

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

**TRATAMENTO DE ÁGUA BRANCA DE
INDÚSTRIA DE PAPEL POR MICROFILTRAÇÃO
E ULTRAFILTRAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BRUNA MULINARI CABRAL

IRATI-PR

2016

BRUNA MULINARI CABRAL

**TRATAMENTO DE ÁGUA BRANCA DE INDÚSTRIA DE PAPEL POR
MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO**

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 a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

Orientador

IRATI - PR

Catálogo na Fonte
Biblioteca da UNICENTRO

CABRAL, Bruna Mulinari.
C117 Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração /
Bruna Mulinari Cabral. – Irati, PR : [s.n], 2016.
45 f.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

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. Técnica filtrante. I. Vidal, Carlos Magno de Sousa. II. UNICENTRO. III. Título.

CDD 676

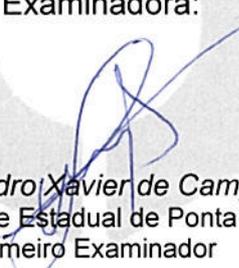
TERMO DE APROVAÇÃO

Defesa Nº 93

Bruna Mulinari Cabral

“Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração”

Dissertação aprovada em 10/08/2016 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:



Dr. Sandro Xavier de Campos
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Primeiro Examinador



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



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

Irati - PR
2016

Aos meus amados pais Roberto e Águeda, meus irmãos Roberta e Lucas
Eduardo pelo apoio, carinho e persistência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sua infinita bondade e misericórdia, por ser a mão que me apoiou nas dificuldades em todos os dias da minha vida.

Ao professor orientador Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal, pela orientação, apoio, ensinamentos, por ter me acolhido como sua orientada.

Aos professores do PPGEF e PPGEA, pelos conhecimentos que a mim foram repassados.

A empresa que forneceu o efluente para o estudo, disponibilizando também seus funcionários, os quais me acompanharam durante a coleta do efluente.

Aos servidores da Universidade que de uma maneira ou outra colaboraram para que eu pudesse desenvolver a pesquisa e os estudos.

À aluna de graduação de Engenharia Ambiental, Theoana Horst Saldanha que com sua paciência e dedicação me ensinou os procedimentos laboratoriais.

À doutoranda Ludmila Neves, que auxiliou diretamente na parte de análise dos dados desta pesquisa.

À laboratorista Ana e Deyse Caroline Iencke pelo apoio técnico.

À CAPES pelo apoio financeiro durante a etapa de pesquisa.

Aos meus pais, Roberto e Águeda, por todo incentivo, por toda força e por sempre me apoiarem nos estudos, por terem me ensinado desde pequena a fazer tudo com amor.

À minha irmã e madrinha Roberta, que mesmo longe sempre me ajudou, sempre me “puxou a orelha” quando estava desanimada, pelo seu amor e carinho.

Ao meu irmão Lucas Eduardo, que sempre esteve ao meu lado nas dificuldades.

À minha madrinha Elci Valenga (*in memoriam*), que sempre foi fonte de inspiração.

À minha avó Paulina, pelas orações constantes.

Aos meus amigos desde a graduação e que eu carrego para a vida: Fernanda Rocha, Mariangela de Lurdes Borba e Matheus Moraes e Silva, por sempre me darem força nesta caminhada, mesmo que não seja fácil, com amigos que nos apoiam e nos dão força tudo se torna mais agradável.

À Mayara Trevizan pelo apoio constante e nas horas difíceis, ajudou a não desistir dos meus sonhos.

Não é o que você faz,
mas quanto amor você dedica no que faz
que realmente importa.

(Madre Teresa de Calcutá)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PAPEL.....	3
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA MÁQUINA DE PAPEL	6
3.3. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES USUALMENTE UTILIZADOS EM INDÚDTRIAS DE PAPEL.....	10
3.4. TECNOLOGIA DE PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .	11
3.4.1. Microfiltração.....	18
3.4.2. Ultrafiltração	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRANCA.....	22
4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	24
4.2.1. Determinação de condutividade elétrica.....	24
4.2.2. Determinação de cor aparente	24
4.2.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	24
4.2.4. Determinação de pH	25
4.2.5. Determinação da concentração de sólidos suspensos totais	26
4.2.6. Determinação da concentração de sólidos sedimentáveis	26
4.2.7. Determinação de turbidez.....	26
4.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE MF e UF: UNIDADE PILOTO DE MEMBRANAS.....	27
4.4. CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS DE MF E UF.....	27
4.5. LIMPEZA QUÍMICA E CONSERVAÇÃO DAS MEMBRANAS	29
4.6. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DAS MEMBRANAS DE MF E UF.....	29
4.7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MF E UF NO TRATAMENTO DA ÁGUA BRANCA	29
4.8. ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MF E UF NO TRATAMENTO DO EFLUENTE	31

5.1.1.	Resultados da caracterização dos parâmetros físico-químicos da amostra bruta	31
5.1.2.	Análise de fluxo de permeado dos tratamentos de MF e UF em efluente de água branca	32
5.1.3.	Análise da condutividade elétrica.....	33
5.1.4.	Análise da cor aparente.....	35
5.1.5.	Análise de remoção de DQO	36
5.1.6.	Análise de pH	38
5.1.7.	Análise da turbidez	39
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
7.	REFERÊNCIAS	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Poluente dos vários estágios do processo de fabricação de papel, adaptado de Pokhrel e Viraraghavan, 2004.	9
Figura 2 - Classificação das membranas	12
Figura 3 - Comportamento do fluxo em função do tempo decorrido durante a filtração	15
Figura 4 - Detalhe microscópico da estrutura porosa das fibras ocas de microfiltração. Fonte: PAM Membranas, 2014	17
Figura 5 - Demonstração da alimentação da membrana tipo paralelo e tangencial.	19
Figura 6 - Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz.....	21
Figura 7 - Diagrama simplificado do local de coleta da água branca.....	23
Figura 8 - Unidade piloto de bancada adquirida da PAM Membranas Seletivas Ltda. .	27
Figura 9 - Módulo de membranas de MF e UF.	28
Figura 10 - Perfil do fluxo em relação ao tempo de operação dos tratamentos de MF e UF.	32
Figura 11 – Média dos valores de condutividade das amostras de permeado coletadas nas unidades de MF e UF ao longo do período de operação.	34
Figura 12 - Análise de remoção de cor aparente em relação ao tempo de operação nas tecnologias de MF e UF.	35
Figura 13- Eficiência de remoção de matéria orgânica dos processos de MF e UF ao longo do tempo de operação.	36
Figura 14 - Valores médios de pH do permeado de MF e UF.....	38
Figura 15- Valores médios de remoção de turbidez em ambas tecnologias ao longo do tempo de operação.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos diferentes constituintes da madeira de fibras curtas e fibras longas.....	5
Tabela 2 - Classificação dos diferentes tipos de membranas:	14
Tabela 3 - Características das membranas de MF e UF utilizadas durante a pesquisa: .	28
Tabela 4 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos da amostra bruta:	31

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Fluxo.....	23
Equação 2 – Eficiência de remoção	30

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- °C – Graus Celsius, unidade de temperatura;
- µm – Micrometro, unidade de medida de comprimento;
- µ - Viscosidade absoluta da água;
- A – Área da membrana;
- ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
- ANOVA – Análise de Variância;
- ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas;
- APHA – American Public Health Association;
- Bar – Bar, unidade de pressão;
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel;
- cm – centímetro, unidade de comprimento;
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente;
- COT – Carbono Orgânico Total;
- Da – Dalton, unidade de medida de porosidade;
- DBO – Demanda biológica de oxigênio;
- DIC – Delineamento Interamente Casualizado;
- DQO – Demanda química de oxigênio;
- g – Grama, unidade de medida de massa;
- J – Fluxo da membrana;
- kPa – Quilopascal, unidade de medida de pressão;
- MF – Microfiltração;
- mg – Miligrama, unidade de medida de massa;
- pH – Potencial hidrogeniônico;
- PSM – Processo de separação por membranas;
- PTM – Pressão Transmembrana;
- PVC – Policloreto de vinila;
- Re – Reynolds;
- s – segundos, unidade de medida de tempo;
- SS – Sólidos suspensos;
- SST – Sólidos suspensos totais;
- ST – Sólidos Totais;

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

UF – Ultrafiltração;

UNT – Unidade de turbidez, unidade de medida de turbidez;

RESUMO

Bruna Mulinari Cabral. Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração.

O presente estudo teve como escopo avaliar e comparar a aplicação de membranas filtrantes de microfiltração e ultrafiltração no tratamento de água branca de indústria de papel. Foram realizados ensaios em unidade piloto de microfiltração e ultrafiltração para uma posterior análise comparativa das eficiências de remoção de cor aparente, DQO, sólidos suspensos totais, sólidos sedimentáveis e turbidez da água branca. Avaliaram-se também os valores de fluxo de permeado obtidos nos diferentes experimentos. Ao término de cada ensaio, as membranas foram submetidas ao processo de limpeza química com solução de 1,0 g/L de hipoclorito de sódio. Os resultados obtidos indicaram que as membranas de micro e ultrafiltração resultaram em elevadas eficiências de remoção para os parâmetros estudados: 78,26% de DQO para MF e 82,75% para UF, 99,48% de turbidez para MF e 99,09% para UF, de 97,18% de remoção de cor aparente para MF e 96,82% para UF, desta maneira, os tratamentos empregados apresentaram resultados promissores no tratamento de água branca de indústria de papel.

Palavra-chave: Processo de separação por membranas, membranas filtrantes, água branca.

ABSTRACT

Bruna Mulinari Cabral. White water treatment of paper industry by microfiltration and ultrafiltration.

The present study was as scope to evaluate and compare application of filter microfiltration and ultrafiltration membranes in the treatment of the paper industry's white water. It were performed assays in pilot unit's of microfiltration and ultrafiltration for a further comparative analysis of efficiencies apparent color removal, COD, suspended solids, sedimented solids and turbidity of white water. It was also evaluated the permeate flux values obtained on different experiments. After each assay, the membranes were subjected to chemical cleaning process with solution of the 1,0 g/L sodium hypochlorite. The results indicated that the micro and ultrafiltration membranes resulted in high removal efficiencies for the studied parameters: 78.26% of COD for MF and UF for 82.75%, 99.48% turbidity for MF and 99.09 % for UF, 97.18% removal of apparent color to 96.82% for MF and UF, this way, the treatments applied showed promising results on the paper industry's treatment of white water.

Key words: Process of separation for membranes, filtering membranes, white water.

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do Anuário Estatístico ano base 2012 da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF) a indústria nacional de papel ocupa a 9ª posição no ranking internacional dos maiores produtores. Os principais produtos desse segmento compõem o mercado de embalagens, de produtos de higiene e beleza e de papéis para imprimir e escrever.

Considerando o período de 2004 a 2014, a produção de papéis no Brasil cresceu cerca de 3% a.a., acompanhando o crescimento da demanda no mercado doméstico (ABTCP, 2015).

O Brasil é um grande produtor de papel. Destaca-se mundialmente por produzir e abastecer os mercados com expressivos volumes de papel de embalagem, papéis para imprimir e escrever e papel cartão. Nos últimos dez anos, o país aumentou sua produção em 27,0%, com crescimento médio de 2,7% ao ano, acompanhando as mudanças na economia brasileira. O desenvolvimento socioeconômico e o aumento de renda da população, com a inserção de novos consumidores no mercado, resultaram em mais demanda por livros, cadernos, jornais e revistas, embalagens para alimentos, remédios e itens de higiene pessoal. Em 2010, o setor posicionou-se como 10º produtor mundial de papel e, em 2012, produziu 10,3 milhões de toneladas do produto (BRACELPA, s/d).

A indústria de papel é grande consumidora de água, cerca de 12.000 litros para cada tonelada de papel, sendo assim é responsável por gerar grande quantidade de efluentes.

No processo de fabricação do papel, o efluente resultante da máquina de papel é conhecido como “água branca” e sua composição depende de fatores como: matéria prima, papel fabricado e tipo de máquina utilizada. De maneira geral a água branca contém partículas orgânicas e inorgânicas dissolvidas (DOLNY, 2011).

A água branca tem sua composição variável ao longo do processo. Tipo da máquina; tipo da matéria-prima podendo ser fibrosa ou não; dimensão das aberturas da tela formadora e intensidade do vácuo aplicado na máquina de papel são os fatores que influenciam na composição da água branca (SPRINGER, 2000).

A composição da água branca influencia diretamente na qualidade do papel, sendo fundamental que as suas características se mantenham estáveis (ALEXANDERSSON,

2003). A água branca possui uma elevada concentração de fibras, finos de fibras e também carga mineral (SILVA, 2000).

A recuperação de água e fibras do processo de fabricação de papel, particularmente do sistema da máquina de papel, se configura em operação de importância econômica e ambiental. Fibras recuperadas significam aumento da eficiência das fábricas de papel, pois a mesma quantidade de papel é produzida com menor desperdício de fibras. Ao mesmo tempo o melhor aproveitamento das fibras se traduz em uso mais eficiente da matéria-prima vegetal. Menor necessidade de água fresca no sistema da máquina de papel corresponde à redução da demanda de tratamento de água no processo e melhor aproveitamento do recurso hídrico retirado da natureza. Menor quantidade de água em circulação no processo proporciona redução da quantidade de efluentes líquidos diminuindo a demanda sobre a estação de tratamento de efluentes (DOLNY, 2011).

Fibras recuperadas devem ser reincorporadas ao processo, onde for possível reincorporá-las de forma inteligente. Se forem fibras não branqueadas, devem entrar em um ponto da linha de fibras que permita a elas passar pelo branqueamento. Se forem fibras sujas, devem passar pela depuração novamente. Se forem fibras limpas, devem voltar ao ponto de origem. As estratégias para recuperação de fibras dividem-se em preventivas, evitando a saída de fibras para os efluentes; corretivas, eliminando as causas tradicionais de perdas de fibras e recuperadoras, instalando equipamentos de recuperação nas corrente líquidas onde as fibras estão sendo perdidas (FOELKEL, 2007).

