

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

**APLICAÇÃO DE MICROFILTRAÇÃO E
ULTRAFILTRAÇÃO COMO PÓS-TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE LODO ATIVADO EM UMA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUDMILA CARVALHO NEVES

IRATI-PR

2014

LUDMILA CARVALHO NEVES

**APLICAÇÃO DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO COMO
PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LODO ATIVADO EM 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 a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza

Orientadora

Prof. Dr. Carlos Magno de Sousa Vidal

Coorientador

Profa. Dr. Kelly Geronazzo

Coorientadora

IRATI-PR

2014

Catálogo na Fonte
Biblioteca da UNICENTRO

NEVES, Ludmila Carvalho

N499a

Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose / Ludmila Carvalho Neves. -- Irati, PR : [s.n], 2014.

77f.

Dissertação (Mestrado) – área de concentração em Manejo Florestal de Recursos Florestais – Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jeanette Beber de Souza

1. ENGENHARIA FLORESTAL. 2. FILTRAÇÃO.
3. TRATAMENTO - LODO. 4. SEPARAÇÃO - MEMBRANAS.
I. SOUZA, JEANETTE BEBER. II. UNICENTRO. III. TÍTULO

634.98

CDD 20^a ed.



Universidade Estadual do Centro-Oeste

Reconhecida pelo Decreto Estadual nº 3.444, de 8 de agosto de 1997

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

PARECER

Defesa Nº 63

A Banca Examinadora instituída pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Florestais, do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus de Irati, após arguir a mestrand **Ludmila Carvalho Neves** em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "APLICAÇÃO DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO COMO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LODO ATIVADO DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE", é de parecer favorável à APROVAÇÃO da estudante, habilitando-a ao título de **Mestre em Ciências Florestais**, Área de Concentração em Manejo Sustentável de Recursos Florestais.

Irati-PR, 14 de março de 2014.

Dr.^a Karina Querne de Carvalho
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Primeira Examinadora

Dr. Miguel Mansur Aisse
Universidade Federal do Paraná
Segundo Examinador

Dr.^a Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Orientadora e Presidente da Banca Examinadora

Home Page: <http://www.unicentro.br>

Campus Santa Cruz: Rua Pres. Zacarias 875 – Cx. Postal 3010 – Fone: (42) 3621-1000 – FAX: (42) 3621-1090 – CEP 85 015-430 – GUARAPUAVA – PR

Campus CEDETEG: Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03 – Fone/FAX: (42) 3629-8100 – CEP 85.040-080 – GUARAPUAVA – PR

Campus de Irati: PR 153 – Km 07 – Riozinho – Cx. Postal, 21 – Fone: (42) 3421-3000 – FAX: (42) 3421-3067 – CEP 84 500-000 – IRATI – PR

Aos meus amados pais Gilson e Edelvais, como pequena retribuição pelo amor incondicional. Seus exemplos são meus maiores ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por Sua fidelidade sem fim, por Seu amor que me constringe dia após dia, sem Ele nada disso seria possível.

Agradeço a minha família, a minha irmã Ana Carolina, em que não importa a distância de onde está, sempre demonstra amizade e cumplicidade, meus pais que sempre me deram apoio e incentivo para que eu pudesse realizar os meus sonhos, por me transmitirem os valores mais importantes da vida com muito amor e sabedoria. Incluo aqui os grandes “mestres” Vó Ana, Vô Sebastião, Vó Olga e Vô Waldeyr, exemplos de vida.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Jeanette e Prof. Dr. Carlos por me darem essa grande oportunidade, pela confiança, contribuições e sugestões certeiras e, acima de tudo pelo conhecimento compartilhado nesses seis anos de convivência. Como diz a canção todo bom começo tem um bom professor.

Ao Samuel por todo amor, e carinho e dedicação em todos os momentos, e por me inspirar e me motivar de maneira tão especial! Não posso deixar de agradecer também a toda sua família tão acolhedora, especialmente ao Dito e a Paula que sempre estiveram na torcida!

À Prof. Dra. Kelly, pelos ensinamentos e pela franca disposição com que me auxiliou com as análises estatísticas.

À Grasi, por toda dedicação ao laboratório, conversas bem-humoradas e amizade.

À Bruna, Letícia, Vanessa, Grazielle, Ana, Paula, Flávia, Nara, Cristiane e Dyandra, queridas colegas e parceiras nesta jornada.

Aos professores do programa de pós-graduação e demais funcionários.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Resumo	ix
Abstrac.....	x
1.INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1. A indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo	5
3.2. Etapas do processo produtivo da indústria de papel e celulose	7
3.2.1. Polpação	7
3.2.2. Branqueamento da polpa	9
3.3. Aspectos ambientais relacionados às ICPs	11
3.4. Tratamento de efluentes das ICPs	12
3.5. Membranas Filtrantes	14
3.6. Fluxo Crítico.....	24
3.7. Aplicação dos PSM no tratamento de efluente das indústrias de papel e celulose	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Efluente da indústria de papel e celulose estudada.....	28
4.2. Aparato experimental utilizado na pesquisa: Unidade piloto de membranas.....	30
4.3. Características das membranas microfiltração e ultrafiltração utilizadas na pesquisa	31
4.4. Permeabilidade Hidráulica	32
4.5. Limpeza Química da Membrana	33
4.6. Etapa I - Efeito das condições operacionais no fluxo de permeado	33
4.6.1. Efeito da variação da velocidade de escoamento.....	33

4.6.2. Determinação do fluxo crítico	33
4.6.3. Intervalo de retrolavagem	34
4.7. Etapa II- Avaliação do desempenho de MF e UF no pós tratamento de efluente da indústria de celulose e papel.....	35
4.8. Análise Dados.....	36
4.8.1. Etapa I – Investigação das condições operacionais ideais para as membranas de MF e UF.....	37
4.8.1.2. O efeito da velocidade de escoamento no fluxo de permeado	37
4.8.1.3. Efeito da frequência de retrolavagem no fluxo de permeado	37
4.8.2. Etapa II.....	38
4.8.3. Análise da limpeza química.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Resultados e discussão – Etapa 1: Investigação das condições operacionais ideais para as membranas de MF e UF.....	39
5.1.1. Efeito das velocidades de escoamento no fluxo permeado	39
5.1.2. Pressão de operação	45
5.1.3. Efeito da frequência de retrolavagem no fluxo de permeado	47
5.2. Etapa II - Eficiência dos tratamentos empregados no tratamento do efluente kraft estudada	51
5.2.1. Caracterização do efluente utilizado nos ensaios.....	51
5.2.3. Análise de fluxo de permeado dos tratamentos de MF e UF em efluente kraft	52
5.3.4. Análise de remoção dos parâmetros analisados nas amostras de permeado coletadas ao longo da operação.	54
5.3.5. Análise de remoção de lignina/tanino, ABS ₂₅₄ e sólidos totais para as membranas de MF e UF.....	61
5.6. Análise da eficiência da limpeza química das membranas.....	63
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
7. REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de definição do processo de membranas.....	15
Figura 2 - Fibras ocas	20
Figura 3 - Esquema de filtração <i>dead-end</i> e <i>cross flow</i>	21
Figura 4 - Determinação de fluxo crítico por meio de imposição de fluxo e monitoramento da pressão	25
Figura 5 - Fluxograma da estação de tratamento do efluente de papel e celulose estudada nessa pesquisa.....	29
Figura 6 - Desenho esquemático do equipamento piloto utilizado nos experimentos de microfiltração e ultrafiltração	Error! Bookmark not defined.
Figura 7 - Fotografia do equipamento piloto utilizado nos experimentos de MF e UF.	30
Figura 8 - Fotografia dos módulos de membrana empregados nessa pesquisa pressurizados: (A) Microfiltração; (B) Ultrafiltração.	31
Figura 9 - Desenho esquemático da bomba dosadora utilizada na retrolavagem.....	35
Figura 10 - Perfis dos fluxos de permeado para as membranas de UF e MF com o tempo de operação em diferentes condições de Reynolds	40
Figura 11 - Determinação de fluxo crítico para a membrana de UF.	46
Figura 12 - Determinação de fluxo crítico para a membrana de MF	46
Figura 13 - Perfil dos fluxos de permeados em diferentes modos de operação.	48
Figura 15 - Característica de cor das amostras de permeado coletadas nas unidades de MF e UF ao longo do período de operação	55
Figura 16 - Eficiência de remoção de matéria orgânica dos processos de MF e UF ao longo da operação.....	57
Figura 17 - Eficiência de remoção de turbidez dos processos de MF e UF ao longo da operação.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos diferentes constituintes da madeira de fibras duras e moles.....	7
Tabela 2 - Compostos organoclorados identificados no efluente de branqueamento. ...	10
Tabela 3 - Características de membranas orgânicas e inorgânicas.....	16
Tabela 4 - Classificação dos diferentes tipos de membrana.....	17
Tabela 5 - Configurações de módulos típicos de membranas e algumas características.....	19
Tabela 6 – Técnicas para melhorar o fluxo de permeado.....	23
Tabela 7 – Propriedades dos módulos de MF e UF utilizados nos testes.....	32
Tabela 8 - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de turbidez por meio de MF nos diferentes regimes de escoamentos testados.....	42
Tabela 9 - Teste Tukey para valores de remoção de turbidez empregando MF em diferentes regimes de escoamento.....	42
Tabela 10 - Resumo da análise de variância (ANOVA) para remoção de DQO por meio de MF nos diferentes regimes de escoamentos testados.....	43
Tabela 11 - Teste Tukey para valores de remoção de DQO empregando MF em diferentes regimes de escoamento.....	43
Tabela 12 - Resumo da análise de variância e teste de médias para remoção de turbidez por meio de UF nos diferentes regimes de escoamentos testados.....	43
Tabela 13 - Teste Tukey para valores de remoção de turbidez empregando UF em diferentes regimes de escoamento.....	43
Tabela 14 - Resumo da análise de variância e teste de médias para remoção de DQO por meio de UF nos diferentes regimes de escoamentos testados.....	44
Tabela 15 - Teste Tukey para valores de remoção de DQO empregando UF em diferentes regimes de escoamento.....	44
Tabela 16 - Resumo do teste t para o fluxo de permeado aplicando retrolavagem e não aplicando a retrolavagem.....	49
Tabela 17 - Caracterização das amostras de efluente submetidas ao PSM.....	52
Tabela 18 - Resumo do teste t para fluxo de permeado aplicando retrolavagem e não aplicando a retrolavagem.....	61

