo do tempo de equilíbrio reacional da adsorção para o parâmetro fenol sobre carvão ativado.



De acordo com as Figuras 17 e 18 foi possível observar que o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio de adsorção foi atingido com apenas 30 minutos para os dois parâmetros em estudo, havendo remoção de 94% de cor e 88% de fenol. Apesar disto,

optou-se por dar continuidade aos ensaios com o tempo de uma hora para garantir que esse equilíbrio fosse realmente atingido.

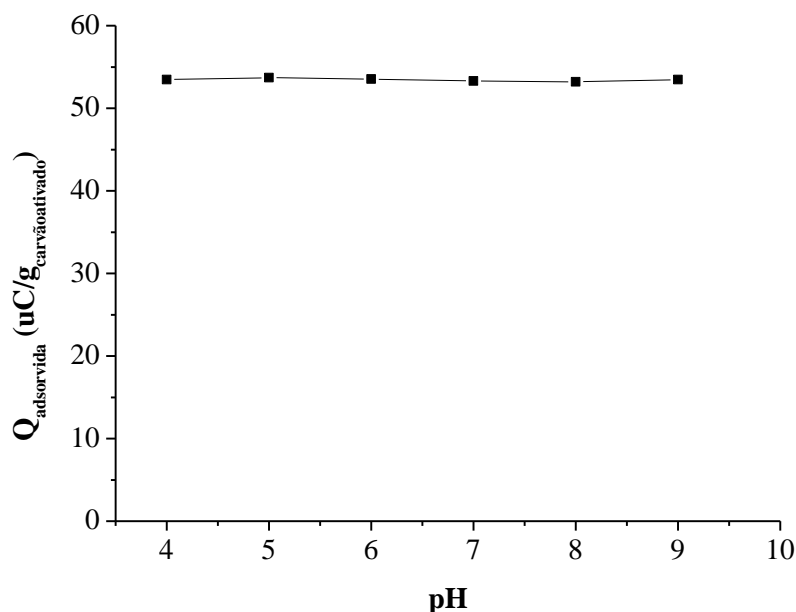
Diez, Mora e Videla (1999) ao estudarem o processo de adsorção de compostos fenólicos e cor de efluente branqueado de fábricas Kraft usando carvão ativado, observaram que o processo de adsorção ocorreu de forma rápida, sendo o equilíbrio da reação atingido em apenas 5 minutos. Para os autores, o adsorbato entra rapidamente nos macro e mesoporos em um primeiro estágio. E em um segundo estágio, o adsorbato entra lentamente nos microporos. No primeiro estágio da adsorção mais de 86% de cor e compostos fenólicos foram removidos.

Resultado similar foi obtido por Streat, Patrick e Perez (1995) usando carvão na remoção de fenol. Este fenômeno de adsorção rápida pode ser explicado pela baixa resistência de porosidade que o carvão apresenta e pela mistura completa da reação.

#### 5.4.2 Efeito do pH

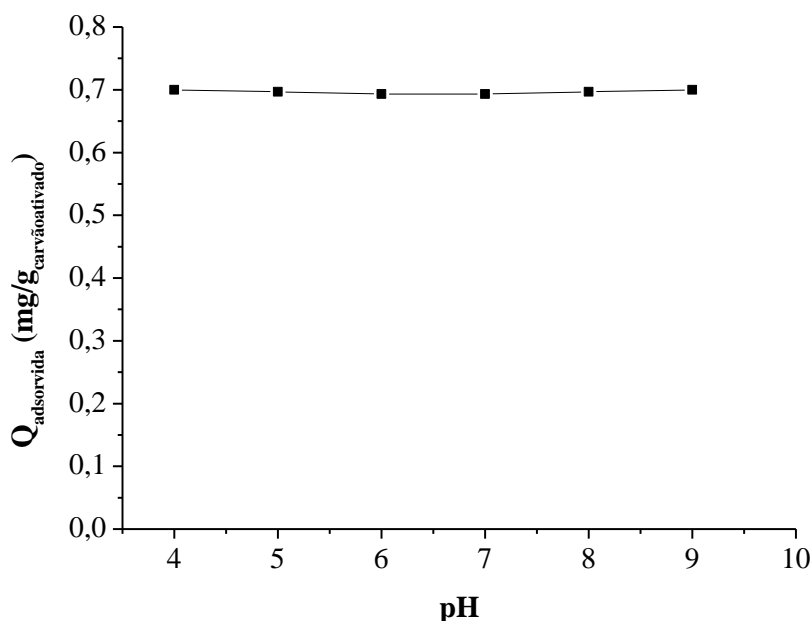
O pH do processo de adsorção em carvão ativado foi estudado na faixa de 4 a 9, a fim de avaliar a sua influência na remoção de cor e fenol. Nas Figuras 19 e 20 é possível observar o comportamento da adsorção na remoção dos parâmetros cor e fenol, respectivamente, nas diferentes faixas de pH estudadas.

**Figura 19** - Remoção de cor por adsorção em diferentes faixas de pH.





**Figura 20** - Remoção de fenol por adsorção em diferentes faixas de pH.



Ao observar as Figuras 19 e 20, nota-se que a remoção de cor e fenol foi similar nas diferentes faixas de pH estudadas, sendo a remoção média de cor aproximadamente 53 uC/g<sub>carvão</sub> e a remoção média de fenol aproximadamente 0,7 mg/g<sub>carvão</sub>.