Atualmente existem diversas tecnologias empregadas para o tratamento da água branca, o presente estudo em questão traz o processo de microfiltração e ultrafiltração por meio de membranas, como uma das alternativas para o tratamento de água branca resultante do processo da fabricação de papel.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do tratamento de água branca pela tecnologia de membranas de microfiltração e ultrafiltração.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de remoção dos contaminantes presentes na água branca da referida empresa;
- Avaliar e comparar a eficiência da tecnologia de microfiltração em relação à ultrafiltração.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PAPEL

O papel é um dos produtos mais consumidos no mundo e, há séculos, faz parte do cotidiano da humanidade. Como meio básico de educação, comunicação e informação para a maioria das pessoas, compõe livros, jornais, revistas, documentos e cartas e, assim, contribui para a transmissão do conhecimento. Serve, também, a um amplo espectro de usos comerciais e residenciais, a exemplo das caixas para transporte de mercadorias, das embalagens que protegem alimentos e centenas de outros produtos, das folhas para impressão por computadores a uma variedade de produtos para higiene e limpeza.

No rastro dos avanços tecnológicos, as aplicações se diversificam para tornar mais fácil, ágil e produtiva a vida dos consumidores e das empresas, governos e instituições. Para suprir essa necessidade, é primordial a produção e o consumo do papel dentro de padrões sustentáveis, um desafio para o qual a indústria está atenta, inova, investe e vem obtendo resultados positivos. É importante ressaltar que o papel produzido no Brasil tem origem nas florestas plantadas, um recurso renovável. Além disso, o papel é reciclável, ou seja, pode retornar ao ciclo produtivo após o consumo. Além dessas vantagens, a

indústria avança com melhorias contínuas para uma produção mais limpa e de menor impacto. O Brasil é um importante produtor mundial de papel, além de abastecer o mercado doméstico, exporta produtos principalmente para países da América Latina, União Europeia e América do Norte (BRACELPA s/d).

No Estado do Paraná o setor de papel e celulose constitui-se de 31 fábricas de papel, quatro fábricas de celulose e 16 fábricas de pasta de alto rendimento, representando 20,8 % da produção nacional de papel e 9,8% da produção de celulose (BRACELPA, 2013).

A matéria prima para produção de polpa e papel como citada acima é oriunda de reflorestamentos, sendo em sua totalidade as madeiras de espécies de pinus e eucalipto, sendo que a primeira é conhecida como madeira de fibra longa e a segunda como madeira de fibra curta.

Os principais constituintes químicos da madeira são: celulose, hemicelulose e lignina, que possuem alto peso molecular juntamente com os extrativos e compostos orgânicos que possuem baixo peso molecular (CARVALHO, 2005; ZUNINO, 2006).

Ainda de acordo com os mesmo autores, o principal constituinte da parede celular da fibra é a celulose, podendo ser definida como um polímero linear formado por um único tipo de unidade de açúcar, a β -d-glicose, sendo que ela possui as principais propriedades para a produção de papel.

As hemiceluloses, são cadeias poliméricas de glicose ramificadas e curtas, diferem da celulose por serem compostas por vários tipos de moléculas de açúcar, principalmente pentoses, variando em composição de acordo com o tipo de madeira, elas preenchem os espaços das paredes celulares das plantas e por serem compostos solúveis em água, normalmente são retiradas durante o processo de polpação (CARVALHO, 2005; ZUNINO, 2006).

A molécula de lignina consiste em um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano, tendo como principal função reforçar a estrutura da madeira, atuando como um cimento ligante entre as células. A polpação química e o processo de branqueamento removem a lignina sem agredir as fibras. Os extrativos variam de acordo com a espécie da árvore e o lugar onde esta se encontra. Constituindo entre 3-5% da parte mole da madeira, são compostos por hormônios vegetais, resinas e ácidos graxos sendo altamente tóxicos à vida aquática e, particularmente, são responsáveis pela toxicidade aguda de efluentes de papel e celulose (CARVALHO, 2005; ZUNINO, 2006).

Na Tabela 1 é apresentada a distribuição dos diferentes constituintes da madeira de árvores de fibras curtas e fibras longas.

Tabela 1 - Composição química dos diferentes constituintes da madeira de fibras curtas e fibras longas.

	Longa	Curta
Conteúdo de Celulose	42% +/- 2%	45% +/- 2%
Conteúdo de Lignina	28% +/- 3%	20% +/- 4%
Conteúdo de Extrativos	3% +/- 2%	5% +/- 3%
Comprimento de Fibra	2-6mm	0,6-1,5mm

Fonte: Adaptado de ZUNINO (2006)

De acordo com Ali e Sreekrishnan (2001) a fabricação de papel dá-se por cinco etapas básicas, onde em cada uma delas pode variar de acordo com a indústria e tipo de processo adotado.

A matéria prima para a produção de papel é a madeira beneficiada e transformada em celulose. Esta celulose chega à indústria em forma de placas, posteriormente é acrescentada água em equipamentos chamados *hidrapulper* para assim formar a massa.

Em decorrência do objetivo a ser utilizada a matéria final, essa massa pode passar por vários processos de transformação antes de seguir para a máquina de papel, pode passar por adição de cola, tingimento, entre outros. Ainda podem passar por processo de redução no tamanho das fibras para conferir maior uniformidade e resistência da folha.

A massa de celulose passa pela etapa seca e pela etapa úmida quando chega à máquina de papel, na primeira etapa é formada a folha de papel: em uma tela, as fibras da celulose são separadas, formando uma espécie de tecido de pequenos fios entrelaçados. Na segunda, essa folha passa por um sistema de cilindros a vapor altamente aquecidos, onde é conferida uma secagem complementar.

No final desta segunda etapa, o papel recebe alguns tratamentos para chegar aos padrões desejados, dependendo sempre do objetivo final do material. Um dos métodos mais utilizados é a calandragem, onde o material passa por um sistema de rolos, intensificando assim as características do produto final.

Finalmente, o papel é enrolado em bobinas e está pronto para ser utilizado em nas mais diversas aplicações.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA MÁQUINA DE PAPEL

Em geral os efluentes líquidos gerados pelo processo de fabricação de papel e celulose são:

- Sólidos suspensos incluindo fibras e sujeiras do processo de picagem;
- Colóides orgânicos dissolvidos, como hemicelulose e açúcares;
- Compostos cromóforos da lignina;
- Compostos clorados da seção de branqueamento;
- Compostos inorgânicos dissolvidos, ex. NaOH e Na₂SO₄.

Diariamente, as indústrias de papel e celulose (IPC) liberam mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluente, o que corresponde ao consumo doméstico de água de, aproximadamente, 200 milhões de pessoas (PERALTA-ZAMORA et al., 1996).

Em decorrência dos impactos que os efluentes industriais podem causar ao meio ambiente, há uma procura maior por parte das indústrias em atender a legislação que a cada dia está mais rigorosa. Faz-se necessário o tratamento adequado do efluente, para que seja melhorada sua qualidade. Deve-se também empregar o tratamento correto e mais eficiente, pois se este efluente estiver contaminado e não receber o tratamento correto pode vir a causar sérios impactos no corpo hídrico receptor, visto que os efluentes oriundos do processo de fabricação do papel são ricos em substâncias recalcitrantes (não biodegradáveis) e matéria orgânica. O ideal, é que todas as indústrias contemplem nível terciário de tratamento dos efluentes gerados.

As etapas que compõe o tratamento de efluentes oriundos de indústria de papel, de modo sucinto, compreendem usualmente:

- Pré-tratamento: remoção dos sólidos grosseiros, ajuste do pH e temperatura do efluente para posterior tratamento biológico;
- Tratamento primário: os sólidos suspensos que restaram da etapa anterior são removidos quase em sua totalidade nessa etapa, por meio de um decantador primário, o efluente restante passa pelo tratamento secundário;
- Tratamento secundário: consiste no tratamento biológico propriamente dito, nesta etapa acontece a redução da DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio), posteriormente a matéria orgânica é processada pela atividade biológica e o lodo gerado

nessa etapa passa por processo de sedimentação em um decantador secundário;

- Tratamento terciário: nesta etapa há várias tecnologias que podem ser aplicadas, dentre elas, o processo de separação por membranas semipermeáveis, as quais têm o objetivo de reduzir os sólidos em suspensão, carga orgânica residual, micropoluentes, cor, sais minerais, metais tóxicos, turbidez, nutrientes, entre outros.

A polpação é o processo inicial onde ocorrem as primeiras reações com os componentes da madeira. Nesse processo, as ligações da estrutura da madeira são rompidas, suas fibras separadas dando origem à polpa. Pode ser realizada por um processo mecânico, químico, térmico ou por uma combinação desses. Atualmente o processo mais utilizado é o Kraft, um processo químico fortemente alcalino. Nele, a madeira é cozida em um reator com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Durante a polpação, a deslignificação provoca também a degradação dos carboidratos existentes na madeira. Desta maneira, para que a degradação excessiva da celulose seja evitada, o processo deve ser interrompido onde ainda exista lignina residual nas fibras a qual será removida posteriormente no processo de branqueamento (GULLICHSEN e FOGELHOLM, 2000).

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (1988) a polpa gerada no processo de deslignificação é posteriormente encaminhada ao processo de pré-branqueamento realizado com a aplicação de oxigênio. Nessa etapa, a quantidade de lignina residual presente na polpa é reduzida, diminuindo assim a quantidade de produtos químicos utilizados no processo de branqueamento.

Parte deste problema tem sido resolvido por inovações tecnológicas introduzidas pelas indústrias de papel e celulose nos procedimentos de branqueamento da polpa, sendo a principal delas a substituição total ou parcial do cloro elementar, originando os processos denominados “Total Chlorine Free (TCF)” e “Elementary Chlorine Free (ECF)”. Mesmo com a utilização destes processos não se eliminou totalmente o impacto ambiental; no primeiro caso, pela necessidade de se adicionar grandes quantidades de quelantes (como o EDTA), que geram um novo problema de contaminação ambiental e, no segundo, pela persistência de alguns compostos organoclorados, de altos e baixos pesos moleculares, que podem estar associados à toxicidade crônica e aguda da biota aquática (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Na máquina de papel, durante o processo de prensagem e secagem da folha, é produzido o efluente denominado “água branca”, rico em fibras celulósicas, cetona, resíduos de cola, agentes branqueadores, corantes, amido e principalmente matéria orgânica. A água branca contribui com cerca de 700 a 1400 mg. L⁻¹ de DBO e de 1900 a 3200 mg.L⁻¹ de DQO (LACORTE et al., 2003).

O efluente final é a somatória de todas as etapas presentes para a fabricação do papel. A denominação de água branca deve-se ao fato da coloração que este efluente apresenta devido aos sólidos em suspensão e outros componentes, tais como: cola, amido, carbonato de cálcio, corantes, entre outros.

Os poluentes presentes em indústrias de papel e celulose estão apresentados na Figura 1.

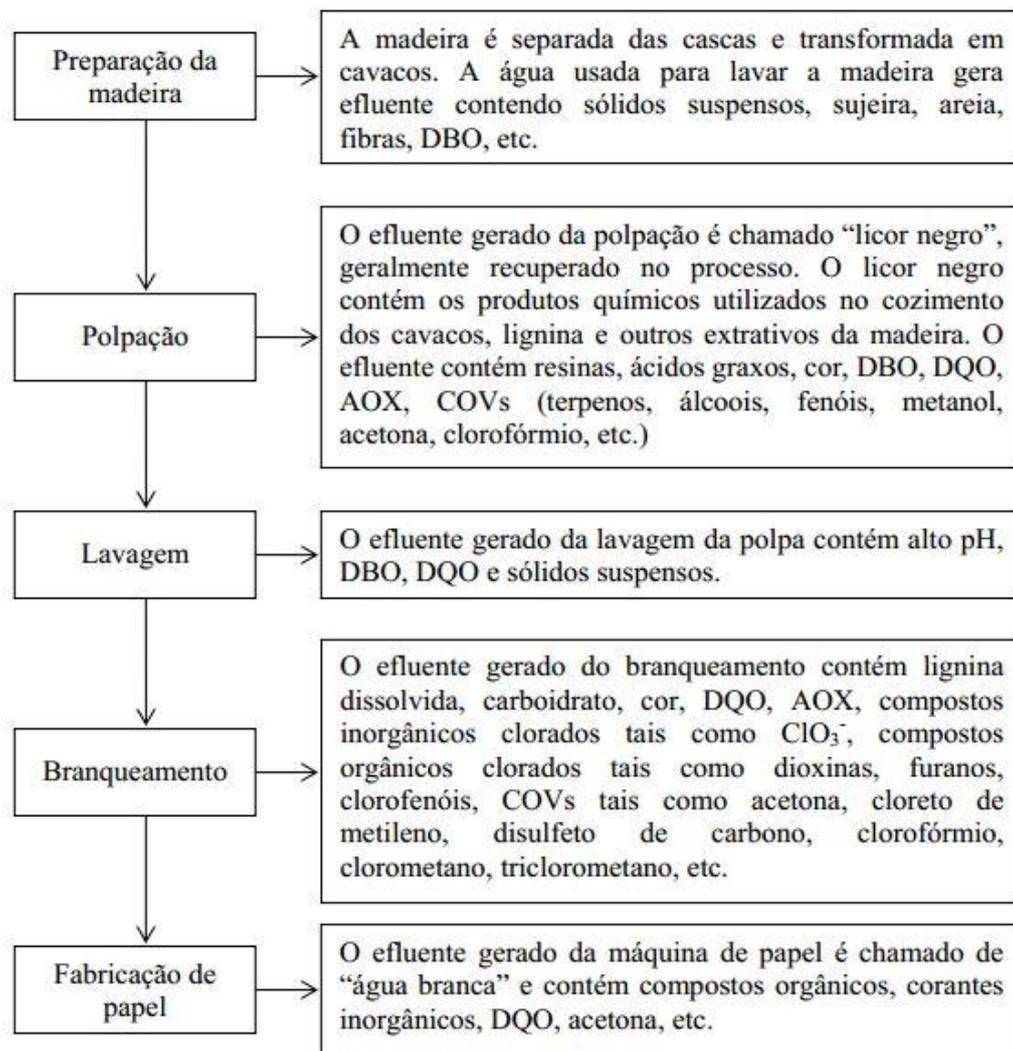


Figura 1- Poluente dos vários estágios do processo de fabricação de papel, adaptado de Pokhrel e Viraraghavan, 2004.