Tabela 19 - Valores dos coeficientes de permeabilidade hidráulica das membranas (L.m².h-1.bar) de UF e MF, antes e após o procedimento de limpeza química. 63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C – Graus Celsius, unidade de temperatura;

µm – Micrometro, unidade de medida de comprimento;

µ - Viscosidade absoluta da água;

A – Área da membrana;

ANOVA – Análise de Variância;

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas;

ABS – Absorbância;

AOX – Composto orgânico halogenado;

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;

D – Diálise;

Da – Dalton, unidade de medida de porosidade;

DBO – Demanda biológica de oxigênio;

DIC – Delineamento Interamente Casualizado;

DQO – Demanda química de oxigênio;

ED – Eletrodiálise;

ETE – Estação de tratamento de esgoto;

g – Grama, unidade de medida de massa;

GL – Graus de liberdade;

IPC - Indústria de Papel e Celulose

J – Fluxo da membrana;

kPa – Quilopascal, unidade de medida de pressão;

Lp – Permeabilidade Hidráulica;

MF – Microfiltração;

mg – Miligrama, unidade de medida de massa;

MBBR - Moving Bed Bio Reactor;

NF – Nanofiltração;

OR – Osmose Reversa;

pH – Potencial hidrogeniônico;
PSM – Processo de separação por membranas;
PTM – Pressão Transmembrana;
PVC – Policloreto de vinila;
Re – Reynolds;
TDH – Tempo de detenção hidráulica;
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

Ludmila Carvalho Neves. Aplicação de micro e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose.

O presente estudo avaliou e comparou a aplicação de membranas filtrantes de micro e ultrafiltração como alternativas de pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose. Foram realizados ensaios de filtração em escala de laboratório em equipamento piloto de micro e ultrafiltração. Visando otimizar os tratamentos empregados, a primeira etapa desta 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, foi avaliado 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. Após os ensaios, as membranas foram submetidas ao processo de limpeza química com solução de hipoclorito. Durante os experimentos verificou-se que a formação de torta na superfície das membranas foi o principal mecanismo de incrustação no meio filtrante. Os resultados indicaram que as membranas de micro e ultrafiltração melhoraram a qualidade do efluente, sendo que as médias de rejeição foram de 84% de cor verdadeira empregando-se a UF e 75% com a MF. Para DQO houve rejeição de 84,3% para a UF e 80% para a MF. Houve 99% de turbidez para os dois tratamentos estudados; a UF removeu 82,5% da lignina e a MF 76,5%, presente no efluente, para a ABS_{254} houve redução de 73,6% para a UF e 56,4% para a MF. Sendo assim, os tratamentos empregados apresentaram grande potencial como alternativa de pós-tratamento de efluente da indústria de papel e celulose estudada. Os valores de permeabilidade hidráulica obtidos na etapa de limpeza química das membranas revelaram que a limpeza química foi eficaz, pois não houve diferença estatística na permeabilidade hidráulica das membranas antes e após o procedimento de limpeza.

Palavras-chaves: efluente de indústria de papel e celulose, tratamento de efluentes industriais, processo de separação por membranas.

ABSTRACT

Ludmila Carvalho Neves. Application of Micro and Ultrafiltration as Post-treatment of Effluent from Activated Sludge of a Pulp and Paper Industry.

This study evaluated and compared the application of membranes filters micro and ultrafiltration as alternative post- treatment of effluent from a pulp and paper industry. Filtration tests were performed, on a laboratory scale, in pilot equipment for micro and ultrafiltration. To optimize the treatment employed, the first step of this research was aimed at determining the optimal operating conditions of flow velocity, pressure operation and backwash interval for each tested membrane. Subsequently, we evaluated the performance of micro and ultrafiltration membranes with regard to removal efficiencies of color, COD, turbidity, ABS254, lignin/tannin and total solids as well as with respect to permeate flux obtained. After the tests the membranes were subjected to the process of chemical cleaning with hypochlorite solution. During the experiments it was found that the cake formation on the surface of the membranes was the major fouling mechanism. The results indicated that the micro and ultrafiltration membranes have improved effluent quality, with 84% removal efficiency of color employing the UF and 75% with the MF, 84.3 % of COD for UF and 80 % for MF, 99 % of turbidity for both treatments, still, the UF has removed 82.5 % of the lignin and the MF has removed 76.5 %, for the ABS254 there was a decrease of 73.6 % for UF and 56.4 % for MF. Thus the treatments used showed great potential as an alternative of post-treatment of effluent from the pulp and paper industry studied. The values of hydraulic permeability obtained in step chemical cleaning of the membranes revealed that the chemical cleaning was effective.

Keywords: effluent from pulp and paper industry, industrial wastewater treatment, membrane separation process.

INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose (IPC) possui grande importância na economia brasileira. As estatísticas econômicas revelam que o setor papelero brasileiro vem cada vez mais aumentando as exportações, contribuindo de maneira significativa com o PIB nacional. De acordo com os dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2013) o Brasil ocupa quarto lugar na produção mundial de celulose e o nono lugar na produção de papel.

A área ocupada por plantios florestais de Eucaliptos e Pinus no Brasil, segundo dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2013) é de cerca de 6664812 hectares, sendo 76,6% equivalente à área de Eucaliptos e 23,4% aos plantios de Pinus.

Em contrapartida de suas significativas contribuições na economia brasileira, as IPCs ocupam o sexto lugar entre as indústrias mais poluidoras do mundo (ALI e SKEEKRISHMAN, 2001), sendo fonte de diversos poluentes sólidos, líquidos e gasosos. Contudo, a poluição dos corpos hídricos é a mais preocupante. Isto se deve ao fato das IPCs serem grandes consumidoras de água em seus processos, gerando consideráveis volumes de efluentes líquidos. Conforme Eskelin et al. (2010) são consumidos entre 25 m³ a 225 m³ de água por tonelada de polpa produzida.

O efluente da indústria de celulose Kraft, especificamente, via de regra contém elevadas concentrações de matéria orgânica, toxicidade, cor, e compostos fenólicos de alto peso molecular. Assim, caso esse efluente seja despejado nos corpos hídricos sem tratamento prévio poderá provocar danos significativos ao ambiente, tais como: redução do fitoplâncton, efeitos tóxicos sobre peixes, eutrofização, dentre outros (CETESB, 2008; SOLOMAN et al. 2009).

Desta forma, as IPCs freqüentemente se deparam com problemas no descarte dos efluentes: do ponto de vista ambiental, pela emissão de diversos componentes recalcitrantes, de difícil degradação ao tratamento biológico, e pelas crescentes taxas impostas pelos órgãos governamentais, responsáveis pelo controle ambiental.

Nesse sentido, sabe-se que a crescente preocupação com o meio ambiente, a conscientização da população, além das restritivas legislações, tem levado as indústrias a melhorarem seu desempenho ambiental (KOPRA et al. 2013).

As estações de tratamento das IPCs geralmente são compostas por tratamento primário, seguido de tratamento secundário, normalmente biológico. Porém, esses sistemas constituídos principalmente por lagoas aeradas ou processos de lodos ativados, apresentam reduções de matéria orgânica em torno de 90 a 95% para DBO e de 40 a 60% de DQO (BRYANT et al. 1992) o que podem não atender os padrões ambientais.

Há uma tendência mundial para o desenvolvimento dos sistemas dito “avançados” de tratamento de efluentes, que permitem melhorias significativas na qualidade final dos efluentes, enquadrando-os aos padrões de lançamento e ainda, muitas vezes, sua reutilização no processo produtivo, minimizando o consumo de água. Nesse contexto, os processos de separação por membranas (PSM) constituem-se em opções potenciais para tratamento de efluentes em indústrias de papel e celulose.