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentadas as análises estatísticas referentes às diferentes faixas de pH estudadas para remoção de cor e fenol, respectivamente.

**Tabela 18** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de cor por meio de adsorção em carvão ativado nas diferentes faixas de pH testados.

Causas da Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	P
Tratamento	5	9,2889	1,7978	0,18779
Resíduo	12	5,1667		
Total	817			

**Tabela 19** - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de fenol por meio de adsorção em carvão ativado nas diferentes faixas de pH testados.

<b>Causas da Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrados Médios</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Tratamento</b>	5	0,0026667	0,48	0,78471
<b>Resíduo</b>	12	0,0055556		
<b>Total</b>	817			

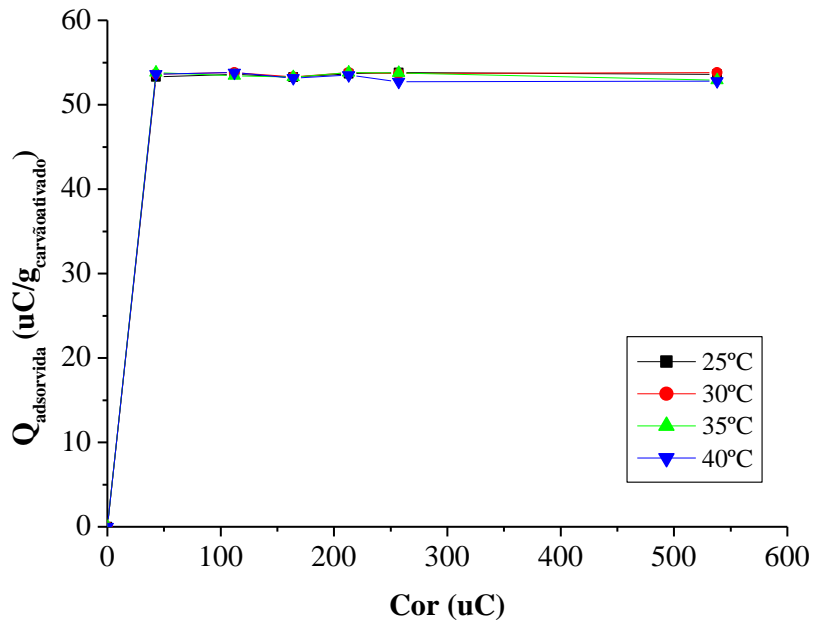
A análise de variância comprovou que as médias de remoção de cor e fenol para as faixas de pH estudadas não diferiram significativamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pois  $p > 0,05$ .

Desta forma, optou-se por dar continuidade aos ensaios utilizando o pH 7, em virtude do pH do efluente ser 7,89, o que diminuiria custos com a correção, como também em razão da maior eficiência do uso de pH 7 na remoção de COT, DQO e cor alcançada por Hinojosa (2014) no tratamento de efluente Kraft por adsorção em carvão ativado, variando o pH na faixa de 5 a 7.

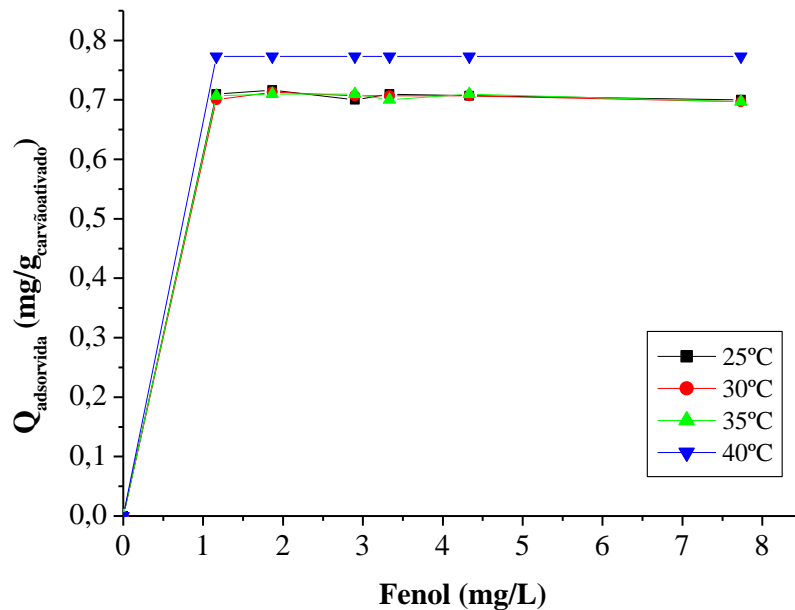
#### 5.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção para os parâmetros cor e fenol foram determinadas através da quantidade removida em função da concentração das espécies em solução. Nas Figuras 21 e 22 estão presentes as isotermas nas diferentes temperaturas, para os parâmetros cor e fenol, respectivamente.