A água branca da máquina de papel pode ser avaliada por meio das seguintes características: turbidez; sólidos suspensos totais; DBO; DQO; cor aparente; temperatura; fibras; cargas minerais e resíduos como, por exemplo: cola, agentes branqueadores, amidos, graxa, óleo. Os produtos que se encontram dissolvidos ou suspensos na água branca são: sólidos sedimentáveis; sólidos flotáveis e matéria biodegradável (DOLNY, 2011).

3.3. SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES USUALMENTE UTILIZADOS EM INDÚSTRIAS DE PAPEL

Segundo Thompson *et al.* (2001), grande parte das plantas de tratamento de efluentes líquidos encontradas nas indústrias de papel e celulose é composta de um tratamento primário (sedimentação ou flotação) seguido por um tratamento secundário, geralmente processos biológicos (aeróbio ou anaeróbio). Os processos terciários são necessários quando os métodos descritos anteriormente não foram capazes de eliminar todos os contaminantes presentes, para atender a legislação ambiental ou para atividades de reuso.

No tratamento primário é realizado a clarificação primária e pode ser necessária para a remoção de sólidos suspensos presentes no efluente de papel e celulose através dos processos de sedimentação ou flotação. A sedimentação é a opção preferida das indústrias de papel do Reino Unido, e alcançam um percentual elevado de redução de sólidos suspensos, mais de 80% (THOMPSON *et al.* 2001).

A flotação pode ser descrita como um sistema onde é possível separar partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida a partir da introdução de pequenas bolhas de gás, normalmente o ar (flotação por ar dissolvido). Essas bolhas aderem à superfície das partículas, aumentando o seu empuxo, assim favorece o movimento ascendente dessas partículas em direção à superfície da fase líquida, podendo então ser coletadas em uma operação de raspagem superficial (REALI, 1991).

Entende-se por tratamento secundário todos os processos biológicos de tratamento de efluentes sendo eles de natureza aeróbia quanto os de natureza anaeróbia visando, essencialmente, converter a matéria orgânica presente nos efluentes em materiais inorgânicos e material biológico sedimentável, proporcionando a remoção destes poluentes posteriormente em tanques de sedimentação.

Como a legislação ambiental está cada vez mais severa, impondo frequentemente mais restrições e padrões quanto ao tratamento dos efluentes para posterior reuso ou descarte, o tratamento terciário vem sendo comumente mais utilizado. Este tratamento é utilizado para remover compostos tóxicos e não-biodegradáveis ou ainda, complementar a remoção de poluentes remanescentes provenientes do tratamento secundário. Dentre os tratamentos utilizados estão às membranas de micro, ultra e nanofiltração, processos oxidativos avançados, adsorção, coagulação e floculação, entre outros.

3.4. TECNOLOGIA DE PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A tecnologia de separação por membranas é recente, pois os primeiros experimentos são datados no século XIX (MULDER, 1991). Porém, a aplicação desta tecnologia em escala comercial teve início nos anos 70, tornando-se uma alternativa importante (OLIVEIRA, 2003).

As membranas em si, podem ser definidas como barreiras seletivas que atuam no transporte de matéria e energia entre duas fases, são utilizadas em processos de separação visando obter o fracionamento dos componentes de uma mistura, em função de suas diferentes taxas de permeação (MULDER, 1991). As membranas são sistemas de separação de materiais, com isto, não ocorre transformação química ou biológica dos componentes durante a filtração. A força motriz que impulsiona a filtração em membranas são a pressão, sucção (pressão negativa) ou o potencial elétrico (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Em sistemas de membranas a corrente de alimentação é dividida em duas partes: parte da alimentação é seletivamente retida, chamada de concentrado e a outra que atravessa a membrana composta por espécies capazes de permear pela membrana é chamada de permeado (WANKAT, 2006).

De acordo com Silva (1999) as membranas poder ser divididas de acordo com suas propriedades físicas e químicas. De acordo com essas características a membrana terá classificação própria, conforme mostra a Figura 2 abaixo:

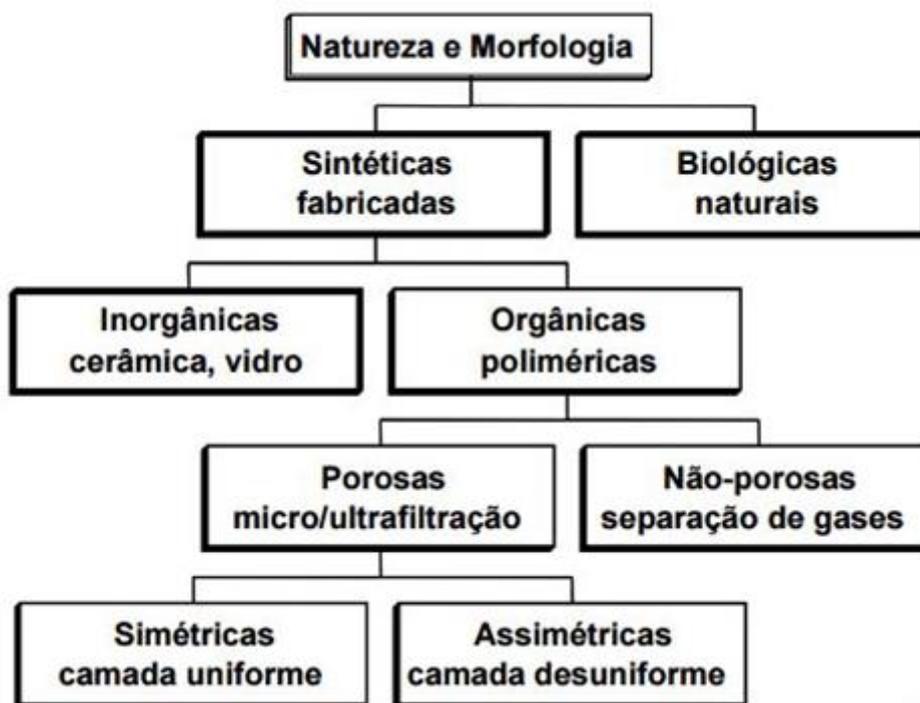


Figura 2 - Classificação das membranas
 Fonte: Silva, 1999.

As técnicas de microfiltração e ultrafiltração são empregadas para separação de sólidos em suspensão. Estes processos utilizam membranas que são de natureza microporosa e consistem de uma matriz sólida com poros definidos, retendo partículas de tamanho que varia de 10 a 1 μ m para microfiltração e 0,1 a 0,01 μ m para ultrafiltração. A microfiltração (MF), em combinação com ultrafiltração (UF), pode resolver problemas de separação que envolve material em partículas e macromoléculas. As maiores vantagens destas filtrações são de que elas estão bem adaptados para materiais com uma temperatura sensível não sendo quimicamente alteradas como em procedimentos competitivos. Filtrações de membrana oferecem simplicidade relativa de operação e baixos custos em comparação com a concorrência, tais como separação por centrifugação, filtração sob vácuo e secagem por pulverização. As áreas de mercado para ultrafiltração está na indústria de alimentos e laticínios, biotecnologia, purificação de água e tratamento de efluentes. A última delas é um mercado em desenvolvimento para separações por membranas como um todo. O maior mercado para as separações de membrana é realizado por microfiltração e é usado para a clarificação e filtração estéril em uma ampla gama de

indústrias, incluindo alimentícias e bioquímicas, oferecendo assim recursos de filtração absolutos (HANDBOOK OF INDUSTRIAL MEMBRANES, 1998).

Na Tabela 2, pode-se observar a classificação dos diferentes tipos de membranas conforme o tamanho médio dos poros, os quais definem a retenção das partículas e suas aplicações:

Tabela 2 - Classificação dos diferentes tipos de membranas:

Processo	Força Motriz	Mecanismo de Transporte	Material Retido	Aplicações
Microfiltração	Gradiente de pressão 0,1-1 bar	Exclusão	Material em suspensão 0,1-10 μm	-Clarificação de vinhos, sucos e cerveja. -Esterilização bacteriana - Concentração de células
Ultrafiltração	Gradiente de pressão 0,5-5 bar	Exclusão	Colóides, macromoléculas $\text{PM}>5000$	-Fracionamento e concentração de proteínas - Recuperação de pigmentos - Recuperação de óleos
Nanofiltração	Gradiente de pressão 1,5-40 bar	Exclusão/Difusão	Moléculas de peso molecular médio $500<\text{PM}<2000$	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes
Diálise	Gradiente de Concentração	Difusão	Moléculas de $\text{PM} > 5000$	- Hemodiálise-Rim artificial - Separação de sais
Eletrodialise	Gradiente de potencial elétrico	Migração em um campo elétrico	Macromoléculas e compostos iônicos	-Concentração de Soluções salinas
Permeação de gases	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade/difusão	Gases menos permeáveis	- Recuperação de H_2 -Separação $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ - Fracionamento do ar

Fonte: Habert *et al.* (2006)

Com base nessas informações, o tipo de membrana a ser escolhido e utilizado depende do tamanho e das características das partículas a serem retidas que se encontram presentes na solução.

Segundo Oliveira (2003) durante o processo de separação por membranas é comum observar a queda do fluxo inicial ao longo do tempo, mostrando assim um comportamento exponencial que tende a estabilizar ou estacionar conforme apresentado na Figura 3:

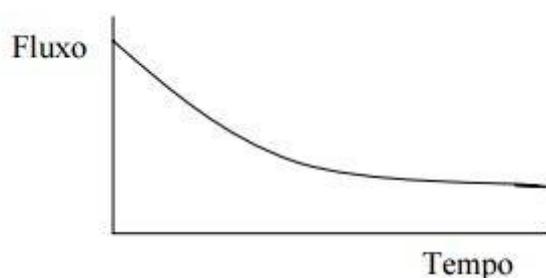


Figura 3 - Comportamento do fluxo em função do tempo decorrido durante a filtração
Fonte: Oliveira, 2003.

Segundo Silva (1999) a incrustação (*fouling*) é a principal limitação do processo de separação por membranas, levando a um declínio do fluxo, o qual tem uma influência negativa significativa sobre a economia do processo. A fim de minimizar os efeitos adversos da incrustação muitas abordagens têm sido prosseguidas, tais como modificação na areada membrana, melhoria da hidrodinâmica do sistema, e utilização de métodos de limpeza eficazes. Dentro do processo de produção de celulose e papel existem muitas substâncias com um alto potencial de incrustação, como fibras de celulose, alta concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, substâncias hidrofóbicas e tintas.

De acordo com Oliveira (2003) existem técnicas e configurações que minimizam o entupimento das membranas. A retrolavagem é um processo utilizado para minimizar o entupimento das membranas durante a filtração fazendo com que haja mudança na direção do fluxo de permeado em relação à parede da membrana, durante um pequeno período de tempo, onde parte do material aderido à superfície das membranas pode ser removido, resultando em um aumento do fluxo e reduzindo o entupimento. Também pode ocorrer o entupimento interno, causado principalmente pela adsorção de partículas no

interior dos poros das membranas, o que acarreta na redução da vida útil das mesmas. A remoção efetiva das partículas só será possível através da limpeza química, realizada após a utilização das membranas. Existem configurações diferenciadas para montagem dos sistemas de filtração, com o objetivo de minimizar este problema, sendo elas:

- Placas e quadros - uma membrana achatada é colocada sobre pratos espaçados por suportes. A limpeza é feita através de um sistema de paletas que gira sobre a membrana, provocando uma força de cisalhamento intensa. A operação é feita em baixas pressões.

- Membranas espirais - membranas achatadas são intercaladas com espaçadores, contendo material de suporte, e enroladas para formar um tubo. Este tipo de módulo pode operar sob altas pressões e é usado normalmente para amostras contendo baixos níveis de sólidos suspensos;

- Membranas tubulares - membranas em forma de tubos através dos quais a amostra é introduzida. O permeado é coletado em um compartimento que envolve o exterior do tubo. O fluxo da amostra, no interior das membranas, minimiza a deposição de material ao longo da superfície. Este sistema é utilizado quando a amostra é viscosa ou possui grande quantidade de sólidos suspensos;

- Membranas tipo fibras ocas - a membrana consiste de fibras ocas acopladas em um compartimento que opera em pressões baixas e moderadas. Uma turbulência externa é provocada para amenizar os efeitos do entupimento e por ser o tipo de membrana utilizada nesta pesquisa será mais detalhada.