Os PSM são conhecidos, essencialmente, por microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, sendo estas tecnologias emergentes no tratamento de efluentes pelo fato de obtenção de águas residuárias com melhor qualidade em estações de tratamento mais compactas, com facilidades de serem automatizadas e atualmente com custo competitivo em relação aos demais sistemas convencionais de tratamento.

Por elevar a qualidade do efluente produzido, diversas pesquisas tem recomendado a inserção dos PSM nas estações de tratamento de efluentes (ETE) das indústrias de papel e celulose (SHUKLA et al. 2013, KHOSRAVI et al. 2011, SIMONIČ e VNUČEC, 2012, ALMEIDA, 2002 e KOYUNCUC et al. 1999).

Apesar das vantagens, um dos maiores inconvenientes dos PSM é o declínio de fluxo de permeado ao longo do tempo de operação, o qual pode ser afetado por diversos fatores relacionados à alimentação do sistema, o módulo de filtração, as condições operacionais empregadas e também pela incrustação das membranas. A formação de incrustação proporciona aumento da resistência à filtração e leva ao aumento na demanda de energia, na frequência de limpezas e, conseqüentemente no aumento no consumo de produtos químicos e do custo de operação.

Diversas técnicas podem ser aplicadas visando diminuir a incrustação, dentre elas, a otimização dos parâmetros operacionais: fluxo de permeado, velocidade de escoamento da alimentação próximo à superfície das membranas, pressão de operação, retrolavagem e limpeza.

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o desempenho de um sistema de separação por membranas, empregando membranas de micro e ultrafiltração como

proposta de pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose, verificando a otimização de parâmetros operacionais e a qualidade final do permeado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

-Avaliar e comparar o desempenho de microfiltração e ultrafiltração no pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar as condições operacionais ideais de velocidade de escoamento, pressão de operação e intervalo de retrolavagem para cada membrana utilizada;
- Investigar e comparar o comportamento de microfiltração e ultrafiltração na remoção de poluentes e nos valores de fluxo de permeado e;
- Avaliar a eficiência da limpeza química das membranas com hipoclorito de sódio.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. A indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo

O setor de celulose e papel engloba as unidades industriais que fabricam celulose, papel e artefatos de papel (IPT, 1988). Segundo Montebello e Bacha (2011), esse grupo de indústrias juntamente com as florestas, a indústria de editoração e gráfica, mais os distribuidores vinculados a essas indústrias formam a cadeia produtiva do setor de celulose e papel.

Conforme relata Lima-Toivanen (2013), a América do Sul destaca-se mundialmente como região fabricante de celulose de alta qualidade (principalmente celulose de eucalipto), sendo que o destaque nessa área ocorreu devido aos investimentos em tecnologia para obter maior produção, principalmente em relação aos cultivos produtivos de *Pinus radiata* e *Eucalyptus*, principal matéria prima utilizada no setor papelero.

O Brasil contribui consideravelmente no mercado global de celulose e papel, ocupando hoje o quarto lugar da produção mundial de celulose e o nono lugar na produção de papel, com produção anual de 10 milhões de toneladas de papel e 14 milhões de toneladas de celulose, sendo o maior produtor mundial de celulose de fibra curta (BRACELPA, 2013).

A IPC contribui significativamente para o desenvolvimento econômico do Brasil. Nos últimos anos, esse setor intensificou as exportações, conquistou novos mercados e manteve o saldo comercial positivo, que alcançou US\$ 4,7 bilhões em 2013. Os principais destinos dessas exportações foram: Europa (42% das vendas externas), China (26%), América do Norte (20%), Ásia e Oceania (8%). Além disso, as IPCs brasileiras empregam 129 mil trabalhadores diretos e 640 mil indiretos (BRACELPA, 2013).

Os quatro maiores grupos de produção de polpa no Brasil são a Aracruz, Suzano, Votorantim (atual Fibria) e Klabin, que juntos respondem por 64,8% da produção total (MONTEBELLO e BACHA, 2012).

No Estado do Paraná o setor de papel e celulose constitui-se de 31 fábricas de papel, 4 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).

De acordo com os dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2013) a área ocupada por plantios florestais de Eucaliptos e Pinus no Brasil são de 6.664.812 hectares, sendo 76,6% correspondente à área de Eucaliptos e 23,4% aos plantios de Pinus.

A madeira obtida a partir das árvores da floresta constitui a principal matéria-prima para produção de pasta de papel. O pinus (conífera) e o eucalipto (folhosa) são as principais espécies de madeiras utilizadas como matéria prima pelas indústrias de papel e celulose. A primeira, também conhecida por árvores de madeira macia, do inglês *softwood*, é nomeada por alguns autores como árvores de madeira de fibra longa, de igual modo, as folhosas conhecidas como árvores de madeira dura, do inglês *hardwood*, são nomeadas de madeira de fibra curta. O papel geralmente consiste numa combinação de fibras duras e fibras moles (BURGUER e RICHTER, 1991).

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

Ainda de acordo com os mesmo autores, a celulose é o principal constituinte da parede celular da fibra, podendo ser definida como um polímero linear formado por um único tipo de unidade de açúcar, a β -d-glicose. A celulose 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. As hemiceluloses preenchem os espaços das paredes celulares das plantas, e por serem compostos solúveis em água, normalmente são retiradas durante o processo de polpação.

A molécula de lignina consiste em um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano, sendo sua 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. Este material é composto

por hormônios vegetais, resinas e ácidos graxos. Tais substâncias são altamente tóxicas à vida aquática e, particularmente, são responsáveis pela toxicidade aguda de efluentes de papel e celulose.

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

Tabela 1 - Composição química dos diferentes constituintes da madeira de fibras duras e moles.

	Mole	Dura
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)

3.2. Etapas do processo produtivo da indústria de papel e celulose

3.2.1. Polpação

A madeira é composta por várias camadas de fibras, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que atua como ligante. O processo em que a madeira é tratada mediante a utilização de energia química ou mecânica para que ocorra a separação das fibras, formando polpa (pasta celulósica) é chamado de polpação.

A polpação é a primeira fase da produção de papel, podendo ser realizada por meio de diferentes métodos: mecânicos, termomecânicos, semiquímicos e químicos (IPT, 1988, POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004, PIOTTO, 2003, CETESB, 2008, JUDD e JEFERSON, 2003, MUDADO, s/a). Esses mesmos autores discorreram sobre os diferentes tipos de processamento:

- Processo Mecânico (MP): O rendimento da polpa por esse método é em torno de 90-98%, sendo esta altamente colorida. As principais aplicações dessa pasta mecânica são para a produção de papel para jornais, revistas, embrulho, dentre outras.

- Processo Termomecânico (TMP): Este processo envolve a vaporização (140 °C) da matéria-prima sob pressão, durante um curto período de tempo e tem como objetivo provocar a transição do estado rígido da madeira para o estado plástico. Após essa etapa, a madeira segue para o processo de desfibrilamento em refinador a disco. O

rendimento obtido por esse processo é levemente inferior ao obtido com o processamento mecânico, cerca de 92 a 95%, porém, a pasta final proporciona melhor qualidade do papel, com maior resistência mecânica e melhor impressibilidade.

- Processo Semiquímico: Primeiramente a matéria prima é tratada com produtos químicos e em seguida é submetida ao tratamento mecânico para separar as fibras. A eficiência da pasta obtida varia de 60 a 90%.

- Processo Químico (Kraft): É a forma mais comum de formação de pasta em todo o mundo, sendo utilizado para produção de mais de 90% de polpa celulósica produzida no Brasil. Basicamente, o processo Kraft consiste no cozimento da madeira com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, a temperatura em torno de 160 a 170 °C.

Nessa pesquisa será dada ênfase ao processo Kraft, pois o efluente estudado provem de uma indústria que utiliza esse processo na etapa de polpação. A descrição do processo apresentado é baseada principalmente em Mudado (s/a).

Na maioria das indústrias brasileiras a madeira é entregue em forma de toras no pátio de madeiras. Caso não tenham sido descascadas na floresta, as toras são enviadas aos descascadores mecânicos. Deve-se retirar a casca da madeira, pois sua presença deprecia a qualidade da polpa celulósica a ser produzida, além de comprometer o desempenho do processo.

Na etapa de preparo da madeira para digestão, uma das maiores fontes poluidoras é o descascamento, o qual pode ser feito via seca ou úmida. No Brasil as fábricas de polpa celulósica Kraft utilizam o descascamento via seca, e com isso não há lançamentos de cargas aos efluentes hídricos nesta etapa.