**Figura 21** - Isotermas de adsorção para o parâmetro cor em diferentes temperaturas.



**Figura 22** - Isotermas de adsorção para o parâmetro fenol em diferentes temperaturas.

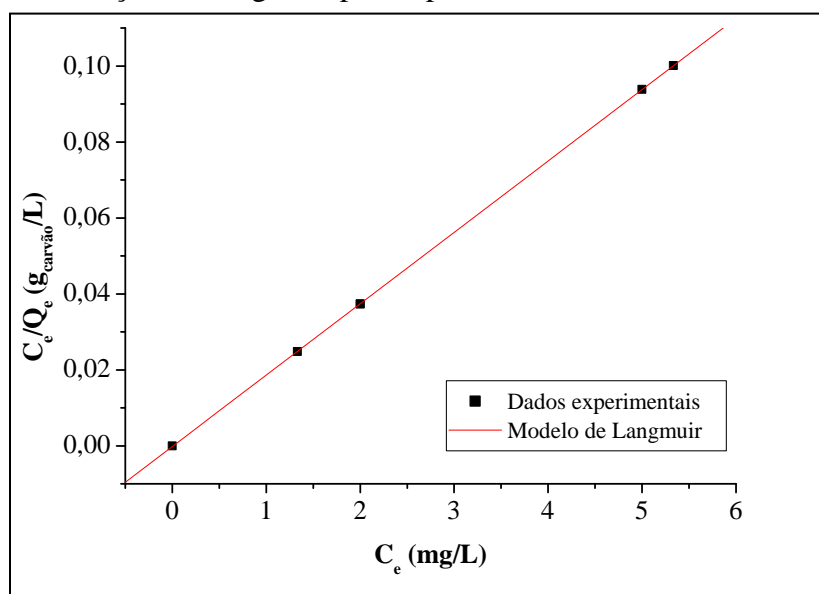


Os resultados apresentados nas Figuras 21 e 22 mostram que as isotermas obtidas para os parâmetros cor e fenol apresentaram comportamento similar quanto a sua forma em todas as temperaturas. A forma das isotermas indica que são bastante favoráveis ao processo de adsorção, possibilitando obter alta capacidade de remoção dos parâmetros cor e fenol mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato.

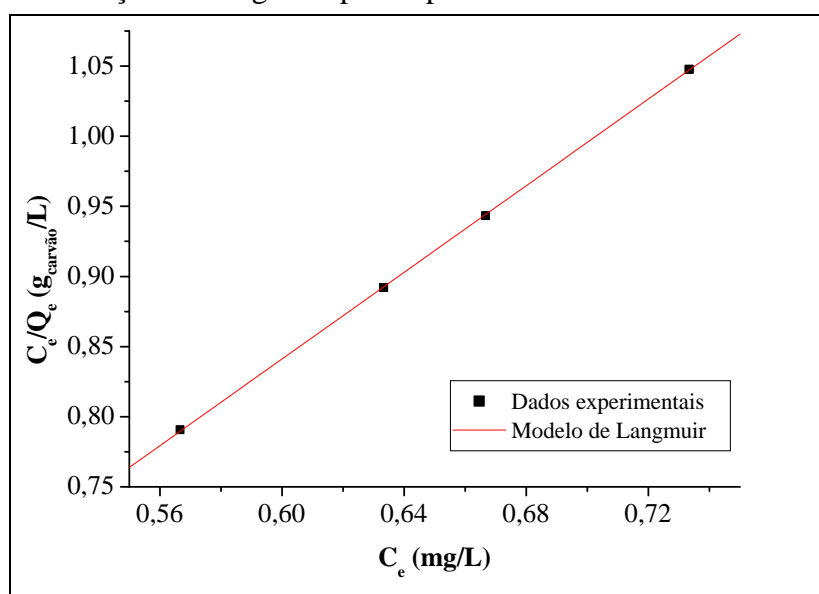
Com relação à remoção dos parâmetros nas diferentes temperaturas, a Figura 21 mostra que para o parâmetro cor a remoção foi similar nas diferentes temperaturas, ao passo que para o parâmetro fenol (Figura 22) a temperatura de 40°C mostrou-se mais eficiente na remoção do poluente, quando comparada com as demais temperaturas estudadas.

Para o ajuste dos dados de equilíbrio experimentais, utilizaram-se as equações linearizadas do modelo de isothermas de Langmuir e Freundlich. A forma linearizada das isothermas de adsorção de Langmuir, para os parâmetros cor e fenol, respectivamente, a 25 °C estão presentes nas Figuras 23 e 24. Os gráficos das isothermas referentes às demais temperaturas foram plotados da mesma maneira, a partir da Equação 3.

**Figura 23** - Isotherma de adsorção de Langmuir para o parâmetro cor a 25°C.



**Figura 24** - Isoterma de adsorção de Langmuir para o parâmetro fenol a 25°C.



A partir das isotermas plotadas foram calculados os parâmetros do modelo de Langmuir em relação à adsorção de cor e fenol. A constante adimensional  $r$  foi calculada a partir da Equação 4. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados nas Tabelas 20 e 21.