As membranas de fibras ocas são amplamente utilizadas nos processos de diálises (hemodiálises), osmose inversa e permeação de gases e em escala industrial são aplicadas em módulos de microfiltração e ultrafiltração. O diâmetro interno das fibras pode variar de 25 μm a 2 mm e o número e a posição das fibras ocas por módulo irão variar de acordo

com o fabricante (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Na Figura 4 pode-se observar a estrutura porosa das fibras ocas de microfiltração em escala microscópica:

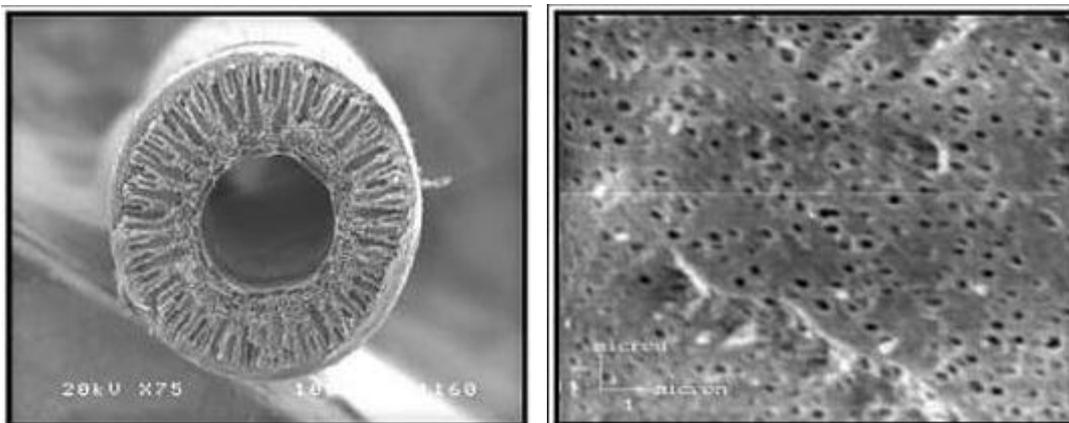


Figura 4 - Detalhe microscópico da estrutura porosa das fibras ocas de microfiltração. Fonte: PAM Membranas, 2014

Geralmente as membranas de fibra oca são compostas por uma estrutura microporosa que possui uma densa camada de seletividade na superfície ou no interior da membrana (BAKER, 2004). Elas também suportam a retrolavagem no sistema, possuem baixo custo, promovem pouca turbulência e são ótimas para operação em fluxo tangencial à membrana (JUDD, 2006; CHEREMISINOFF, 2002).

As membranas são dispostas em feixes, os quais são abrigados em um módulo de filtração que servem de suporte e contribuindo assim, para a gestão do fluído. Fane (2006) relata que os módulos de membrana de fibra oca são recipientes pressurizados, tendo como vantagens: o baixo consumo de energia e o alto empacotamento de fibras no módulo. Porém, como desvantagem podem necessitar de pré-tratamento do líquido a ser filtrado.

Vidal (2006) relata que em membranas filtrantes, além da retenção física dos solutos existentes na fração líquida, ocorrem mecanismos de adsorção na superfície e no interior dos poros da membrana, assim como na camada de torta que se acumula na superfície da membrana que pode ser considerada uma membrana secundária na remoção dos contaminantes presentes na alimentação do sistema.

Segundo Metcalf & Eddy (2003) o módulo de membrana é uma unidade completa, que contém: a estrutura de suporte de pressão para as membranas, a entrada da

alimentação, as saídas do permeado e concentrado, e uma estrutura externa de suporte. É constituído por um feixe de centenas a milhares de fibras inseridas dentro de um recipiente com pressão (tubo). O fluxo de alimentação na membrana pode ocorrer do meio interno para o externo ou do meio externo para o meio interno das fibras.

3.4.1. Microfiltração

Os procedimentos de microfiltração em conjunto com a ultrafiltração podem resolver quase todos os problemas envolvendo material particulado e macromoléculas. As maiores vantagens das técnicas de filtração é que elas são bem adaptadas a materiais com temperaturas sensíveis e não são quimicamente alteradas como em procedimentos competitivos como precipitação e destilação. As membranas filtrantes oferecem relativa simplicidade de operação e baixos custos em comparação aos procedimentos competitivos como separação centrífuga, filtração a vácuo, etc. (SCOTT,1996).

O mesmo autor relata que os filtros para membranas de microfiltração são produzidas de um fino filme de polímeros com tamanho de poros 'uniformes' e uma alta densidade de poros de aproximadamente 80%. A microfiltração é extensamente aplicada no modo de operação dead-end (Figura 5), onde o fluxo ocorre perpendicular à superfície da membrana e o retido (filtrado) acumula partículas na superfície formando uma camada de sólidos retidos, formando assim o que é denominado de torta. A espessura da torta aumenta com o tempo e o declínio da taxa de permeação é devido ao aumento do acúmulo da torta.

Este efeito do acúmulo da torta na superfície da membrana pode ser reduzido com o uso do modo de operação cross-flow, ou fluxo tangencial. Este permeado é então coletado como uma segunda fase do produto. Como resultado da permeação a alimentação é gradualmente reduzida em concentração da espécie do permeado ao longo da membrana. O retido ou concentrado é a solução que fica sobre a membrana, igualmente pode ser uma corrente de produto a qual poderá voltar a ser filtrada. A velocidade no crossflow é de vários metros por segundo e pode ser usado para minimizar o acúmulo de material particulado. O declínio que ocorre na taxa de fluxo, pode ser atribuído ao *fouling* (incrustação) onde ocorre a acumulação de material particulado na superfície da membrana. Sendo assim, estas membranas requerem limpeza e esterilização (SCOTT, 1996).

Segundo Coppen (2004) as membranas de microfiltração realizam a filtração considerando o tamanho das partículas e geralmente possuem poros com tamanhos entre 0,1 e 10 μm , onde são removidos por exemplo: sílica na forma coloidal, óleos, vírus e bactérias. A microfiltração baseia-se em um processo mecânico de filtração dinâmica realizado por membranas que proporcionam a separação de forma seletiva, a purificação e a concentração de substâncias orgânicas de alto peso molecular. Uma vantagem a ser ressaltada, é a baixa pressão necessária para promover a seletividade na ordem de 0,2 a 0,5 bar, resultando assim em um baixo consumo de energia para alimentação do sistema.

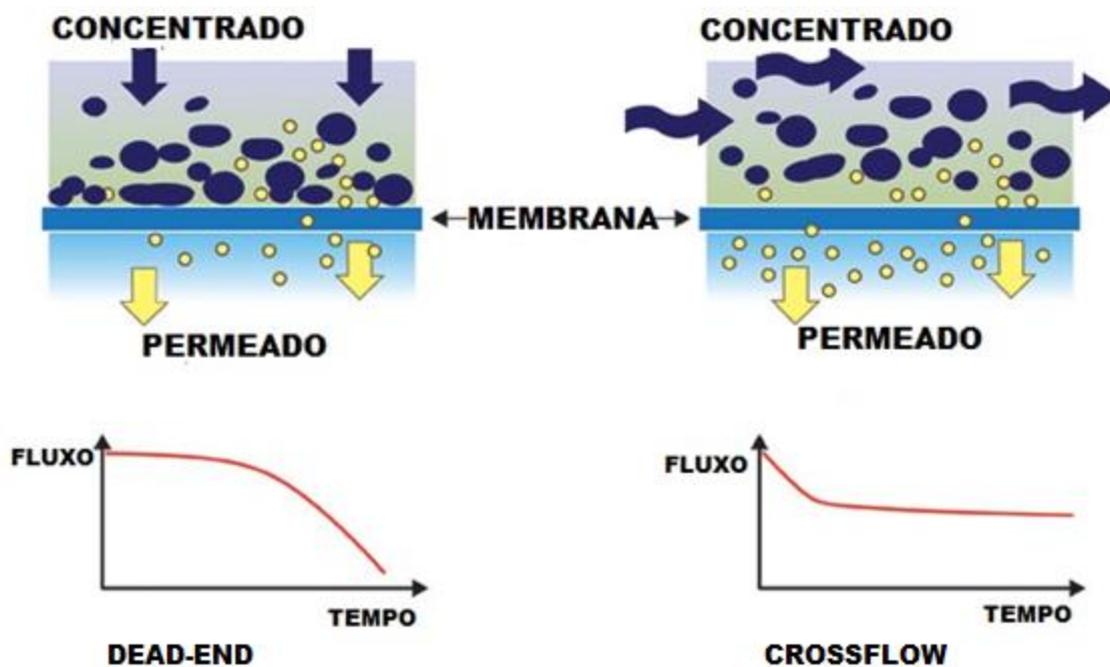


Figura 5 - Demonstração da alimentação da membrana tipo dead-end e crossflow.
 Fonte: Adaptado de Highland Fluid Technology (s/d).

Conforme Vidal (2006) os principais mecanismos de deposição das partículas na superfície das membranas são:

- Estreitamento dos poros: ocorre adsorção das moléculas de soluto da membrana no interior de seus poros devido às interações físico-químicas com o material da membrana.
- Obstrução do poro: quando as partículas presentes na solução se alojam ao longo de toda área do poro.

- Formação da torta: ocorre com depósito do material em suspensão sobre a superfície da membrana.

Estudos realizados com microfiltração em escala piloto têm sido capazes de produzir permeado com boa remoção de contaminantes particulados incluindo bactérias e coliformes (CHEREMISINOFF, 2002).

Vidal e Campos (2009) realizaram estudos e avaliaram a microfiltração tangencial tratando esgoto sanitário e encontraram resultados satisfatórios no que se refere à SST (ausente), demanda química de oxigênio (DQO) ($< 20\text{mg/L}$), turbidez ($< 1,69\text{ uT}$) e fósforo ($< 2,2\text{ mgP/L}$).

Habert *et. al* (2006) relata que os maiores mercados da MF são: esterilização de líquidos e gases; aplicações na medicina; aplicações na biotecnologia e na purificação de fluídos, sendo que nesse último caso inclui tratamento de água industrial como indústria de papel e celulose.

Neves (2014) utilizou microfiltração e ultrafiltração como pós tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose, ela realizou ensaios de filtração em escala de laboratório em equipamento piloto de micro e ultrafiltração. Visando otimizar os tratamentos empregados, a primeira etapa da sua pesquisa foi destinada à determinação das condições operacionais ideais de velocidade de escoamento, pressão de operação e intervalo de retrolavagem para cada membrana testada. Posteriormente, ela avaliou o desempenho das membranas de micro e ultrafiltração no que se refere às eficiências de remoção de cor, DQO, turbidez, ABS_{254} , lignina/tanino e sólidos totais, bem como em relação ao fluxo de permeado obtido.

3.4.2. Ultrafiltração

A ultrafiltração tem a capacidade de separar colóides, material particulado, microrganismos e, diferente da microfiltração, moléculas dissolvidas de alto peso molecular (OLIVEIRA, 2010).

Mulder (1996) classifica a ultrafiltração como um processo situado entre as tecnologias de microfiltração e a nanofiltração, levando em conta o tamanho médio dos poros. As membranas de ultrafiltração possuem superfície filtrante mais densa do que a observada na microfiltração e apresentam maior resistência hidrodinâmica.

O tamanho dos poros que estão na camada superior da membrana estão em uma escala de 0,05 μm a 1nm. Sendo assim, a ultrafiltração é um processo que separa partículas extremamente pequenas e moléculas dissolvidas presentes no fluido (SCOTT, 1996).

Membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial que variam de 5 a 50%. As membranas de ultrafiltração são muito menos porosas. Apresentam porosidade superficial na faixa de 0,1 a 1% (HABERT, 2003).

Segundo Mierzwa (2002), na ultrafiltração também é gerada duas correntes distintas, da mesma maneira que ocorre na microfiltração, porém pode-se observar que na ultrafiltração o permeado terá uma melhor qualidade. Muitas das vantagens e desvantagens apresentadas para o processo de microfiltração também são válidas para o processo de ultrafiltração.

Na Figura 6 pode-se observar espécies retidas nos diferentes processos com membranas, bem como suas dimensões características.

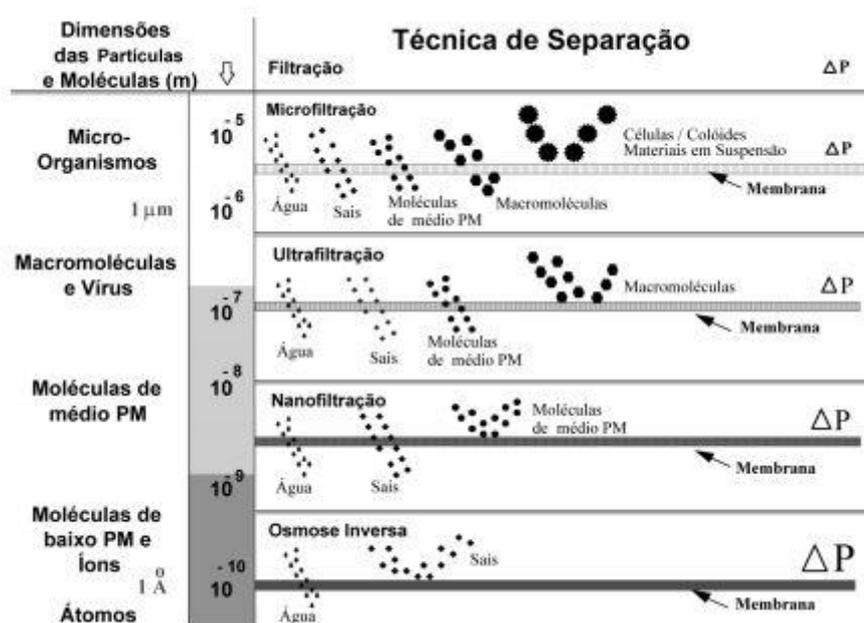


Figura 6 - Principais características dos processos que utilizam diferença de pressão como força motriz. Fonte: HABERT, 2003.

Na ultrafiltração existe predominância de fenômenos físicos de filtração onde fenômenos químicos também são envolvidos e permite a dissolução de sais que permeiam a membrana, enquanto rejeita as substâncias de alto peso molecular seletivamente. Em alguns casos, a ultrafiltração com poros de tamanho menor tem sido utilizada também para a remoção de compostos de alto peso molecular como colóides, proteínas e carboidratos (METCALF & EDDY, 2003).