Após descascamento, as toras são geralmente lavadas a fim de retirar impurezas tais como areia e terra presentes na superfície que são danosas ao processo. Após essa etapa, as toras de madeira são transformadas em cavacos, através de picadores de alta potência, para facilitar a penetração ou impregnação pelo licor de cozimento que possui reagentes ativos (NaOH e Na₂S) do processo. Os cavacos a serem enviados ao processo são selecionados em peneiras vibratórias e depois armazenados ao ar livre. Os cavacos rejeitados (com dimensões maiores ou menores ao do padrão de aceite) são utilizados como biomassa para queima nas caldeiras.

Cabe salientar que a uniformidade da espessura dos cavacos constitui um parâmetro de muita importância em aspectos ambientais, visto que melhora as

condições de cozimento e evita geração excessiva de rejeitos na etapa posterior de depuração.

Os cavacos são enviados ao digestor, onde são tratados quimicamente pelo licor de cozimento, composto pela solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (conhecido como licor branco). Durante a digestão, a temperatura é elevada até alcançar de 165 a 170 °C. Durante esse período de tratamento termoquímico, a lignina é degradada, o que permite a segregação das fibras, obtendo-se massa composta pelas fibras separadas (individualizadas) e pelo licor residual que, devido a sua coloração muito escura, é conhecido como licor negro. Essa massa escura segue para filtros lavadores, onde a polpa celulósica é separada do licor negro.

O licor negro, contendo parte da madeira que foi degradada durante o cozimento (cerca de 50%) e os reagentes de cozimento, é encaminhado para o setor de recuperação, onde é queimado na caldeira para produção de energia (o licor negro é um considerável recurso energético) e recuperação dos reagentes utilizados no cozimento (WALLBERG et al. 2002).

A polpa celulósica obtida após o cozimento e lavagem, contém ainda, pequeno teor de lignina residual que, mesmo em baixas concentrações (aproximadamente 2,5%), já é suficiente para ocasionar coloração marrom à polpa de celulose. Devido à cor escura da polpa resultante, fibras Kraft exigem considerável branqueamento para torná-las utilizáveis.

Para remoção da lignina residual, a polpa é encaminhada para a etapa de branqueamento, na qual os grupos cromóforos (extrativos da madeira, íons metálicos, dentre outros) remanescentes, que causam coloração marrom, são removidos, tendo como produto final uma polpa branca de alta alvura.

O rendimento do processo Kraft situa-se entre 50 a 60 % e o tempo de duração dessa etapa pode variar de 30 minutos até aproximadamente 2 a 3 horas. A empregabilidade dessa polpa está na produção de papéis cuja resistência é o fator limitante, como sacolas de supermercado, sacos de cimento, dentre outros.

3.2.2. Branqueamento da polpa

A tecnologia de branqueamento busca melhorar as propriedades da polpa, dando continuidade ao processo de deslignificação. Essa etapa inicia-se com a adição

de reagentes mais específicos para alcançar elevado grau de alvura da polpa e termina com a eliminação desses reagentes da reação (AMARAL, 2009).

Dependendo do reagente utilizado, a celulose pode ser classificada em: Standard (STD), TCF (Total Chlorine Free) e ECF (Elementary Chlorine Free). No primeiro processo SDT utiliza-se o cloro molecular como agente alvejante, no processo TCF o branqueamento ocorre sem uso de cloro molecular, e o EFC acontece sem uso de compostos clorados.

O uso extensivo de cloro ocasiona numerosos inconvenientes ambientais, tais como formação de subprodutos como trihalomentanos (THMs) na presença de carbono orgânico e os compostos orgânicos halogenados (AOX) (GAHLEITNER et al. 2014). A concentração desses poluentes no efluente é diretamente proporcional ao consumo de cloro durante o processo (SAVANT et al. 2005).

O próprio objetivo do branqueamento faz com que o efluente seja rico em fragmentos de lignina e em carboidratos, além de conter uma variedade de subprodutos clorados, tais como fenóis, clorofenóis, cloroligninas, dioxinas, derivados de cartecol e guaiacol (IPT, 1988). Muitos desses poluentes possuem potencial de toxicidade e mutagenicidade, sendo de difícil degradação biológica e tendem a bioacumular no meio ambiente (FREIRE et al. 2001). Na Tabela 2 são apresentadas as espécies químicas formadas durante a etapa de branqueamento.

Tabela 2 - Compostos organoclorados identificados no efluente de branqueamento.

Tipo	Número de variedades	Quantidade (g/t de polpa)
Ácidos clorados	40	Acima de 500
Clorofenóis	40	Acima de 100
Aldeídos e cetonas cloradas	45	500
Ácidos carboxílicos	45	-
Outros derivados	20	-

Fonte: VAZ, 2004.

Diante dessa problemática, o cloro molecular tem sido substituído por outros agentes branqueadores como ozônio, oxigênio, peróxido e ácido peracético (AMARAL, 2009). Assim, atualmente o branqueamento ECF é a tecnologia dominante no segmento de celulose comercial de alta alvura, em que cerca de 75% da celulose química

branqueada do mundo é produzida com essa tecnologia. No Brasil, a celulose ECF já responde por mais de 70% da produção (VENTORIN et al. 2009).

De acordo com a CETESB (2008) a planta de branqueamento é a etapa que consome maior quantidade de água dentro do processo produtivo, e também é a maior fonte de poluição, sendo em algumas fábricas responsável pela geração da metade dos efluentes líquidos. Mudado (s/a) menciona que são gerados em torno de 15 a 30 m³ de efluente de branqueamento por tonelada de polpa produzida.

Eskelinen et al. (2010) relatam que a grande quantidade de efluentes gerados na etapa do branqueamento é um dos mais importantes problemas de poluição da água que precisa ser enfrentado internacionalmente com urgência no século 21 para melhoria da proteção ambiental.

3.3. Aspectos ambientais relacionados às ICPs

A indústria de papel e celulose é a sexta maior poluidora ambiental, sendo fonte de vários poluentes na fase líquida, sólida e gasosa (ALI e SKEEKRISHMAN, 2001). Destaca-se a poluição dos corpos d'água como a mais preocupante devido aos consideráveis volumes de efluentes que são gerados por tonelada de polpa produzida. De acordo com Eskelinen et al. (2010) são consumidos entre 25 m³ a 225 m³ de água por tonelada de polpa produzida, sendo esse volume relacionado diretamente com o volume de efluente gerado na indústria.

As características dos efluentes gerados nesta indústria dependem do tipo do processo produtivo, dos tipos de madeiras, das tecnologias aplicadas, das práticas de gestão, do reúso ou não do efluente e da quantidade de água a ser utilizada no processo (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Os efluentes das IPCs são geralmente caracterizados por altos teores de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), cor, sólidos suspensos e temperatura. Pode-se também apontar a presença de outros poluentes como tensoativos, compostos clorados (AOX), metais pesados, soda cáustica, lignina, dentre outros (CETESB, 2008). Caso esses efluentes sejam despejados sem o tratamento adequado nos corpos hídricos os efeitos potenciais serão: impactos térmicos, formação de espuma, problemas de cor e perda da beleza estética, aumento da quantidade de substâncias tóxicas na água, podendo causar a morte de zooplâncton e peixes, bem como desequilíbrio do ecossistema no entorno da indústria (SOLOMAN et al. 2009).

Haja vista a problemática ambiental dos efluentes papaleiros é de grande importância o seu tratamento. Além disso, sabe-se que as pressões dos órgãos ambientais, as exigências dos clientes, a escassez de água, a cobrança da sociedade cada vez mais atenta às questões ambientais também tem impulsionado as indústrias a melhorarem continuamente seu desempenho ambiental (KOPRA et al. 2013).

No Brasil, o padrão de lançamentos de efluentes quanto a parâmetros físicos químicos e biológicos são descritos na Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em complemento à Resolução nº357 de 2005 (CONAMA). Nessas são estabelecidos os padrões, as condições e as exigências de lançamento de efluentes tratados em corpos receptores. De acordo com estas resoluções, os efluentes não podem apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos em estudos feitos no próprio efluente e, dependendo da classe de enquadramento do corpo receptor, estes também não podem conferir toxicidade ao corpo receptor, devido a combinações e ou alterações de substâncias neles contidas.

3.4. Tratamento de efluentes das ICPs

As ICPs tem sido confrontadas cada vez mais com limitações rigorosas quanto à poluição ambiental ao longo das últimas décadas e a mesma tendência continuará no futuro. As ICP são cobradas em reduzirem as descargas de DBO, DQO, COT e nutrientes (LEVISKA et al. 2008). De acordo com esses autores, as indústrias papaleiras estão sendo forçadas a implementar técnicas mais eficientes de tratamento de efluentes para se enquadrarem nos padrões legais exigidos.

As estações de tratamento das ICPs normalmente contemplam tratamento preliminar, tratamento primário, seguido de tratamento secundário, e em alguns casos quando o efluente não atinge o padrão de lançamento pode-se incorporar o tratamento terciário (THOMPSON et al. 2001).

O tratamento preliminar é constituído por medidor de vazão, gradeamento e desanador, sendo que nesta etapa são removidos sólidos grosseiros e grãos de areia, silte e argila. As finalidades principais dessa etapa são a proteção dos dispositivos (bombas e canalizações) e a proteção das unidades de tratamentos subseqüentes (SPERLING, 2005).