**Tabela 20** - Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes à adsorção de cor em diferentes temperaturas.

Temperatura	Kads	Qmáx	R <sup>2</sup>	R
25°C	114,6	53,2198	1	0,000164
30°C	352,6	53,3049	1	0,0000532
35°C	111,7	52,9661	0,99999	0,0000166
40°C	37	52,68704	0,99999	0,0000503

**Tabela 21** - Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes à adsorção de fenol em diferentes temperaturas.

Temperatura	Kads	Qmáx	R <sup>2</sup>	r
25°C	17,9963	0,647258	0,99997	0,00724
30°C	16,4976	0,642038	0,99997	0,0079
35°C	16,083	0,64041	0,99999	0,00811
40°C	0	0,713333	1	1

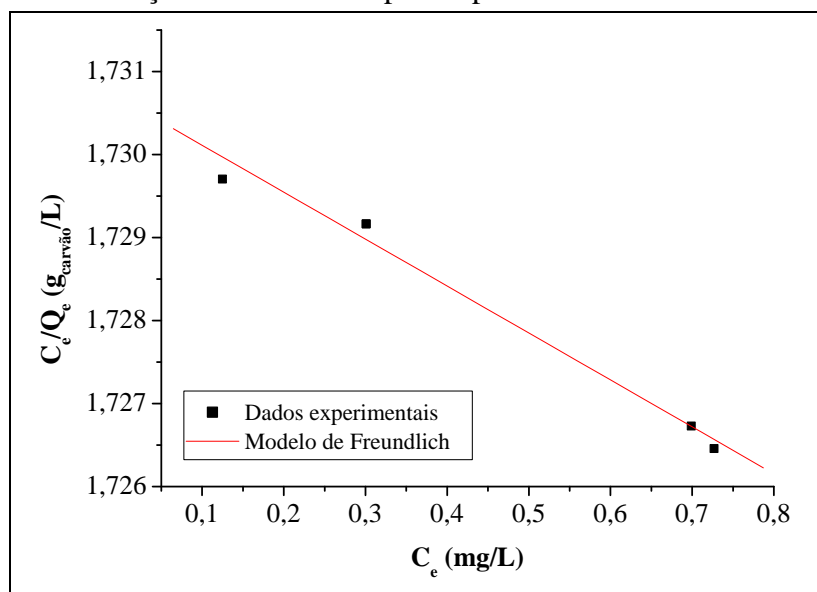
De acordo com as Tabelas 20 e 21 a remoção média de cor foi similar em todas as temperaturas estudadas, sendo de aproximadamente  $53 \text{ uC/g}_{\text{carvão}}$ . Já a remoção média de fenol foi de aproximadamente  $0,64 \text{ mg/g}_{\text{carvão}}$  nas temperaturas de 25, 30 e 35 °C, e  $0,71 \text{ mg/g}_{\text{carvão}}$  na temperatura de 40 °C.

O fator  $r$  indicou que as isotermas são favoráveis ao processo de adsorção ( $0 < r < 1$ ), uma vez que a forma das isotermas demonstrou o mesmo comportamento.

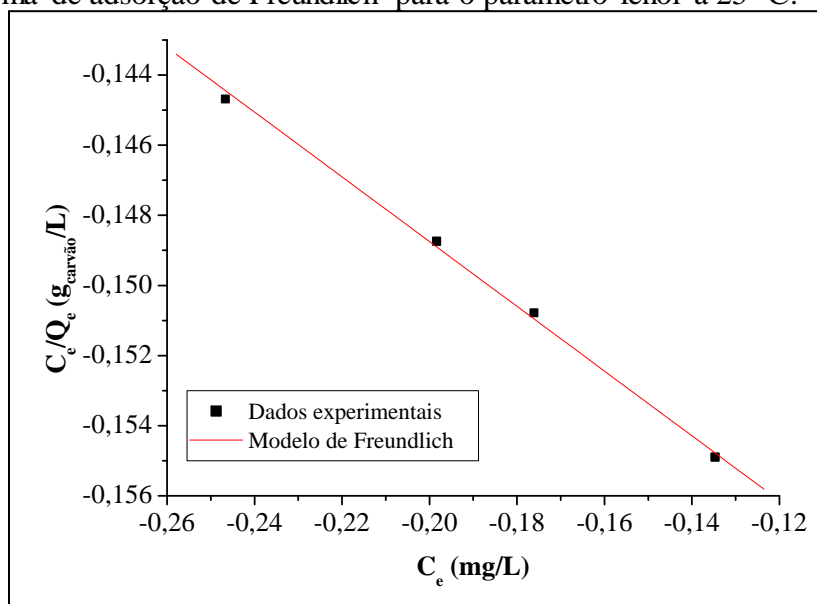
O fator de correlação  $R^2$  evidenciou bom ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, sendo melhor a adequação quanto mais próximo de 1. Desta forma, os dados experimentais referentes à adsorção de cor se ajustaram melhor às temperaturas de 25 e 30 °C, e os dados referentes à adsorção de fenol se ajustaram melhor na temperatura de 40 °C.

A forma linear das isotermas de adsorção de Freundlich para os parâmetros cor e fenol, respectivamente, a 25 °C estão presentes nas Figuras 25 e 26. Os gráficos das isotermas referentes às demais temperaturas foram plotados da mesma maneira, a partir da Equação 6.

**Figura 25** - Isoterma de adsorção de Freundlich para o parâmetro cor a 25 °C.



**Figura 26** - Isoterma de adsorção de Freundlich para o parâmetro fenol a 25 °C.



A partir das isotermas plotadas foram calculados os parâmetros do modelo de Freundlich em relação à adsorção de cor e fenol. Nas Tabelas 22 e 23 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos.