As membranas de ultrafiltração, geralmente são empregadas na purificação e fracionamento de macromoléculas ou material coloidal do solvente e podem reter substâncias como bactérias, gorduras, proteínas e lactose. O solvente e os sais transpassam a membrana enquanto que as moléculas de alto peso molecular são retidas (SCOTT, 1993; MIERZWA; HESPANHOL, 2005; BAKER, 2004).

Como as membranas de microfiltração a ultrafiltração podem ser utilizadas em diversos processos industriais, como na indústria alimentícia, na clarificação de sucos e vinhos, em indústrias têxteis, tratamento de efluentes industriais, de polpa e papel, indústria farmacêutica, etc.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho foram efetuados ensaios em unidade de bancada de membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF). O desempenho do sistema de membranas filtrantes foi avaliado como base na eficiência de remoção dos seguintes parâmetros: condutividade, cor aparente, DQO, pH, sólidos suspensos totais, sólidos sedimentáveis e turbidez presente nas amostras de água branca.

4.1. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRANCA

A água branca foi coletada na canaleta de saída de água da máquina de papel II de uma empresa de fabricação de papel de uma cidade do interior do Paraná, que por motivo de sigilo não será nominada. A referida empresa produz papéis por processo termoquímico-mecânico. O fluxograma simplificado do processo encontra-se na figura 7.

A máquina de papel já possui sistema de recuperação de fibras mais antigo, denominado de filtros de discos, todavia ainda há grandes perdas de fibras no processo as quais acabam sendo encaminhadas para Estação de Tratamento de Efluentes.

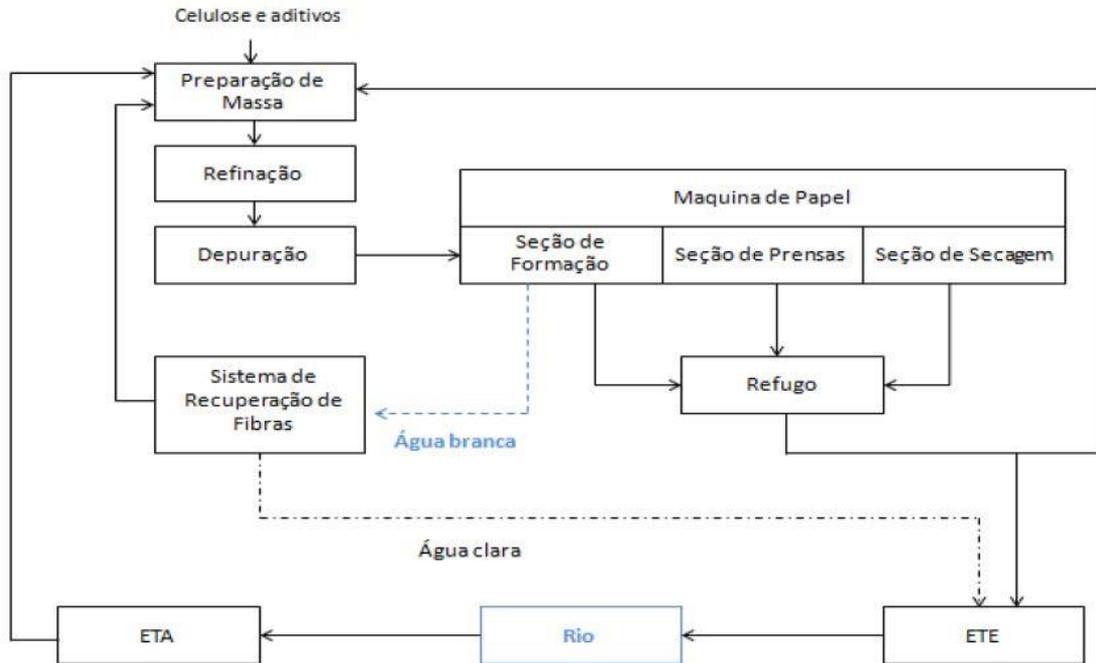


Figura 7 - Diagrama simplificado do local de coleta da água branca
Fonte: MANAGÓ (2015).

A coleta da água branca para o tratamento no sistema de microfiltração e ultrafiltração foi realizada através de amostragem, quando a máquina de papel estava em pleno funcionamento. As amostras foram acondicionadas em galões de polietileno conforme a NBR 9898 e transportados para o Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água da Universidade Estadual do Centro-Oeste em Irati – PR para posterior caracterização e realização dos ensaios na unidade piloto de MF e UF.

O fluxo crítico pode ser definido como o maior valor de fluxo permeado onde não se observa diminuição significativa do fluxo de permeado com o tempo e foi definido a partir da Equação 1:

$$J_{perm} = \frac{Q_{perm}}{A} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

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

Q_{perm} = vazão de permeado ($L \cdot h^{-1}$);

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

O fluxo de permeado é comumente expresso em $L.m^{-2}.h^{-1}$. De acordo com Bassetti (2002) é desejável expressá-lo desta forma, pois permite-se que a permeabilidade de uma membrana específica seja comparada à permeabilidade de outras membranas, com áreas distintas.

4.2. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para caracterização das amostras do efluente bruto e do permeado as análises físico-químicas foram realizadas de acordo com as recomendações descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19^o edition* (APHA, 2005).

4.2.1. Determinação de condutividade elétrica

É a propriedade expressa pela quantidade de eletricidade transferida através de uma área unitária, num gradiente de potencial definido, num intervalo de tempo definido. A condutividade elétrica de uma solução é um fenômeno acumulativo, sendo resultado da somatória das condutividades dos diferentes íons presentes.

Foi utilizado para esta análise o condutivímetro da marca Tecnoptom CA-150. A medição é realizada após a calibração do aparelho, a célula foi lavada com água destilada e enxuta, após a célula e o sensor foram imersos na solução, esperando então a estabilização da leitura, a qual é apresentada de forma digital no painel de leitura do condutivímetro.

4.2.2. Determinação de cor aparente

A cor aparente foi determinada através do método Espectrofotométrico, a amostra foi colocada em uma cubeta após a calibração do espectrofotometro e a leitura foi realizada diretamente no painel de leitura do aparelho.

4.2.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foi adicionado 1,5 mL da solução de digestão (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio) ao tubo de DQO, com o auxílio do dispensador, em seguida 3,5 mL da solução

de ácido sulfúrico + sulfato de prata, ao tubo de DQO, também com o auxílio do dispensador em seguida foi adicionado 2,0 mL da amostra pura ao tubo de DQO, com o auxílio da micropipeta de volume fixo, quando a DQO esperada para a mesma for menor que 800 mg/L, senão promover a diluição necessária, posteriormente foi preparado o branco, adicionando 2,0 mL de água destilada ao tubo de DQO. Cada tubo de DQO foi perfeitamente fechado e bem agitado para completa homogeneização do seu conteúdo, como foi realizado a digestão da amostra logo em seguida, não foi necessário guardá-las longe da luminosidade.

Para digestão das amostras procedeu-se desta maneira: Foi ligado previamente o digestor para que a temperatura desejada (150 °C) seja atingida. Atingida a temperatura de 150 °C, foi introduzido os tubos de DQO no digestor e ajustado o timer para operar por duas horas (120 minutos). Findo o período de digestão, foi retirado o timer da tomada, esperado alguns minutos para que os tubos resfriassem e em seguida guardo os mesmos em local protegido da luz até a leitura no espectrofotômetro.

Leitura no espectrofotômetro: Foi ligado o espectrofotômetro e verificado as instruções para o seu uso, sendo anotado a curva analítica da DQO para leitura no espectrofotômetro, procedeu-se a leitura, em absorbância, com comprimento de onda de 620 nm, para todos os tubos sendo zerado o equipamento com a amostra de água destilada digerida . Não foi necessário realizar cálculos de DQO pois o equipamento já mostra o resultado no seu leitor.

4.2.4. Determinação de pH

Primeiramente foi realizada a limpeza dos eletrodos com água destilada, posteriormente deu-se a calibração do equipamento com as soluções tampão, com a solução de pH 7 e depois com a de pH 4 respectivamente, sempre lavando os eletrodos com água destilada depois de utilizar cada solução.

Após a calibração do equipamento foi realizada a medição do pH de cada amostra, lembrando que depois de cada leitura foram limpos os eletrodos.

4.2.5. Determinação da concentração de sólidos suspensos totais

Primeiramente colocou-se o cadinho com a membrana (papel filtro de fibra de vidro) na mufla a 550-600°C por meia hora para que toda a umidade da cápsula fosse retirada.

Logo após, transferiu-se a membrana para o conjunto funil/kitassato/bomba de vácuo, e iniciada a filtração, foi necessário lavar o filtro constantemente com água destilada para possibilitar uma filtração mais eficiente e sem muita perda do sólido contido na amostra.

Em seguida, o filtro foi retirado do funil e levado à estufa por 1 hora para que a umidade proveniente do procedimento anterior não interferisse posteriormente na pesagem (contendo apenas amostra seca).

4.2.6. Determinação da concentração de sólidos sedimentáveis

O valor dos sólidos sedimentáveis foi realizado para a amostra bruta do efluente, para verificar a quantidade de material em suspensão que sedimenta por ação da gravidade utilizando o Cone Imhoff por um período de uma hora.

4.2.7. Determinação de turbidez

A medida de turbidez indica a presença de material coloidal e em suspensão na amostra analisada. Procedimento: encheu-se uma cubeta até a linha de indicação (cerca de 15 ml), fechando-a em seguida. Foi realizada a limpeza da cubeta com um papel toalha, para eliminar as manchas de água e as impressões digitais. A cubeta foi inserida no compartimento, de forma que o losango de orientação ficou alinhado com a marca indicadora saliente à frente do compartimento, O display indicou em unidade NTU a medida de turbidez, a medida foi anotada posteriormente a lâmpada de indicação se desligar.

4.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE MF e UF: UNIDADE PILOTO DE MEMBRANAS

As amostras de água branca foram submetidas ao tratamento na unidade piloto de membranas de MF e UF (Figura 8) que opera com uma bomba do tipo diafragma, atingindo pressões de até 4 bar. A água branca era armazenada no tanque de alimentação (10L) e era bombeada para unidade de membrana.

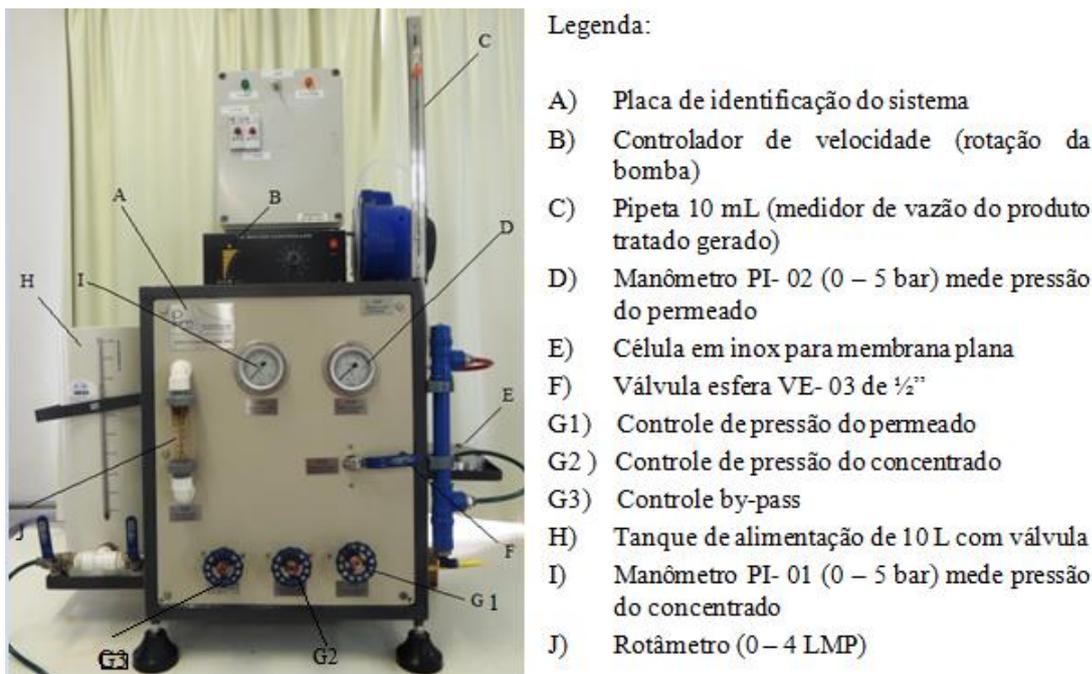


Figura 8 - Unidade piloto de bancada adquirida da PAM Membranas Seletivas Ltda.
Fonte: Neves, 2014.

A pressão interna das membranas foi realizada pela bomba descrita acima, a qual produz um vácuo interno nas fibras e um fluxo do líquido do exterior para o interior das membranas.

Durante o ensaio houve a recirculação total do permeado (10 litros), para o tanque de alimentação, com exceção na hora que se fez necessária realizar a coleta de amostras para posterior análises físico-químicas.

4.4. CARACTERÍSTICAS DAS MEMBRANAS DE MF E UF

O módulo de membranas é constituído de policloreto de vinila (PVC) e opera com pressão positiva ao lado da alimentação, gerando as correntes de concentrado e permeado.

Deve ser instalado e operado preferencialmente na vertical, com alimentação pela parte de baixo para retirada de ar.

As membranas utilizadas são de geometria cilíndrica, do tipo fibras ocas fixadas no módulo de PVC. Conforme a Figura 9, pode-se observar como era realizada a ligação entre o equipamento e o módulo de filtração. A alimentação do módulo com a água branca ocorreu pela mangueira de cor verde, o efluente filtrado denominado de permeado passou pela mangueira amarela fixada na extremidade do módulo e o concentrado retornava ao tanque de alimentação pela mangueira de cor vermelha.