O tratamento primário geralmente tem por objetivo a clarificação do efluente com base em métodos físico-químicos (sedimentação ou flotação) (SPERLING, 2005),

que resulta na remoção de 80 a 90 % de sólidos sedimentáveis nas ETEs das IPCs (THOMPSON et al. 2001). Em contraposição, essa etapa tem muito pouco efeito sobre a remoção de DQO, DBO e COT (FONTAINER et al. 2005).

Após passar pelas etapas anteriores o efluente é encaminhado para tratamento biológico, geralmente aeróbio (lagoas aeradas, lodos ativados). O tratamento anaeróbio não é recomendado para efluentes papaleiros devido às concentrações de enxofre que levar a formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S), inibidor do tratamento anaeróbio (TAMBOSI, 2005).

O sistema de lodos ativados é o mais utilizado para tratamento biológico de efluente industrial, especialmente os das IPCs. Vale salientar, entretanto que também no sistema de lodos ativados, segundo Piveli e Kato (2005) a presença de sulfeto nos despejos produz intumescimento filamentososo do lodo, devido, principalmente à presença da bactéria *Thiothrix* que é quimiodeutrófica, obtendo energia através da oxidação dos sulfetos.

Fontainer et al. (2005) relatam que o tratamento secundário remove em torno de 73 a 99 % de DBO e 50 a 92 % de DQO de efluente de fábricas de celulose; no entanto o autor afirma que o efluente ainda contém compostos recalcitrantes e a matéria orgânica que requerem tratamento terciário.

Assalin e Duran (s/a) ao estudarem a eficiência do tratamento de efluente papaleiro por meio de um sistema de lodos ativados concluíram que houve remoção de 50 % de DQO, 35 % de cor, 17 % de compostos fenólicos e 50 % de SS. Os autores notaram que a eficiência do sistema de lodos ativados é bastante limitada para esse tipo de efluente necessitando de tratamento complementar, devido à presença de ligninas e taninos que não são biodegradáveis e conferem cor ao efluente; já os compostos fenólicos inibem a biomassa do sistema, e a grande parcela de DQO presente é representada por compostos de menor biodegradabilidade.

Nesse contexto, o tratamento terciário tem como objetivo remover os compostos tóxicos e não biodegradáveis, e ainda complementar a remoção dos poluentes remanescentes restantes do tratamento secundário. Dentre as tecnologias terciárias aplicadas a efluentes de papel e celulose estão a coagulação, a flotação, a oxidação e os processos de separação por membranas (SOLOMA et al. 2009). Os PSM são uma boa opção no que diz respeito ao consumo de energia e são modulares, ou seja, podem ser facilmente dimensionados e adaptados para diferentes pontos do processo das indústrias (NUORTILA-JOKINEN e NYTROM, 1996).

Ao estudarem o tratamento de águas residuárias de uma indústria de papel e celulose na Itália aplicando PSM, Pizzichini et al. (2005) descreveram que a filtração por micro ou ultrafiltração seguido por osmose reversa produziu permeado com composição semelhante à água deionizada, enquadrando o efluente aos restritivos padrões de emissão da legislação europeia.

3.5. Membranas Filtrantes

Segundo Nuortila-Jokinen e Nytrom (1996), os processos de separação por membranas possuem ampla aplicação em diversos ramos da indústria, na alimentícia para concentração de leite e soro de queijo e clarificação de vinhos; na medicina para produção de órgãos artificiais; na automotiva para produção de combustíveis e recuperação de íons metálicos; no tratamento de água para dessalinização e eliminação de traços orgânicos e no tratamento de efluentes industriais para separação de óleo e água, e remoção de compostos recalcitrantes.

Uma das grandes colaborações dos PSM nas ETE das indústrias é proporcionar sistemas de tratamento compactos, com baixo consumo de energia e que produzem água de reúso e por isso, essa tecnologia tornou-se de interesse para as IPCs a partir da década de 1960 (WALLBERG et al. 2002).

A membrana é um filme fino e sólido que separa duas fases fluidas e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções quando aplicada algum tipo de força externa (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). São sistemas de separação de materiais, isto é, não ocorre transformação química ou biológica dos componentes durante a filtração. As fontes externas que impulsionam a filtração em membranas são pressão, sucção (pressão negativa) ou o potencial elétrico (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Deste modo, por ser permeável, a corrente de alimentação é dividida em duas correntes: 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). O desempenho dos PSM é determinado pela seletividade e pelo fluxo de permeado obtido. Na Figura 1 é ilustrado o processo de separação por membranas.

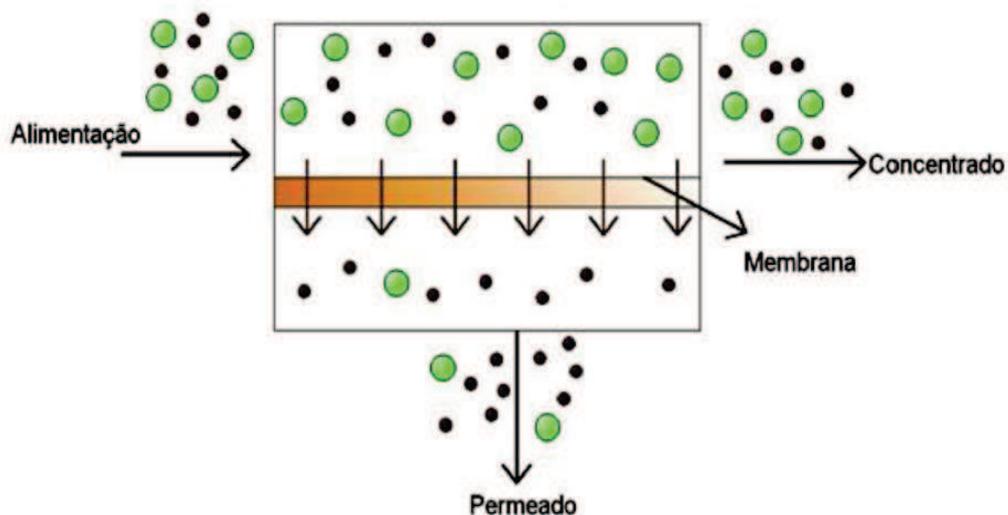


Figura 1- Esquema de definição do processo de membranas.

Fonte: Ribeiro, (2012)

O fluxo de permeado corresponde ao volume de fluido que passa através de uma unidade de área de membrana por unidade de tempo, conforme a Equação 1.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (\text{Eq 1})$$

Em que:

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

Q= vazão (L/h);

A= área da membrana disponível para filtração (m^2).

O fluxo de permeado é usualmente expresso em $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Bassetti (2002) relata que é desejável expressá-lo dessa maneira, pois se permite que a permeabilidade de uma membrana específica seja comparada à permeabilidade de outras membranas, com áreas distintas.

A seletividade da membrana varia de acordo com os tamanhos dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas dos polímeros componentes das membranas. Assim, as membranas podem ter diferentes propriedades físicas e químicas, apresentando dois tipos de estruturas, podendo ser orgânicas (ex: polímeros) ou inorgânicas (cerâmicas, carvão, vidro, metálicas), densas ou porosas. Tanto as

membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, isto é, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al. 2006).

Na Tabela 3 são mostradas algumas propriedades de membranas orgânicas e inorgânicas.

Tabela 3 - Características de membranas orgânicas e inorgânicas.

Propriedade	Membrana inorgânica	Membrana orgânica
Aplicação	MF, UF	MF, UF, NF, OR.
Resistência Térmica	Cerâmicas < 250 °C Carvão/Grafite < 180 °C Aço < 400 °C	Celulose de Acetato < 40 °C Polisulfona < 90 °C Aramida < 45 °C Poliacrilonitrila < 60 °C Polipropileno < 70 °C
Faixa de pH	0 - 14	Maioria dos polímeros: 2-12 Acetato de celulose: 4,5 < pH < 6,5
Resistência mecânica	Boa	Média a ruim, necessitam de suporte.
Tolerância a materiais oxidantes	Boa	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante (a maioria dos polímeros não resiste à ação de oxidantes).
Compactação	Não	Sim
Vida útil	10 anos	5 anos

Fonte: Schneider e Tsutiya (2001)

Em membranas densas não há virtualmente a presença de poros e, assim o material do polímero (material da membrana), combinado com outros fatores de operação determinarão o desempenho do sistema. Membranas densas são aplicadas em processos de osmose reversa e nanofiltração. Já as membranas porosas possuem poros fixos, os quais ditarão a eficiência do processo de filtração. O tamanho e a distribuição dos poros são os principais determinantes de quais contaminantes serão retidos e quais atravessarão a membrana, caracterizando com isso a seletividade da membrana (HABERT et al. 2006).