**Tabela 22** - Parâmetros das isotermas de Freundlich referentes às adsorções de cor em diferentes temperaturas.

Temperatura	Kads	N	R <sup>2</sup>
25°C	53,7873317	177	0,99165
30°C	53,7266794	208	0,98721
35°C	53,5710304	236	0,91455
40°C	53,9684568	108	0,9765

**Tabela 23** - Parâmetros das isotermas de Freundlich referentes à adsorção de fenol em diferentes temperaturas.

Temperatura	Kads	N	R <sup>2</sup>
25°C	0,68042459	10,8284	0,99893
30°C	0,67925055	10,3263	0,99898
35°C	0,67881276	10,1482	0,99975
40°C	0,77333916	6,325111	1

De acordo com as Tabelas 22 e 23 a remoção de cor foi similar em todas as temperaturas estudadas, sendo de aproximadamente 53 uC/g<sub>carvão</sub>. Já a remoção de fenol foi de aproximadamente 0,68 mg/g<sub>carvão</sub> nas temperaturas de 25, 30 e 35 °C, e 0,77 mg/g<sub>carvão</sub> na temperatura de 40 °C.

Segundo Lázaro et al. (2008) o coeficiente  $n$  demonstra a intensidade de adsorção, em que valores de  $n > 1$  indicam adsorção favorável, ao passo que valores de  $n < 1$  indicam uma adsorção não favorável. De acordo com as Tabelas 19 e 20, os valores de  $n$  para os parâmetros cor e fenol foram maiores que 1 em todas as temperaturas estudadas, o que indica que a adsorção foi favorável.

O fator de correlação  $R^2$  evidenciou bom ajuste dos dados ao modelo de Freundlich. Os dados experimentais referentes à adsorção de cor tiveram melhor ajuste na temperatura de 25 °C, enquanto os dados referentes à adsorção de fenol se ajustaram melhor à temperatura de 40 °C.

Embora os dados experimentais tenham se ajustado bem aos dois modelos, o melhor ajuste para remoção de cor e fenol foi proporcionado pelo modelo de Langmuir, o qual considera que o processo de adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos, com a formação de monocamada.

## 5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

Após a realização do estudo da cinética de adsorção, do efeito do pH e determinação das isotermas, realizou-se um ensaio sob as melhores condições para o processo de adsorção em carvão ativado, a fim de avaliar o desempenho do processo na remoção dos poluentes encontrados no efluente de celulose e papel. As condições do ensaio foram: tempo de reação de uma hora, pH 7 e temperatura de 40 °C. Optou-se por trabalhar com a temperatura de 40 °C, em virtude do melhor desempenho da adsorção em carvão ativado na remoção de fenol quando comparado com as demais temperaturas, como observado na Figura 22.

Na Tabela 24 está presente o resumo do teste  $t$  para os parâmetros analisados no processo de adsorção em carvão ativado, bem como a caracterização físico-química do efluente bruto e da amostra tratada, e a respectiva porcentagem de remoção para cada parâmetro.



**Tabela 24** - Resumo do teste t para os parâmetros analisados no processo de adsorção em carvão ativado.

<b>Parâmetros</b>	<b>Efluente bruto</b>	<b>Amostra de adsorção</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>T</b>	<b>P</b>
<b>Cor (uC)</b>	538	4	99,26	349,59	4,091e <sup>-06*</sup>
<b>Turbidez (mg/L)</b>	22,3	0,326667	98,54	1828,3	1,496e <sup>-07*</sup>
<b>DQO (mg/L)</b>	147	9	93,69	17,439	0,001636*
<b>Fenol (mg/L)</b>	7,73	0,6	91,38	212	1,112e <sup>-05*</sup>
<b>Abs<sub>254</sub></b>	1,995	0,156333	92,16	314,81	5,045e <sup>-06*</sup>
<b>Abs<sub>280</sub></b>	1,593333	0,106333	93,33	412,42	2,94e <sup>-06*</sup>
<b>ST (mg/L)</b>	1107	953	13,94	9,4326	0,005527*
<b>SST (mg/L)</b>	26	6,666667	74,36	4,7676	0,02064*

\* significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste t.

A partir da Tabela 24 observa-se que para todos os parâmetros foram obtidas remoções significativas a 5% de probabilidade, pelo teste t.

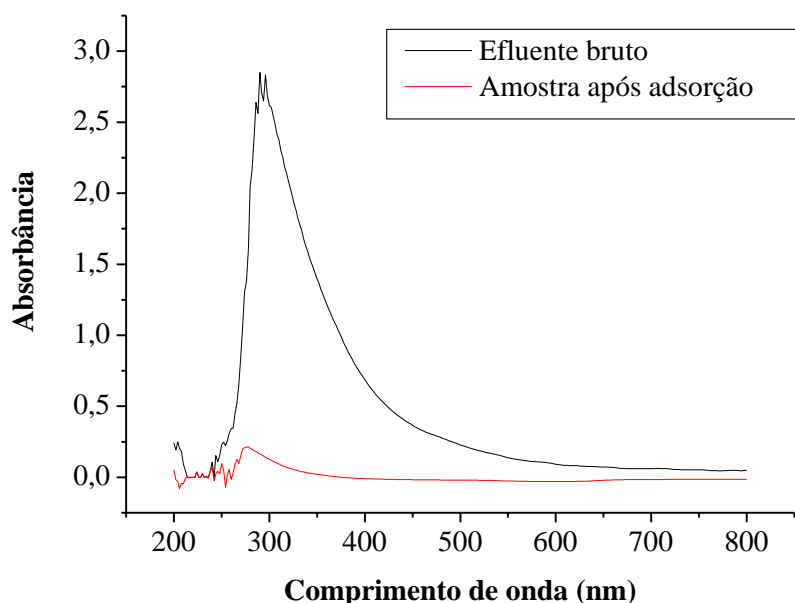
Para os parâmetros cor, turbidez, DQO, fenol, Abs<sub>254</sub> e Abs<sub>280</sub> as remoções foram altamente satisfatórias, acima de 90%.