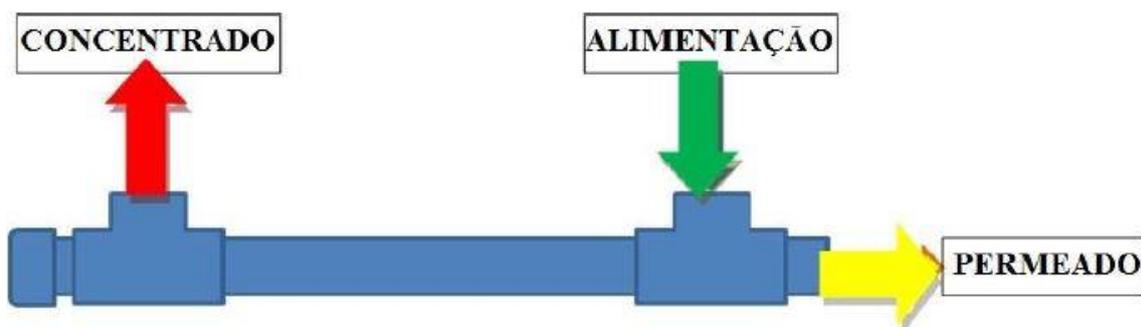


Figura 9 - Módulo de membranas de MF e UF.
Fonte: PAM Membranas, 2014.

As características dos módulos de MF e UF utilizados nesta pesquisa podem ser observados conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Características das membranas de MF e UF utilizadas durante a pesquisa:

Propriedades	Microfiltração	Ultrafiltração
Material das membranas	Poli (éter imida)	Poli (éter sulfona)
Comprimento da fibra (cm)	26	26
Diâmetro da fibra (mm)	25	25
Tamanho médio dos poros	0,4 μm	50 kda
Área de filtração (m²)	0,09	0,09

4.5. LIMPEZA QUÍMICA E CONSERVAÇÃO DAS MEMBRANAS

Após a utilização das membranas faz-se necessário realizar a limpeza química das membranas, com o intuito de remover os sólidos que permaneceram incrustados e também para manter o fluxo de forma semelhante ao inicial de uma membrana nova.

Foi realizada a limpeza oxidante com hipoclorito de sódio na proporção de 1000 mg/L, devido a contaminação por matéria orgânica. A solução é inserida dentro do módulo, de forma que a parte externa das membranas fique submersa nessa solução por um período de uma hora. Este procedimento é realizado com o módulo já fora da unidade piloto.

Posteriormente a limpeza química, a membrana é submersa em outra solução, a de azida de sódio (10 mg/L) a qual serve para conservação das membranas até sua próxima utilização.

4.6. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DAS MEMBRANAS DE MF E UF.

Para esta pesquisa foi adotada a pressão de 0,25 Bar, vazão de alimentação de 144 L/min numa duração total dos ensaios de duas horas, foi realizada a contínua medição do fluxo de permeado em intervalos regulares de 10 minutos e coletada a amostra de permeado a cada 30 minutos, a retrolavagem ocorreu em intervalos de 10 minutos com frequência de 30 segundos retrolavando.

4.7. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MF E UF NO TRATAMENTO DA ÁGUA BRANCA

Para avaliação da eficiência dos tratamentos foram estudados o fluxo de permeado e a remoção dos poluentes ao longo dos períodos de operação.

Para avaliar a eficiência do tratamento foi observado o fluxo do permeado e a remoção dos poluentes ao longo do período de filtração, os seguintes parâmetros foram determinados: condutividade, cor, DQO, pH, sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, turbidez. Tais parâmetros foram observados e medidos a cada 10 minutos durante duas horas.

O fluxo do permeado deu-se através da medição da vazão do permeado medido com o auxílio de um cronômetro de precisão e uma proveta de 10 mL, realizando a conversão de unidade de fluxo.

Para a determinação dos sólidos suspensos totais (SST) foi realizada em uma amostra de permeado composta ao final dos ensaios, para cada tratamento. Optou-se por realizar uma amostra composta, pelo fato do volume de permeado ser insuficiente para realizá-lo em todas as amostras

A avaliação da eficiência de remoção foi determinada pela equação 2:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right] \times 100 \text{ onde: (Equação 2)}$$

C0 = valor de concentração do contaminante na alimentação (análise da amostra bruta)

C1 = valor de concentração do contaminante no permeado (análise do tratado ou permeado).

A eficiência dos tratamentos de MF e UF foram avaliados pela determinação dos valores residuais dos poluentes estudados, e foi tratada estatisticamente pelo uso do programa “Statística 10”.

4.8. ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS

Foram realizadas avaliação e comparação do desempenho das membranas de MF e UF no tratamento do efluente em estudo. Os parâmetros realizados ao longo do ensaio de operação foram analisados e comparados mediante o delineamento com dois fatores hierarquizados onde os fatores principais foram as membranas (MF e UF) e o fator tempo de operação ficou subjugado ao fator tipo de membrana.

Os dados foram previamente checados quanto à gaussianidade de resíduo e homogeneidade de variâncias pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e Bartlett, respectivamente (ZAR, 1999). A diferença entre as médias foi assegurada pelo teste de Tukey. O nível de significância para todos os testes foi de 5%. Todos os experimentos da pesquisa foram realizados com três repetições. As análises estatísticas foram realizadas usando o software Statística®, versão 10.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA MF E UF NO TRATAMENTO DO EFLUENTE

5.1.1. Resultados da caracterização dos parâmetros físico-químicos da amostra bruta

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente que foi empregado como amostra bruta para MF e UF (Tabela 4), sendo estes medidos para efeito de comparação na obtenção das eficiências de remoção dos diferentes tratamentos avaliados.

Tabela 4 - Caracterização dos parâmetros físico-químicos da amostra bruta:

Parâmetro	Unidade	Bruto
Condutividade elétrica	μS/cm	699,6
Cor aparente	uC	948
DQO	mg/L	810,42
pH	-	7,19
SD (Sólidos Sedimentáveis (Cone Imhoff))	mg/L	80
SST	mg/L	27

5.1.2. Análise de fluxo de permeado dos tratamentos de MF e UF em efluente de água branca

A análise dos perfis do fluxo do permeado referentes aos tratamentos de MF e UF em relação ao tempo de operação podem ser observados na Figura 10.

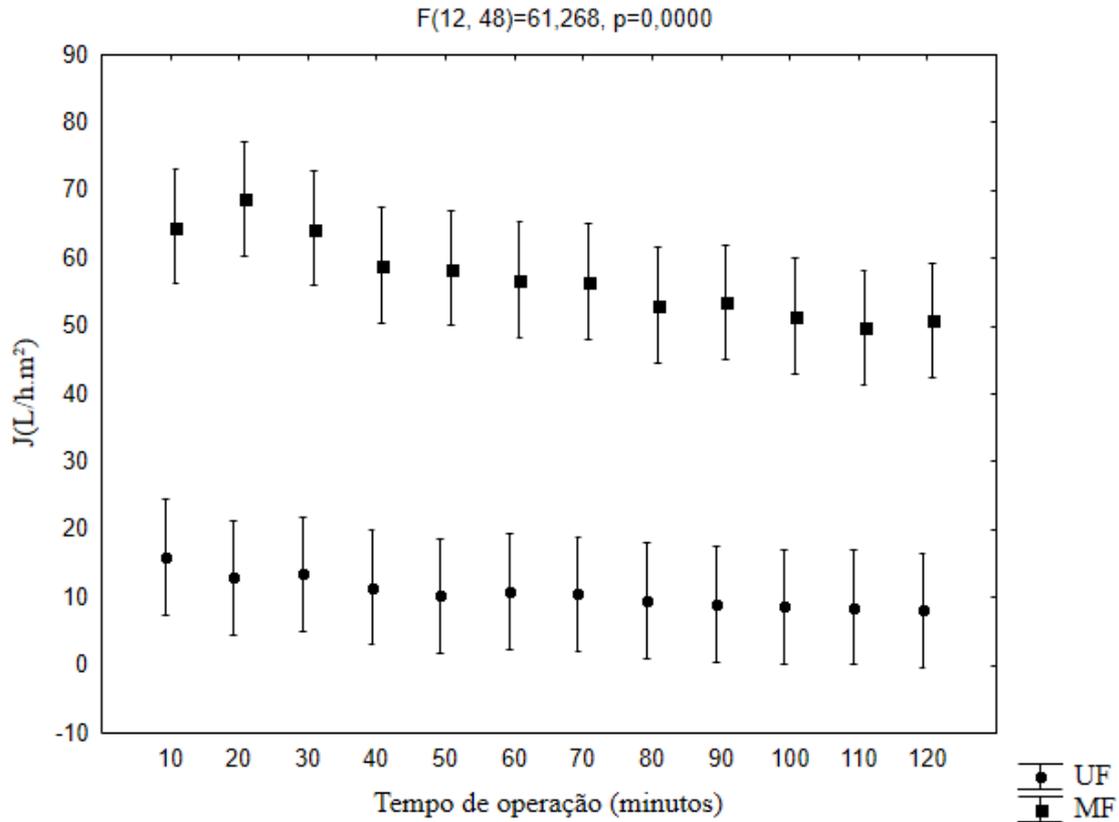


Figura 10 - Perfil do fluxo em relação ao tempo de operação dos tratamentos de MF e UF.

Através da Figura 10, pode-se notar que o comportamento de ambos os fluxos e as diferenças entre as duas tecnologias testadas no decorrer do tempo de operação. Obteve-se uma taxa média de fluxo de MF de 62,48L/h.m² e 12,56 L/h.m² para UF. As diferenças nos valores dos fluxos de MF e UF ocorrem em virtude das membranas de microfiltração apresentarem maiores valores de fluxo de permeado comparadas às membranas de ultrafiltração, sendo assim elas indicam uma menor resistência à filtração em virtude ao maior tamanho de seus poros (CHEYRAN, 1986).

Em ambas as tecnologias pode-se notar que o fluxo de permeado foi mantido quase que constante até o final do experimento, acusando que não houve formação significativa de *fouling*. Sendo assim, é possível operar em ambas as tecnologias de MF e UF sem o aumento da pressão transmembrana (PTM) mantendo um fluxo regular.

Almeida (2002) estudou o tratamento de efluente oriundo da etapa do branqueamento de uma indústria de papel e celulose onde foi realizado simultaneamente os processos de flotação e posteriormente o processo de separação por membranas (PSM): UF, NF, osmose reversa (OR) e combinações destas tecnologias. O processo que apresentou o melhor desempenho foi o tratamento de flotação seguido da combinação UF+OR, onde se obteve um fluxo médio de $17,21 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ durante 300 minutos de operação, pressão média de 10,80 bar e temperatura de $41,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Na investigação preliminar na flotação mostrou que, apesar da eficiência de remoção ter atingido o valor de 95%, ainda havia presença de partículas grosseiras, as quais poderiam causar danos aos PSM.

Neves (2014) em seu trabalho empregando as tecnologias de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose, encontrou valores de fluxo médio para MF foi de $52,2 \text{ L.m}^2. \text{ h}^{-1}$ e para UF de $41,2 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ ao longo do tempo de operação que foi de 120 minutos e pressão de 0,75 bar, tal diferença na MF entre as duas pesquisas deve-se ao fato de ter sido realizado um pré-tratamento do efluente de lodo ativado.

Oliveira (2003) verificou a viabilidade do tratamento de água branca oriunda de uma fábrica de celulose Kraft pelo método de ultrafiltração. Houve redução de fluxo ao longo do tratamento das amostras, em virtude do entupimento progressivo das membranas seguido de uma tendência em um estado pseudo-estacionário, quando o fluxo começa a se estabilizar.

5.1.3. Análise da condutividade elétrica

A condutividade elétrica indica a presença de substâncias com carga nas amostras líquidas. Soluções que apresentam grande quantidade de compostos inorgânicos conduzem eletricidade, já as substâncias orgânicas não dissociadas conduzem pouca corrente elétrica. Por esse motivo, a realização desta análise auxilia na avaliação da retenção de sais tanto no efluente bruto quanto nas duas tecnologias estudadas. Os valores médios para condutividade elétrica na tecnologia de MF foi de $400,54 \mu\text{S/m}$ e na UF de $605,59 \mu\text{S/m}$, conforme mostra a Figura 11:

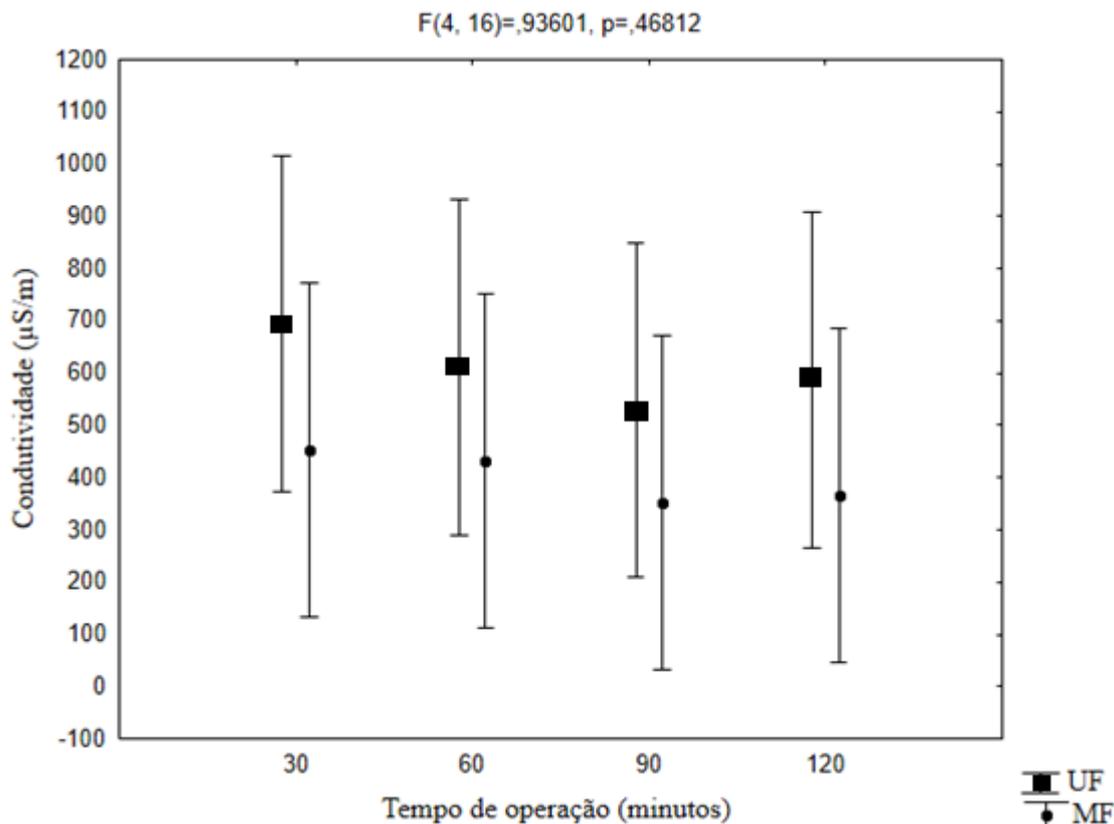


Figura 11 – Média dos valores de condutividade das amostras de permeado coletadas nas unidades de MF e UF ao longo do período de operação.