Nesse sentido, de acordo com a porosidade, as membranas são classificadas em membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), diálise (D), eletrodialise (ED), permeação de gases (PG) e pervaporação (PV). As pressões de operação serão diferenciadas de acordo com cada processo de separação (PUCCA, 2010; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Na Tabela 4 é apresentado um resumo da classificação das membranas.

Tabela 4 - Classificação dos diferentes tipos de membrana.

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 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<PM<2000	- Purificação de proteínas - Separação de compostos orgânicos e sais divalentes

Processo	Força Motriz	Mecanismo de Transporte	Material Retido	Aplicações
Diálise	Gradiente de Concentração	Difusão	Moléculas de PM > 5000	- Hemodiálise- Rim artificial - Separação de sais
Electrodialise	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 CO ₂ -CH ₄ -Fracionamento do ar

Fonte : Habert et al. (2006)

A configuração da membrana, isto é, sua geometria e a maneira como o sistema é montado e orientado em relação ao fluxo da água, é crucial para determinar o processo global de desempenho (SCOTT, 1995; JUDD, 2006). Existem cinco configurações de membranas: fibra oca, espiral, tubulares, planas (em placas) e capilares (SCOTT, 1995 e SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

De acordo com Pucca (2010), cada uma das configurações de membranas apresenta vantagens e desvantagens e sua escolha dependerá de fatores como: tipo de aplicação, espaço disponível (densidade de empacotamento), aspectos de escoamentos (minimização de polarização de concentração, perda de cargas admissíveis, etc.) facilidades de limpeza, dentre outros. Alguns aspectos estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Configurações de módulos típicos de membranas e algumas características.

Características	Placas Planas	Enrolada em Espiral	Tubular	Fibra Oca
Fator de empacotamento (m^2/m^3)	200-400	300-900	150-300	>1000
Diâmetro do canal de alimentação (mm)	5	1- 3	13	0,1-1,0
Método de Substituição	Placas	Elementos	Tubos	Módulo Inteiro
Facilidade de Limpeza	Fácil	Média	Fácil	Média

Por ser o módulo empregado nessa pesquisa, o tipo fibra oca será descrito mais detalhadamente.

No tipo fibra oca, a alimentação (sob pressão) é externa às fibras, e o permeado é coletado internamente ao longo das fibras ocas (SCOTT, 1995). Judd (2006) afirma que o *design* de fibras ocas possui custo relativamente baixo, se comparado com os demais. Dias (2011) destaca como outra grande vantagem dessa configuração o fato de apresentar uma densidade de empacotamento elevada, podendo chegar até $30000m^2/m^3$. Dessa maneira pode se reduzir a folga intersticial para o ponto em que existe possibilidade de entupimento (JUDD, 2006).

As fibras ocas são bastante empregadas nos processos de diálises (hemodiálises), osmose inversa e permeação de gases, e em escala industrial são aplicadas em módulos de micro e ultrafiltração. O diâmetro interno das fibras pode variar de $25 \mu m$ a 2 mm e o número e a posição das fibras ocas por módulo irão variar de acordo com o fabricante (SCHEIDER e TSUTIYA, 2001).

Na Figura 2 são apresentadas fotografias dos modelos das membranas tipo fibras oca.

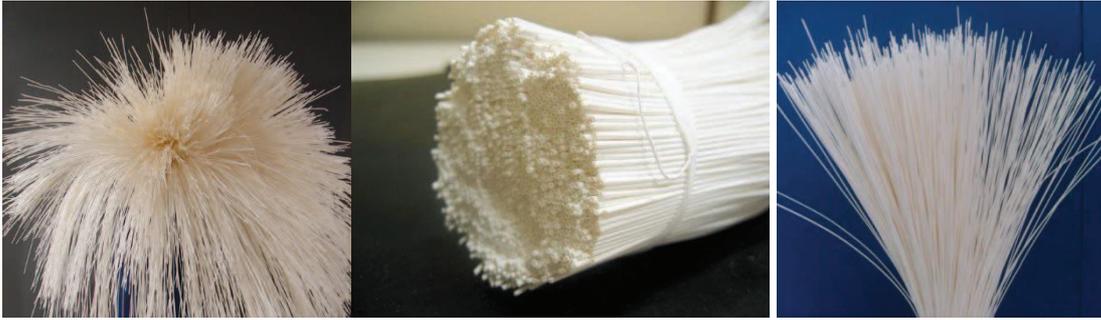


Figura 2 – Fibras ocas

Fonte: Pam Membranas, (2012)

De acordo com Judd (2006) ocorrem basicamente dois modos de operação nas membranas para se efetuar a separação do líquido: *dead-end* ou *cross-flow* (Figura 3). Nos equipamentos *dead-end* o fluxo de alimentação é bombeado e forçado a escoar perpendicularmente à superfície da membrana (HABERT et al. 2006). Nessa concepção, os poluentes filtrados se acumulam na superfície de separação, formando uma torta, com espessura torta proporcional ao tempo de filtração (CHERYAN, 1996). Segundo SCOTT (1995), a taxa de permeação do fluido diminui à medida que a espessura da torta aumenta, uma vez que os materiais retidos próximos à superfície da membrana provocam resistência adicional à transferência de massa do fluido, exigindo desta forma limpezas frequentes da membrana (RUI, 2011).

No modo *cross-flow* a alimentação é feita tangencialmente (paralelo) à superfície da membrana, originando duas correntes de saída, o concentrado e o permeado. Esse modo de filtração é mais favorável, pois minimiza o acúmulo de contaminantes sobre a superfície da membrana, uma vez que as forças de adesão da torta sobre a membrana são compensadas pelas forças de lavagem (cisalhamento) do fluido, o que permite que o sistema opere em condições de regime de transferência de massa (SILVA, 2009; SCOTT, 1995). Desta maneira, a filtração com fluxo tangencial colabora no controle da polarização de concentração e na redução da resistência de transporte, podendo manter elevados fluxos de permeado ao longo do período de operação (MULDER, 1996).

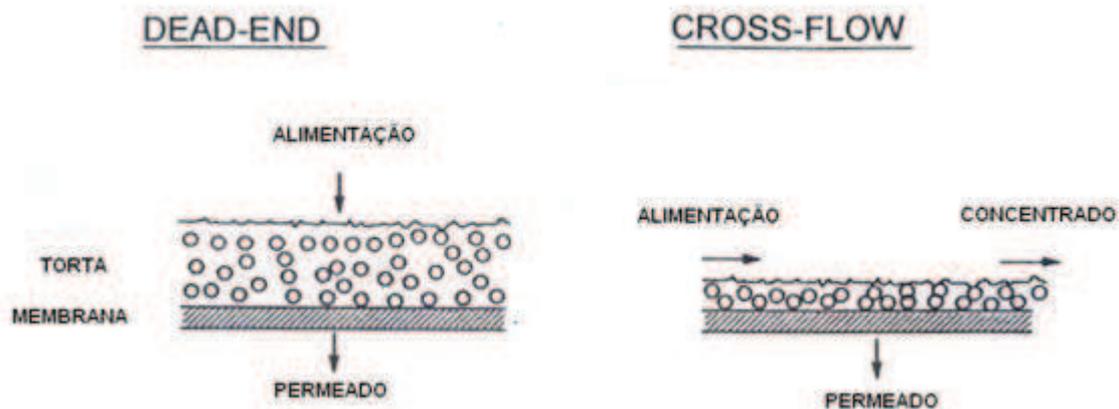


Figura 3 - Esquema de filtração *dead-end* e *cross-flow* (adaptado de CHEYRAN, 1998).

Normalmente, desde o início da filtração nos processos de separação por membranas nota-se uma queda no fluxo de permeado com o tempo, esse declínio é ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solvente, reduzindo o desempenho do sistema.

A polarização por concentração, a formação da camada gel, a colmatação e o *fouling* (este se caracteriza pela combinação de dois fenômenos, formação da camada gel e colmatação) provocam o decréscimo no fluxo, aumentando a resistência do fluido através da membrana por meio da formação de uma barreira adicional (SCOTT, 1995). A seguir serão descritos os mecanismos de colmatação, pois compreendê-los permite tomar decisões adequadas para minimizá-los, tais como a escolha da membrana apropriada, o procedimento de limpeza, as estratégias de operação, dentre outros.

3.6. Polarização de concentração

Durante a filtração enquanto o solvente é permeado, o soluto é parcialmente retido e começa a se acumular na superfície da membrana (VASAN e FIELD, 2006). Assim a camada de polarização é um fenômeno caracterizado pela formação de concentração de soluto da superfície da membrana até o seio da solução durante a permeação, ou seja, a concentração de soluto próximo à interface da membrana é maior do que no seio da solução. Desta forma gera-se um movimento difusivo deste soluto no sentido de voltar ao seio da solução, estabelecendo um perfil de concentração deste soluto nesta região (DAL CIN et al. 1996).

A concentração de solutos de pesos moleculares mais elevados como proteínas e látex na superfície da membrana pode resultar na formação da camada gel (GHIGGI, 2011), que proporciona uma resistência hidráulica adicional (DAL CIN et al. 1996)

Dentre as principais desvantagens da polarização por concentração, destaca-se o aumento da passagem de soluto através da membrana, a redução do fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana, o favorecimento de incrustações por deposição, e a precipitação de soluto caso a concentração exceda o limite de solubilidade da solução (MULDER, 1996).