A remoção de SST também foi eficiente, sendo de 74,36%. Em contrapartida a remoção de ST foi de apenas 13,94%.

Os resultados supracitados corroboram com os resultados obtidos por Hinojosa (2014), o qual estudou a remoção de matéria orgânica e cor de efluente Kraft por adsorção em carvão ativado, alcançando remoções satisfatórias de COT, DQO e cor, na ordem de 98%, 83% e 95%, respectivamente em pH 7 e temperatura de 40 °C.

Na Figura 27 são apresentados os dados de varredura espectrofotométrica do efluente bruto e da amostra após adsorção em carvão ativado.

**Figura 27** - Perfil espectrofotométrico do efluente da indústria de papel e celulose e da amostra tratada por carvão ativado.



Verifica-se, a partir da Figura 27, que o processo de adsorção em carvão ativado apresentou grande desempenho na remoção de matéria orgânica e cor do efluente em estudo, com redução da faixa espectral (200 – 800 nm) de 99,42 % em relação ao efluente bruto. Observa-se uma similaridade com os resultados obtidos nas análises de cor e DQO, nos quais foram obtidas reduções de 99,26% e 93,69%, respectivamente, corroborando com a elevada capacidade do carvão ativado na adsorção de compostos orgânicos e substâncias menores, como os sólidos dissolvidos que atribuem cor aos efluentes.

## 6. CONCLUSÕES

A investigação das condições operacionais do processo de UF proporcionou a escolha da melhor configuração do processo, quanto a velocidade de escoamento e pressão de operação, promovendo maiores taxas de fluxo permeado.

Verificou-se que o Re2 (1653) e a P3 (1,5) foram as condições mais adequadas ao processo de ultrafiltração tratando efluente de papel e celulose. Nessas condições foi possível alcançar desempenho satisfatório na remoção de turbidez (93,77%), SST (92,30%) e DQO (66,18%). Quanto à remoção da matéria orgânica e cor, o processo não apresentou grande desempenho, com remoção de 43,94% de cor, 32,22% para Abs<sub>254</sub> e 33,66% para Abs<sub>280</sub>. O índice de remoção de fenol e ST, na ordem de 27,5% e 16,37%, respectivamente, evidenciou a necessidade de tratamento posterior ao processo de ultrafiltração, para maiores eficiências de remoção destes parâmetros.

Os coeficientes de permeabilidade hidráulica da membrana, obtidos antes e após o procedimento da limpeza química com hipoclorito de sódio (1.000 mg.L<sup>-1</sup>), constataram que a limpeza química da membrana foi eficiente, resultando na recuperação da sua permeabilidade hidráulica.

A partir do estudo da cinética de adsorção foi possível identificar o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio de adsorção para os parâmetros cor e fenol, o qual foi de apenas 30 minutos, porém na pesquisa foi adotado tempo de uma hora para garantia do equilíbrio.

O estudo da adsorção em diferentes faixas de pH permitiu avaliar a sua influência na remoção dos parâmetros cor e fenol, constatando-se que o pH não influenciou na remoção dos parâmetros. Desta forma, optou-se por dar continuidade aos ensaios com pH 7.

As isotermas mostraram que o processo de adsorção foi bastante favorável quanto à remoção de cor e fenol. Mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato foi possível obter alta capacidade de remoção dos parâmetros cor e fenol.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, demonstrando um bom ajuste para ambos os modelos. Os parâmetros dos modelos indicaram que a adsorção foi favorável na remoção de cor e fenol, sendo a quantidade de cor removida similar em todas as temperaturas, ao passo que a quantidade de fenol removida foi superior na temperatura de 40 °C.

A remoção dos poluentes do efluente foi analisada sob temperatura de 40 °C, e os resultados obtidos demonstraram que o carvão ativado apresenta elevado potencial, como material adsorvente, para ser utilizado no tratamento avançado de efluente Kraft, com remoções altamente satisfatórias de cor, turbidez, DQO, fenol e redução das absorvâncias, e excelente remoção de SST.

Tendo em vista os resultados obtidos nesta pesquisa, conclui-se que o processo de adsorção em carvão ativado proporcionou maior eficiência no tratamento avançado de efluente de indústria de papel e celulose, quando comparado com o processo de UF. Em contrapartida, os custos do processo de adsorção ainda são elevados. Desta forma, a combinação dos dois processos seria interessante, já que o processo de UF foi eficiente na remoção de SST, turbidez e DQO, sendo uma tecnologia menos onerosa.

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Caracterizar o adsorvente em termos de pH, área superficial específica, densidade aparente, teor de matéria volátil, teor de cinzas, volume e tamanho de poro;
- Fazer o estudo cinético do processo de adsorção;
- Avaliar a toxicidade aguda e crônica do efluente;
- Avaliar a possibilidade de reuso do efluente tratado em algum estágio da indústria de papel e celulose;
- Avaliar a aplicação combinada dos processos de ultrafiltração e adsorção em carvão ativado.

## 7. REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS. NBR 9898. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6 ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R.; Aquatic toxic from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, n. 2, p. 175-196, 2001.