Para a eficiência de remoção, foram obtidos os valores para MF de 15,01% e para UF 13,44%, isto quer dizer que houve baixa redução de substâncias inorgânicas capazes de transferir condutividade. Ao analisar o gráfico expresso na Figura 11 nota-se que estatisticamente as tecnologias de MF e UF não diferem entre si.

A condutividade, relacionada ao potencial de uma solução em conduzir uma corrente elétrica por consequência acusa a presença de íons. Os valores de condutividade elétrica são usados para estimar a presença de sólidos totais dissolvidos (METCALF & EDDY, 2003), também é um parâmetro muito importante no tratamento de efluentes, principalmente quando a intenção é avaliar a possibilidade de reuso para o efluente, pois se há muitos íons presentes em solução e, em altas concentrações, podem causar a corrosão de tubulações e equipamentos.

5.1.4. Análise da cor aparente

Na análise do que diz respeito a cor aparente do permeado (Figura 12) os fatores tempo e relação tempo-membrana não foram significativos, pois as médias de cor aparente para os diferentes tempos de operação são próximos e as barras se tocam em todos os casos.

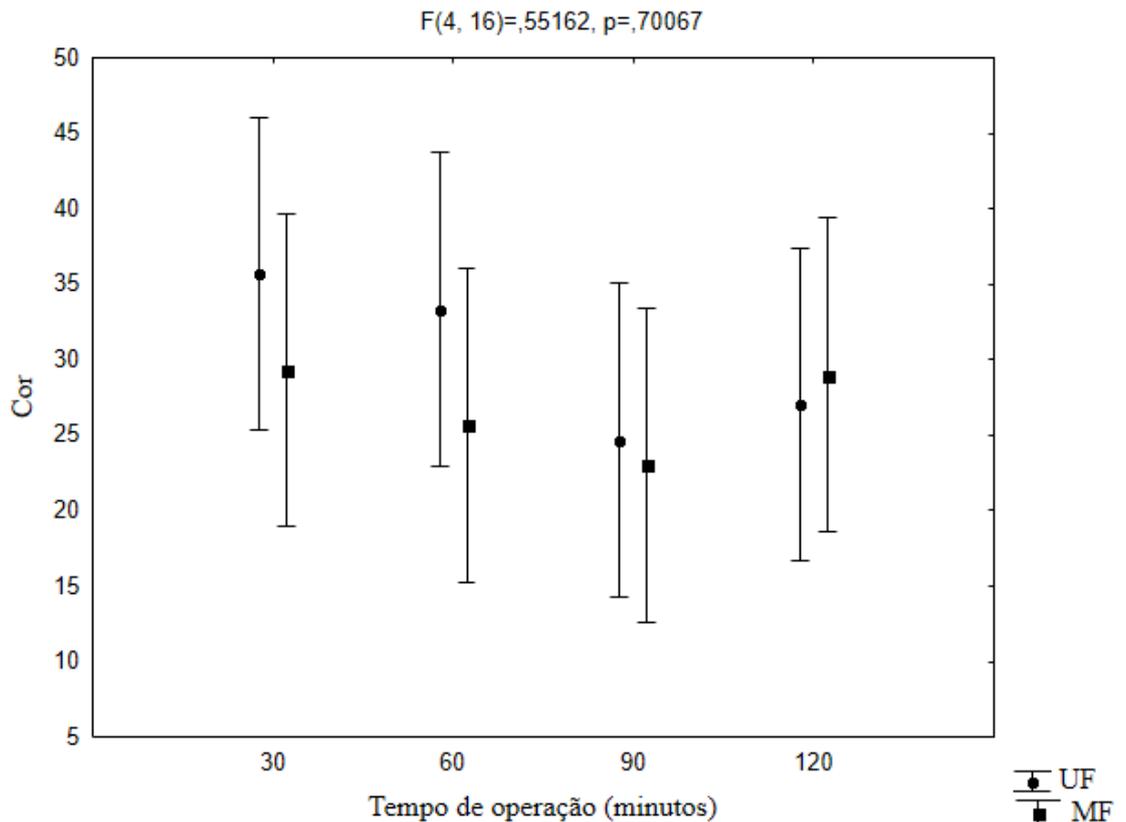


Figura 12 - Análise de remoção de cor aparente em relação ao tempo de operação nas tecnologias de MF e UF.

Nota-se através da Figura 12 que as tecnologias testadas influenciam diretamente a eficiência de remoção de cor. Através da fórmula de eficiência de remoção, pode-se afirmar que para ambas as tecnologias os valores encontrados foram de 97%. Identifica-se que a remoção da cor que ocorreu nos primeiros minutos de filtração foram satisfatórios para remoção para as duas membranas testadas. O fator tempo interferiu significativamente, sendo indicado pela curva de decaimento dos valores residuais médios. Analisando o gráfico, nota-se que houve um declínio nos valores de cor aparente aos 30 minutos, onde foi mensurada 29,3 μ C no permeado da MF e 35,7 μ C na UF, porém aos 90 minutos os valores foram de 23 μ C no permeado de MF e de 27,7 μ C na UF.

Olsen (1980) em sua pesquisa de tecnologias de membranas em indústria de papel e celulose encontrou valores de eficiência de remoção de em membranas de ultrafiltração de 87%.

Neves (2014) encontrou valores de eficiência de remoção média de 84% de cor aplicando-se UF e 75 % aplicando-se a MF. Durante a sua pesquisa, ela observou que em todos os tempos de operação as membranas de MF e UF diferiram estatisticamente quanto à remoção de cor, sendo o melhor desempenho da UF na remoção de cor.

5.1.5. Análise de remoção de DQO

A Figura 13 mostra os resultados das eficiências dos processos de MF e UF no que diz respeito a remoção de matéria orgânica em termos de DQO.

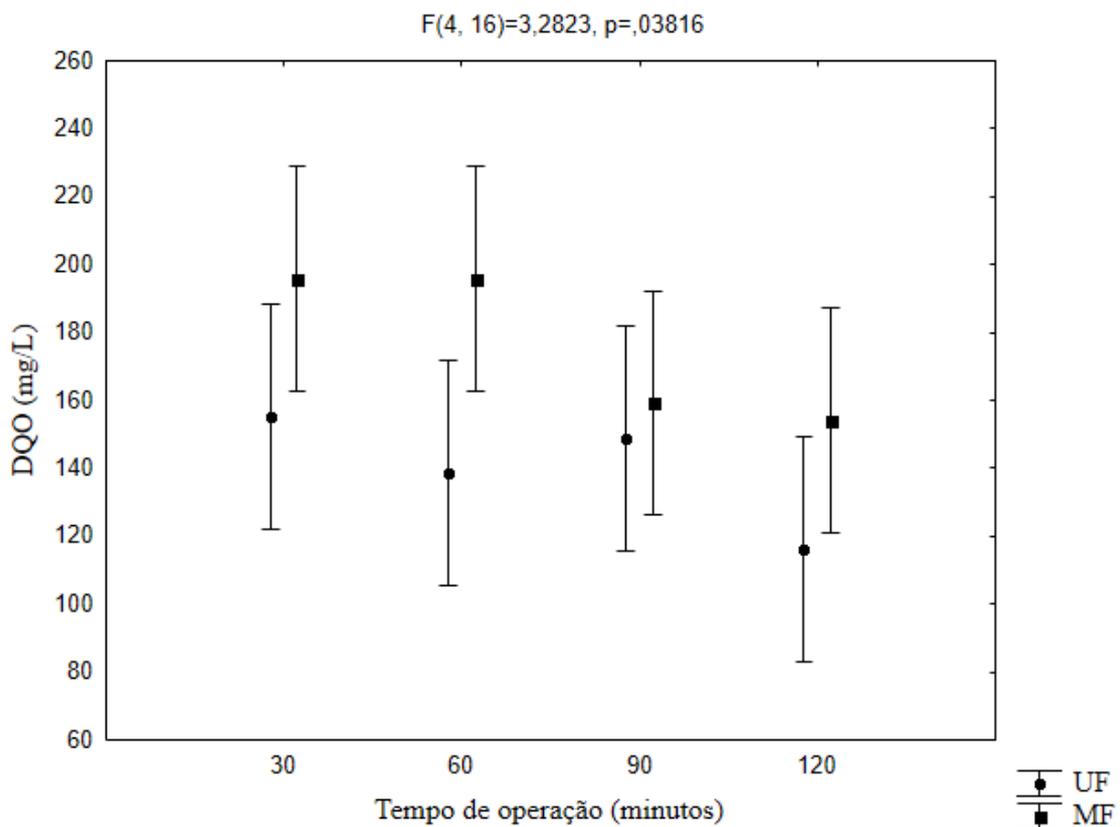


Figura 13- Eficiência de remoção de matéria orgânica dos processos de MF e UF ao longo do tempo de operação.

Os resultados dos tratamentos MF e UF utilizando-se como parâmetro de análise a DQO, indicam a partir das análises estatísticas que os dois fatores independentes não

diferem estatisticamente entre si, pode-se notar que as barras se tocam em todos o período de operação. Os valores médios encontrados foram: para MF 176,19 mg/L para o permeado e para UF 139,80 mg/L, isto é explicado pelo fato das membranas de UF possuírem poros menores do que as membranas de MF, retendo assim uma faixa mais ampla de partículas. Na eficiência de remoção a UF foi mais eficiente, sendo que a taxa de remoção foi de 82,75% e para MF foi de 78,26%, pode-se dizer que houve um bom percentual de remoção, porém, estatisticamente ambas as tecnologias não apresentam diferenças significativas.

Pode-se assegurar que as membranas agem como barreira à passagem de partículas e componentes macromoleculares no permeado, proporcionando ao efluente tratado baixa concentração de matéria orgânica.

Oliveira *et al* (2003), encontrou valores de DQO em água branca ultrafiltrada com valores de 269,3mg/L, evidenciando assim que o valor encontrado nesta pesquisa para a tecnologia de UF foi mais elevado.

Neves (2014) encontrou valores semelhantes, sendo a média de 84,3% na remoção de DQO para a UF e 80% de remoção para MF, aplicando pressão de 1bar no pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose.

Almeida (2002) obteve valores de reduções de DQO alcançadas com os experimentos de NF em diferentes pHs, variando de 47% a 59%. Quando aplicou a tecnologia de OR obteve um valor mais expressivo, na faixa de 87%, mas quando utilizou as tecnologias de UF + OR alcançou um valor de 90% de remoção de matéria orgânica em termos de DQO no tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas.

Souza (2015) utilizou MF e UF como pós tratamento de reator anaeróbio por microfiltração e ultrafiltração e atingiu eficiências de remoção de DQO nos tratamentos por MF de 81,1%, e na UF alcançou o valor de 85,2%.

Olsen (1980) após 2.000h de operação continua obteve o percentual de remoção de DQO para UF de 70%, utilizando a tecnologia de membranas na etapa de branqueamento em indústria de papel e celulose.

A literatura indica que a tecnologia de MF apresenta uma eficiência de remoção inferior de matéria orgânica, contudo, a presente pesquisa mostra que a relação DQO x tipo de membrana não demonstrou diferença significativa para as tecnologias de MF e UF, com valores de remoção de 176,19 mg/L e 139,80 mg/L respectivamente.

Bryant *et al.* (1992) relata que os sistemas de tratamento de indústrias de celulose (lodos ativados ou lagoas aeradas) alcançam em média redução de 90 a 95 % para DBO, mas para DQO os valores são bem inferiores e estão na faixa de 40 a 60%, demonstrando assim a necessidade de associar um processo de pós-tratamento ao tratamento biológico para que os padrões de emissão possam ser atendidos na maioria dos países.

Amaral (2009) estudou o tratamento de efluente da etapa do branqueamento de uma indústria de celulose, demonstrou que o emprego do sistema de biorreator com membrana de MF apresenta-se como excelente alternativa para tratamento de efluente de branqueamento de celulose com média de remoção de DQO de 95%.