Deve ser destacado que a polarização de concentração é um fenômeno reversível, isto é, após o término da operação de limpeza da membrana a permeabilidade é recuperada (HABERT et al. 2006).

Além da polarização por concentração, existe uma série de fatores que reduzem o fluxo de permeado, que é denominado *fouling* (HABERT et al. 2006). Segundo Koros et al. (1996) o *fouling* é causado pelo acúmulo de sólidos em suspensão ou dissolvidos na superfície da membrana.

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.

O *fouling* resulta em efeitos adversos no sistema de filtração, tais como diminuição no fluxo, aumento da pressão transmembrana (gerando uma maior demanda de energia), biodegradação dos materiais das membranas, diminuição dos intervalos entre as limpezas químicas e redução significativa do tempo de vida útil das membranas (SEIDEL e ELIMELECH, 2002 e KURNIAWAN et al. 2006). Esses danos resultam em altos custos operacionais (DAL CIN et al. 1996).

O *fouling*, conforme relatado por Cheyran (1998), pode ser irreversível devido à interação das partículas da alimentação com a membrana. Logo, o fluxo não pode ser recuperado somente pela manipulação das condições operacionais, necessitando-se de

limpeza química para se obter recuperação parcial ou total de permeado (ALMEIDA, 2002).

Existem diversos métodos para minimizar a colmatação das membranas, os quais se encontram apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Técnicas para melhorar o fluxo de permeado nos métodos diretos e indiretos.

Métodos Indiretos	Métodos Diretos
Pré -tratamento Químico	Limpeza hidráulica ou química periódica
Tratamento da superfície da membrana	Limpeza mecânica periódica
Seleção de condições ótimas de operação	Pulso inverso de permeado ou gás (retrolavagem)
	Uso de promotores de turbulência
	Uso de partículas abrasivas
	Membranas rotatórias; vibratórias
	Lâmina rotatória na superfície da membrana
	Uso de ultra-som

Como apresentado na Tabela 6 o pré-tratamento de efluentes e/ou uma rotina periódica de limpeza deve ser incorporada na operação do sistema de membrana como uma medida preventiva contra a possibilidade de severa colmatação da membrana (LAUTENSCHLAGER et al. 2009). Para Provenzi (2005) e Florido (2011), a limpeza das membranas é uma prática imprescindível de modo a obter maiores valores de fluxo permeado.

As limpezas da membrana podem ser realizadas por métodos físicos e químicos. Como exemplos de métodos físicos têm-se retrolavagem, vibração, circulação, aeração e relaxação (CHEN et al. 2003).

Os métodos físicos são baseados na força mecânica aplicada para remoção dos incrustantes da superfície da membrana. A retrolavagem é a técnica física mais comumente usada no PSM, principalmente em sistemas de MF e UF e consisti-se em bombear um fluido (água ou permeado) ou um gás através da membrana em sentido inverso ao da filtração, por um curto intervalo de tempo. Esses pulsos são realizados regularmente, limitando o acúmulo de partículas na superfície da membrana.

As limpezas químicas dependem exclusivamente das reações químicas entre os agentes de limpeza com os incrustantes, tais como reações de hidrólise, peptização, saponificação, solubilização e dispersão (CHEN et al. 2003) Cada tipo de incrustante e membrana exige certo tipo de agente de limpeza.

Nesse sentido, para restaurar a permeabilidade hidráulica das membranas as soluções alcalinas são consideradas eficientes na remoção de incrustação orgânica, enquanto que as soluções ácidas são consideradas eficazes para remoção de incrustação inorgânica (LEE et al. 2000). Segundo Oliveira (2007) alguns fatores como: poder de limpeza, estabilidade química e segurança são os mais importantes para selecionar um agente de limpeza.

Cabe salientar que a limpeza química freqüente não somente encurta o tempo de vida útil da membrana, mas também eleva o consumo de energia e produz correntes de concentrados com numerosos resíduos, os quais podem gerar inconvenientes ambientais (GAHLEITNER et al. 2014).

Geralmente para uma limpeza eficaz do ponto de vista operacional e econômico é necessária à conjugação de mais de uma técnica de limpeza (limpeza física+limpeza química) (AMARAL, 2009).

3.7. Fluxo Crítico

Conforme já relatado, um dos principais problemas em PSM conduzidos por pressão é a redução do fluxo de permeado abaixo da capacidade teórica da membrana. Sabe-se que a colmatação da membrana é um dos principais fenômenos responsáveis por esta diminuição do fluxo.

Desta forma, muitas pesquisas foram feitas sobre a evolução do fluxo de filtração em função da pressão aplicada (AMARAL et al. 2013, VAN DER MAREL et al. 2009, REMY et al. 2008, GUGLIELMI et al. 2007, BACHIN et al. 2006).

O conceito de fluxo crítico foi determinado por Field et al. (1995). Segundo esses autores, o fluxo crítico em processos de microfiltração e ultrafiltração é o fluxo abaixo do qual não ocorre declínio do fluxo com o tempo e acima do qual ocorre o *fouling*. Sendo, portanto importante operar os sistemas em valores um pouco abaixo de fluxo crítico.

Howell (1995) propôs fluxo crítico como sendo um fluxo abaixo da qual não existe fixação de partículas coloidais; Bachin et al. 2006 comentam que o fluxo crítico é

o "primeiro" fluxo de permeado em que se torna perceptível a incrustação, e que o valor crítico depende da hidrodinâmica do escoamento e possivelmente, de outras variáveis.

O fluxo crítico pode ser determinado de diferentes maneiras: pelo incremento de fluxo e monitoramento da pressão, em que o fluxo crítico é definido como o fluxo sobre o qual a relação entre o fluxo e a pressão torna-se não linear; ou pela imposição de uma pressão e monitoramento de fluxo, em que o fluxo crítico é determinado a partir do ponto em que ocorre a redução do fluxo com o tempo sob determinada pressão (Figura 4); ou quando pressão deve ser aumentada após certo período de tempo para manter o fluxo (JUDD, 2006). Alguns autores também utilizam o método de determinação pelo balanço de massa (KWON et al. 2000).

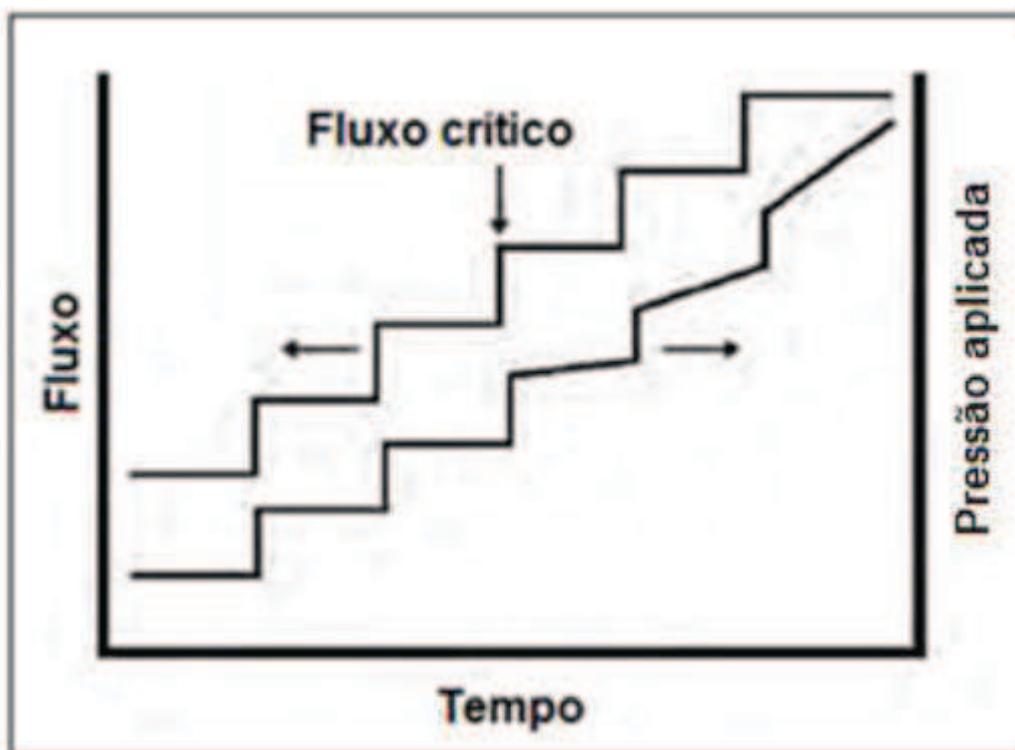


Figura 4 - Determinação de fluxo crítico por meio de imposição de fluxo e monitoramento da pressão (AMARAL, 2009).