ALMEIDA, K. M. **Tratamento do efluente alcalino do branqueamento de polpa e celulose pelo processo de separação por membranas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

AMARAL, M. C. S.; ANDRADE, L. H. D.; LANGE, L. C. Avaliação do emprego de microfiltração para remoção de fibras do efluente de branqueamento de polpa celulósica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 65-74, 2013.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association, 2012

BABEL, S; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1, p. 219-243, 2003.

BHATTACHARJEE, C.; BHATTACHARYA, P. K. Ultrafiltration of black liquor using rotating disk membrane module. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 281-290, 2006.

BARNES, E. T. **Water quality requirements for pulp and paper process**. Pulp and paper research Institute of Canada, p. 1-101, 1994.

BARROS, M. J.; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, v. 25, n.5, p. 736-740, 2002.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

BELLI, T. J. **Remoção de nutrientes de esgoto sanitário em biorreator à membrana operado em batelada sequencial**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2015.

CABRAL, B. M. **Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Estadual do Centro – Oeste. Itati, 2016.

CAMPELLO, F. **Nitrificação e Pré-desnitrificação em sistema de tratamento de esgoto sanitário utilizando biorreator à membrana submersa visando reúso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2009.

CARVALHO, S. I. M D. **Propriedades da matéria orgânica macromolecular proveniente de efluentes de fábricas de pasta de papel**. Dissertação (Mestrado em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica). Departamento de Química da Universidade de Aveiro. 2005.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2011.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, **Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose – série P + L**. 2008.

CHAVES, J.. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. João Pessoa: UFPB, v. 96, 2009.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. **Carbon adsorption for pollution control**. Editorial Prentice Hall, 1993.

CHUAN, X.; KARL, T.; QINGLIN, Z. Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**, v. 3, p. 252-258, 2001.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.

CRINI, G.; Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.

CRINI, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource. Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

CZEKAJ, C. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3 ed. John Wiley & Sons, p. 184-249, 2003.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – A critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

DAL-CIN, M. M.; MCLELLAN, F.; STRIEZ C. N.; TAM, C. M.; TWEDDLE, T. A.; KUMAR, A. Membrane performance with a pulp mill effluent: Relative contributions of fouling mechanisms. **Journal of Membrane Science**, v. 120, n. 2, p.273-285, 1996.

DAVIS, M. **Water and Wastewater Engineering**. 1296 p. Mc.Graw-Hill, 2010.

DENCE, C., REEVE, D. **Introduction to the principles and practice of pulp bleaching**, In: Dence, C., Reeve, D. (Eds.), Pulp bleaching - principles and practice. Atlanta: Tappi Press, p.1-24, 1996.

DIEZ, M. C.; MORA, M. L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 125-130, 1999.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering, v.2. University of Queensland. London: Imperial College Press, 1998.

ECKENFELDER, W. W. **Water pollution control**. 3 ed, Mc Graw Hill, 2000.

EDF - Environmental Defense Fund. **Environmental Comparison of Bleached Kraft Pulp Manufacturing Technologies**. Washington, 1995.

FÄLTH, F.; JÖNSSON, A.; WIMMERSTEDT, R. Ultrafiltration of effluents from chlorine-free, kraft pulp bleach plants. **Desalination**, v. 133, n. 2, p. 155-165, 2001.

FANE, A. T.; WANG, R.; JIA, Y. Membrane technology: Past, present and future. In: **Membrane and Desalination Technologies**. Humana Press, p. 1-45, 2011.

FAPPI, D. A. **Micro e ultrafiltração como pós-tratamento para reúso de efluentes de abatedouro e frigorífico de suínos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Medianeira, 2015.

FILHO, G. M. R. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.



FONSECA, J. D.; BARBOSA, M; PINTO, N.; SALAN, R. S.; SOBRINHO, G. D.; BRITO, N.; PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose. **Fórum de estudos contábeis**, v. 3, 2003.

GÖNDER, Z. B.; ARAYICI, S.; BARLAS, H. Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling. **Separation and purification Technology**, n. 76, p. 292-302, 2011.

GÜNTHER, J.; HOBBS, D.; ALBASI, C.; LAFFORGUE, C.; COCKX, A.; SCHMITZ, P. Modeling the effect of packing density on filtration performances in hollow fiber microfiltration module: A spatial study of cake growth. **Journal of membrane science**, v. 389, p. 126-136, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação por Membranas**. 2ª Ed., Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

HINOJOSA, E. A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

HISE, R. **Chlorination**, In: Dence, C., Reeve, D. (Eds.), Pulp bleaching - principles and practice. Atlanta : Tappi Press, p.243-260, 1996.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores, Cenário de Fevereiro/2016, Disponível em: <[http://iba.org/images/shared/Cenarios\\_Fevereiro.pdf](http://iba.org/images/shared/Cenarios_Fevereiro.pdf)>

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1, p. 191-199, 2002.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and reuse**. New York: Elsevier Science, p. 291, 2003.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment**. Editora Elsevier. 2006.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 109–116, 2008.

KEMPEN, R. V.; JONGE, J.; GERAATS, B. Membrane Bioreactors for large scale municipal wastewater treatment. **Publication Date Unknown**, 2001.

KONDURU, R. R.; LISS, S. N.; ALLEN, D. G. Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft mill effluents. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 36, n. 4, p. 737–757. 2001.