5.1.6. Análise de pH

A Figura 14 mostra o comportamento do pH em relação ao tipo de membrana e tempo de operação:

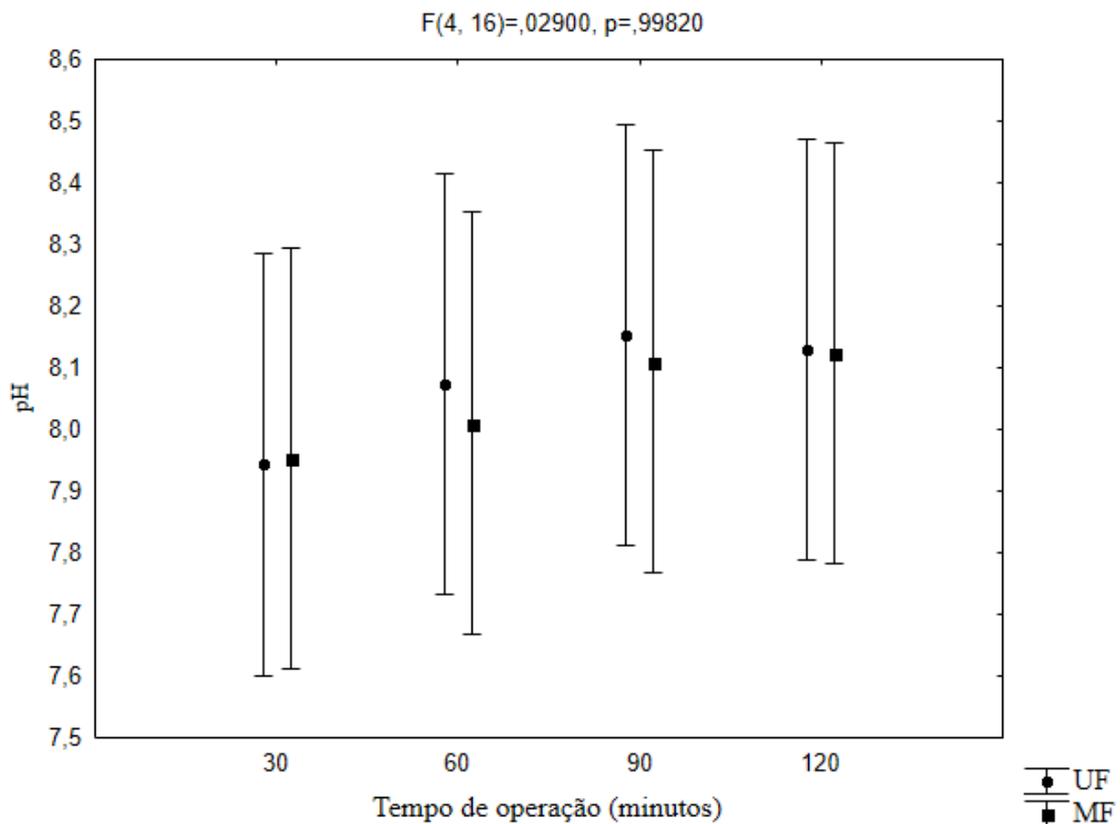


Figura 14 - Valores médios de pH do permeado de MF e UF.

Durante a recirculação do efluente no sistema, ocorre escape de CO₂ do efluente, o que contribui para o aumento do pH do sistema.

5.1.7. Análise da turbidez

Foi observada remoção média de 99% de turbidez para ambas as tecnologias empregadas, para este parâmetro as duas membranas testadas ao longo de todo o período de operação produziram permeados semelhantes, conforme apresenta o gráfico contido na Figura 15:

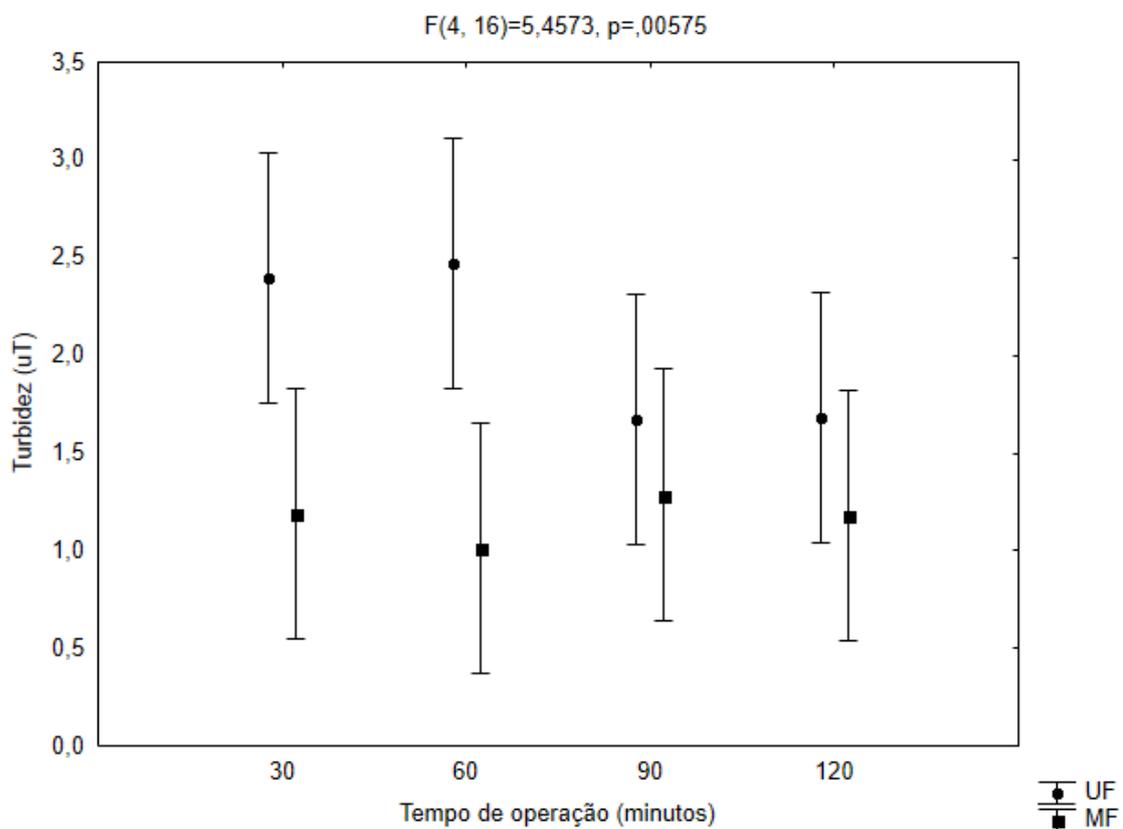


Figura 15- Valores médios de remoção de turbidez em ambas tecnologias ao longo do tempo de operação.

Os valores médios de turbidez encontrados nesta pesquisa para o permeado de MF 1,17 NTU e para UF de 2,06 NTU.

Souza (2015) obteve um percentual de remoção de turbidez na faixa de 99,8, quando empregou o tratamento de coagulação + MF/UF e, o valor de 99,6% para o tratamento de MF/UF, valores estes, semelhantes ao encontrado nesta pesquisa.

Junior (2011) em sua proposta de reuso de águas na indústria de produção de celulose e papel Kraft, obteve valores de redução de turbidez de 99,2% pela tecnologia de separação por membranas de ultrafiltração.

Neves (2014) também encontrou valores de 99% de remoção de turbidez ao submeter o efluente estudado nas tecnologias de MF e UF, proveniente de indústria de papel e celulose.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ambas as membranas não diferiram entre si estatisticamente nos parâmetros estudados, porém as duas tecnologias testadas obtiveram valores satisfatórios de eficiência de remoção dos poluentes presentes na água branca resultante da fabricação de papel.

Pode-se afirmar que a membrana de MF é mais bem empregada no que diz respeito a tratamento de água branca, pois no parâmetro fluxo foi a que obteve melhores resultados onde obteve-se valor de fluxo de 63,48 L/h.m² em comparação com a UF que obteve valor de 12,56 L/h.m², sendo que este fator indica que há um volume maior de água branca sendo tratada em relação à membrana de UF, resultando assim em menores custos operacionais tornando-se assim economicamente mais viável.

7. REFERÊNCIAS

ABTCP (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel). **Guia ABTCP de Fornecedores & Fabricantes**. Celulose e Papel 2015/2016. Disponível em: < www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impresas/8.pdf > Acesso em: 20 de agosto de 2016.

ALEXANDERSSON, T. **Water reuse in paper mills**. Lun: Media-Tryck, 2003.

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

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova, v.27, p. 818-824, 2004.

AMARAL, M.; C.; S.; ANDRADE, H.; L.; LANGE, C., L.; “Avaliação do emprego de microfiltração para remoção de fibras do efluente de branqueamento de polpa celulósica”. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n.1, 2013.

AMARAL, M. C. S. **Tratamento de efluente de branqueamento de polpa celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator com membrana**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, p.357, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico ABRAF2013 (ano base 2012)**. Brasília- DF, p.148, 2013.

BACCHIN, P; AIMAR, P; FIELD. R.W. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. **Journal of Membrane Science**. v. 281 p. 42-69. 2006.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2^a ed. Menlo Park: Wiley. 545 p. 2004.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. (Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 180 p, 2002.

BRACELPA (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL). **Evolução da Produção Brasileira de Papel**. Disponível em: < <http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/140> > Acesso em: 15 de setembro de 2014.

BRYANT, C.W.; AVENELL, J.J.; BARKLEY, W.A.; THUT, R. N. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 1-2, p. 417-423, 1992

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

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies.** N&P Limited. Membrane Separation Technologies (Chapter 9) p. 335-371. 2002.

COPPEN, J. **Advanced wastewater treatment systems,** 2004, 92 F. Dissertation (Bachelor of Engineering – Civil) – University of Southern Queensland and Faculty of Engineering and Surveying – Toowoomba, Australia, 2004.

DOLNY, LIDIO MIGUEL. **Redução do efluente de água branca em uma máquina de papel.** *Dissertação* (Mestrado em Meio Ambiente e Industrial). Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR. p.139, 2011.

FANE, A.G; XI, W; RONG, W. **Interface Science in Drinking Water Treatment – Theory and Application.** Membrane Filtration process and fouling. Interface Science and Technology. v. 10. p. 109-132. 2006.

FOELKEL, C. **Ecoeficiência na gestão da perda de fibras de celulose e do refugo gerado na fabricação do papel.** Disponível em <www.eucalyptus.com.br> Acesso em: 14 de agosto de 2014.

GULLICHSEN, J.; & FOGELHOLM, C. **Papermaking, science and technology: chemical pulping.** Helsink; FAPET. V.6, 1ed., 2000.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação com Membranas.** Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2003.

HIGHLAND FLUID TECHNOLOGY. **Improved Performance through Engineered Fluid Processing and Recycling Solutions.** Disponível em: <<http://highlandfluid.com/cross-flow-filtration/>> Acesso em 18 de novembro de 2015.

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

JUNIOR, M. K. **Proposta de reuso de águas na indústria de produção de celulose e papel Kraft.** Curitiba, PR, 2011. 107f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

LACORTE, S.; LATORRE, A.; BARCELÓ, D.; RIGOL, A.; MALMQVIST, A.; WELANDER, T. Organic compounds in paper-mill process water and effluents. **Trends in Analytical Chemistry.** V. 22, n.10. 2003.

MANAGÓ, B.L. **Avaliação do emprego da flotação por ar dissolvido para recuperação de fibras de efluente água clara de máquina de papel.** Irati, PR, 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais, Universidade Estadual do Centro-Oeste.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.** 4. ed., McGraw-Hill, 1819 p. 2003.

MIERZWA, J.C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria. Estudo de caso da KODAK brasileira.** São Paulo, SP, 2002. 399 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Kluwer Academic Publishers, 101 Philip Drive, Norwell, MA, USA, 1991.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** 2 ed., Kluwer Academic Publishers. Holanda, 1996. 557p.

NEVES, L.C. **Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose,** 2014, 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Irati, 2014.

OLIVEIRA, C. R. **Aplicação de ultrafiltração na reciclagem de água na indústria de celulose e papel,** 2003, 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, 2003.

OLIVEIRA, R., D.; **Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas.** (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

OLIVEIRA, T.F.de. **Tratamento de água para abastecimento público por sistema de separação por membranas de ultrafiltração: Estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP).** São Paulo, SP, 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

OLSEN, O. Membrane technology in the pulp and paper industry. **Desalination**, v.35, p. 291 – 302, 1980.

PAM MEMBRANAS SELETIVAS. Disponível em: < <http://www.pam-membranas.com.br> > Acesso em: 17 de setembro de 2014.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Revista Química Nova**, v. 20, n. 2, 1996. UNICAMP. Campinas - SP. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n2/4932.pdf>> Acesso em: 27 de setembro de 2014.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review. **Science of Total Environment**. 333, p. 37-58, 2004.

REALI, M. A. P. **Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de Flotação por Ar Dissolvido e Filtração com taxa declinante**. 1991. *Tese* (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1ed, p.234, 2001.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. Ed. Elsevier Advanced Technology, 1993.

SILVA, C. M. Utilização de membranas sintéticas na indústria de celulose e papel. **O Papel**, São Paulo, p56, jan. 2000.

SILVA, C. M. **Flux prediction in high-shearmicrofiltration**. 1999. 190 P. Thesis (Ph. D. In Chemical Engineering) – Department os Chemical Engineering and Applied Chemistry. University of Toronto. Canadá.

SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control pulp and paper industry**. Atlanta: Tappi Press, 2000. 3rd ed.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review**. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 275-286, 2001.

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 (up flow anaerobics ludge blanket) seguido de tanque de aeração**. 2006. 213 p. *Tese* (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 96

VIDAL, C.M.S.; CAMPOS, J.R. Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário. **Ambiência**, n.1, v.5, p. 101-114. 2009.

WANKAT C.; P.; VENKATESAN, A.; Simulation of ion exchange water softening pretreatment for reverse osmosis desalination of brackish water. **Desalination**, v. 154, p. 187-199, 2003.

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

ZAR, J.H. **Biostatistical analysis**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall. Upper Saddle River. 929p. 1999.