KOPRA, R.; TOIVAKAINEN, S.; TOLONEN, P.; TIRRI, T.; DAHL, O. Monitoring of activated sludge plant streams using online refractometers and conductivity analysers. **O Papel: revista mensal de tecnologia em celulose e papel**, v. 74, n. 9, p. 61-65, 2013.

KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000

KURITZA, J.; **Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como póstratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Estadual do Centro Oeste. Irati, 2012.

KUZMENKO, D.; ARKHANGELSKY, E; BELFER, S; FREGER, V.; GITIS, V. Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA. **Desalination**, v. 179, n. 1-3, p. 323-333, 2005.

LAGE, L. E. C.; ARAÚJO, A. G.; BORGES, R. M. H.; SANT'ANNA JR, G. L.; NOBREGA, R. **Aplicação de processo híbridos: membranas/biológicos na indústria de polpa e papel**. p. 48-58, s/n.

LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L. Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 1, p. 289-302, 2008.

LE-CLECH, P.; CHEN, V.; FANE, T. A. G. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1, p. 17-53, 2006.

LEE, S. M.; JUNG, J. Y.; CHUNG, Y. C.; Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 471-477, 2001

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, n. 1, p. 259-263, 2005.

LEVINE, A. D.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. Size distributions of particulate contaminants in wastewater and their impact on treatability. **Water Research**, v. 25, n. 8, p. 911-922, 1991.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reúso da água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2007.

MÄNTTÄRI, M.; KUOSA, M.; KALLAS, J.; NYSTRÖM, M. Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 112-119, 2008.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: Ed. McGraw Hill, 1993.

MCKAGUE, A. B., CARLBERG, G. **Effluent Characteristics and Composition. Pulp Bleaching—Principles and Practice**, TAPPI Press, Atlanta, p. 751-765, 1996.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed., Brasil: McGraw Hill, 2015.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering - Treatment and reuse**. 4. ed., Boston: McGraw Hill, 2003.

MIELI, J. C. A. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2007.

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**. 2 ed., Kluwer Academic Publishers, 1996.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

NEVES, L. C. **Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Estadual do Centro-Oeste. Irati, 2014.

NUORTILA-JOKINEN, J.; NYSTRÖM, M.; Comparison of membrane separation processes in the internal purification of paper mill water. **Journal of Membrane Science**, v. 119, n. 1, p. 99-115, 1996.

OLIVEIRA, C. R. **Aplicação da ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2003.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, em solução**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2000.

PEREIRA, R. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2007.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – estudo de caso**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2003.

PROVENZI, G. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2005.

PUCCA, P. T. P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 2010.

REIF, O. W. Microfiltration Membranes. **Characteristics and Manufacturing**, v. 98, p. 73-103, 2006.

REZENDE, N. R. **Tratamento de efluentes da indústria de polpa kraft branqueada: lodos ativados versus reator de biofilme e leito móvel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2011.

ROSA, M. J.; PINHO, M. N. The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimization of the environmental impact of bleached pulp effluents. **Journal of Membrane Science**, n. 102, p. 155-161, 1995.

SANTIAGO, P. S. S. **Melhores práticas para água em fábricas de papel e celulose**. 35º Congresso e Exposição Anual de celulose e papel. Sao Paulo, 2002.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1 ed., São Paulo: ABES, 2001

SILVA, T. O.; ROCHA, A. W. S.; TERAN, F. J. C. Microfiltração como processo de tratamento avançado para efluente industrial de abatedouro de bovinos. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 8, n. 4, 2011.

SILVEIRA, D. S. A. **Avaliação da eficiência da ozonização combinada com o tratamento por lodos ativados de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada**. Dissertação (Mestrado em engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2009.

SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Water Science Technology**, v. 40, n. 9, p. 25-30, 1999.

SOLOMAN, P.; A.; BASHA, C. A.; C.; VELAN, M.; BALASUBRAMANIAN, N.; MARIMUTHU, P.; Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM. **Separation and Purification Technology**. v. 69, n. 1, p. 109-117, 2009.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed., 452 p., Belo Horizonte: UFMG, 2005.

SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control - pulp and paper industry**. 2. ed., Atlanta: Tappi Press, 1993.

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. C. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 467-472, 1995.

TEIXEIRA, M. M. C. G. R. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2001.

TELLES, D. D; COSTA, R. H. P. G. **Reúso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Supplemental technical development document for effluent limitations guidelines and standards for the pulp, paper and paperboard category**. Washington-DC: Office of Water, 1997.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. Trabalho de conclusão de curso (Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ). Rio de Janeiro, 2004.

VIDAL, C. M. S. **Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) seguido de tanque de aeração.** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). São Carlos, 2006.

VIRKUTYTE, J. Aerobic Treatment of Effluents From Pulp and Paper Industries. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents**, p. 103-130, 2017.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook: Practical tips and hints.** Minnetonka, MN: Osmonics, 2001.

YIGIT, N. O.; CIVELEKOGLU, G.; HARMAN, I.; KOSEOGLU, H. e KITIS, M. Effects of various backwash scenarios on membrane fouling in a membrane bioreactor. **Desalination**, v. 237, p. 346-356, 2009.

ZAMORA, P. P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.

ZUNINO, P. A. A. **Avaliação da desregulação endócrina em peixes expostos a efluente de indústria de papel celulose.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia – Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.