De modo geral não é interessante operar PSM em condições acima do fluxo crítico, visto que gera alto consumo de energia, e conseqüentemente, aumento dos custos de operação. É provável que a comaltação seja irreversível nessas condições, e com isso há necessidade de realizar limpezas químicas ou mesmo substituições mais freqüentes das membranas. Logo determinar experimentalmente o fluxo crítico é fundamental para o sucesso da filtração (PROVENZI, 2005; VIERO, 2006).

3.8. Aplicação dos PSM no tratamento de efluente das indústrias de papel e celulose

As técnicas de PSM tem sido reportadas convenientes para as IPCs, podendo não somente serem usadas para recuperação de alguns produtos utilizados no processo de polpação, bem como para tratamento do efluente gerado, minimizando seu impacto ambiental (LAGE et al. s/a).

Wallberg et al. (2002) estudaram a recuperação de lignina presente no licor negro por meio de UF. As três membranas testadas nesse estudo possuíam tamanho médio dos poros de 4, 8 e 20 kDa, sendo a área de filtração de cada membrana testada de 0,047 m². Os experimentos foram conduzidos com velocidade de escoamento de 4 m/s, pressão da transmembrana de 560 kPa durante cerca de 30 minutos. Os autores obtiveram 80 %, 67 % e 45 % de recuperação de lignina para as membranas de 4, 8 e 20 kDa, respectivamente com alta pureza do licor do cozimento Kraft.

Mantari et al. (2002) fizeram uma comparação da MF ou UF como pré-tratamento alternativo de NF no tratamento de efluente final de indústria de papel, os fatores respostas do estudo foram fluxo de permeado, incrustação da membrana e retenção de contaminantes ao empregarem 800 Reynolds para velocidade de escoamento e pressão constante de 5,5 bar, os autores obtiveram permeado final praticamente livre de cor e compostos orgânicos para ambos os testes.

Silva et al. (1999) investigaram o emprego de MF no tratamento de efluentes de quatro indústrias de celulose e papel, a fim de testar a eficiência do processo de separação. Nestes estudos foram obtidos bons resultados quanto à remoção de sólidos suspensos, da turbidez e DQO para todos os efluentes testados. Durante os ensaios, o fluxo de permeado manteve-se em níveis aceitáveis e, dentre os quatros testes realizados, dois apresentaram viabilidade de implementação em escala real nas indústrias.

De acordo com Savant et al. (2006), os PSM tem sido extensivamente testados e aprovados no tratamento de efluente provenientes de indústrias Kraft para remoção de compostos clorados; Yao et al. (1994) alcançaram 99% de remoção de AOX aplicando UF em efluente de fábrica de celulose.

Nordin e Jönsson (2006) estudaram a UF para tratar o efluente do branqueamento de IPC, e observaram valores de remoção de DQO e sólidos totais de 96 e 93% respectivamente.

Amaral et al. (2013) avaliaram a recuperação de fibras do efluente do branqueamento através de MF e obtiveram 99% de recuperação.

Adiante dentro desta pesquisa serão melhores explorados os resultados das pesquisas com aplicação dos PMS nas IPCs.

Entretanto, para obtenção dos resultados dos trabalhos supracitados, foram variadas algumas condições operacionais, como velocidade tangencial, pressão aplicada na membrana e intervalo de retrolavagem. Tais variações demonstram a importância dos estudos em laboratório, pois nestes é possível variar com facilidade os parâmetros operacionais, contribuindo para realizar análise minuciosa desses parâmetros em função dos resultados obtidos e contribuindo para melhores resultados do sistema quando aplicado em escala real.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta pesquisa foram realizados ensaios em unidade de bancada de membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF). A primeira etapa da pesquisa, denominada Etapa I foi destinada à investigação das condições operacionais ideais para as membranas de MF e UF, tendo sido testadas: pressão de operação, velocidade de escoamento e frequência de retrolavagem. A segunda etapa, denominada Etapa II foi feita para avaliar a eficiência das membranas de MF e UF no tratamento de efluentes provenientes da indústria de papel e celulose.

Nos experimentos praticados foram realizados ainda estudos comparativos de colmatação das membranas, bem como a remoção de poluentes presentes no efluente industrial.

4.1. Efluente da indústria de papel e celulose estudada

O efluente empregado para realização desta pesquisa foi concedido por uma indústria de celulose e papel do Estado do Paraná.

Na Figura 5 é apresentado o fluxograma da ETE (Estação de Tratamento de Efluente) da indústria. A referida estação possui vazão de projeto de 4000 m³/dia. A estação é composta pelas seguintes unidades seqüenciais: calha parshall, grade, caixa de areia, decantador primário, caixa de mistura de nutrientes, onde se adiciona antiespumante e se faz a correção de pH, reator biológico aerado de crescimento aderido (MBBR), tanques de aeração, decantador secundário e unidade de ultrafiltração. O processo de polpação empregado nessa indústria é do tipo Kraft.

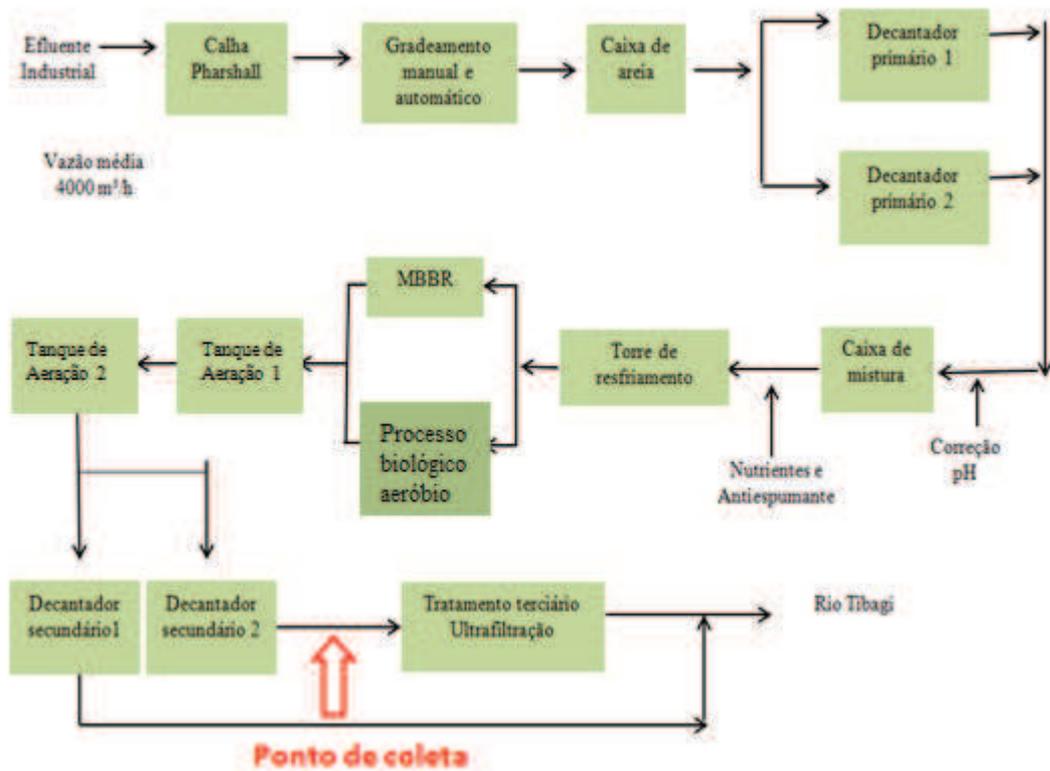


Figura 5 – Fluxograma da estação de tratamento do efluente da indústria de papel e celulose.

O efluente foi coletado na saída do decantador secundário e enviado ao laboratório para realização dos experimentos a temperatura ambiente. A coleta e a preservação das amostras de efluente foram realizadas de acordo com a norma NBR9898.

Os experimentos e as análises físico-químicas de caracterização do efluente e do permeado foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade de Água do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO - Irati-PR).

Para caracterização das amostras do efluente bruto e do permeado as análises físico-químicas foram realizadas com determinação dos métodos especificados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005): turbidez (método 2130-B), cor (2120 B), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (2540C), DQO (Método 5220D), pH (método 4500-H⁺B), Absorbância 254 (ABS₂₅₄) (Absorbância no comprimento de onda 254 nm), Lignina/Tanino (método 5550B).

4.2. Aparato experimental utilizado na pesquisa: Unidade piloto de membranas

Os ensaios na unidade de bancada de membranas de MF e UF foram realizados em escala laboratorial com equipamento de bancada adquirido da PAM Membranas Seletivas Ltda. O sistema piloto de membranas de MF e UF opera da seguinte forma: uma bomba do tipo diafragma 55 PSI, que atinge pressões até 4 bar, segundo o fabricante bombeia o efluente de um tanque de armazenamento de polipropileno com 10 litros de capacidade até o módulo de permeação. No equipamento é utilizado o princípio de filtração tangencial com sentido de filtração de fora para dentro das fibras.

Na Figura 6 é mostrada a representação esquemática do sistema e foto da unidade piloto de membranas MF e UF.

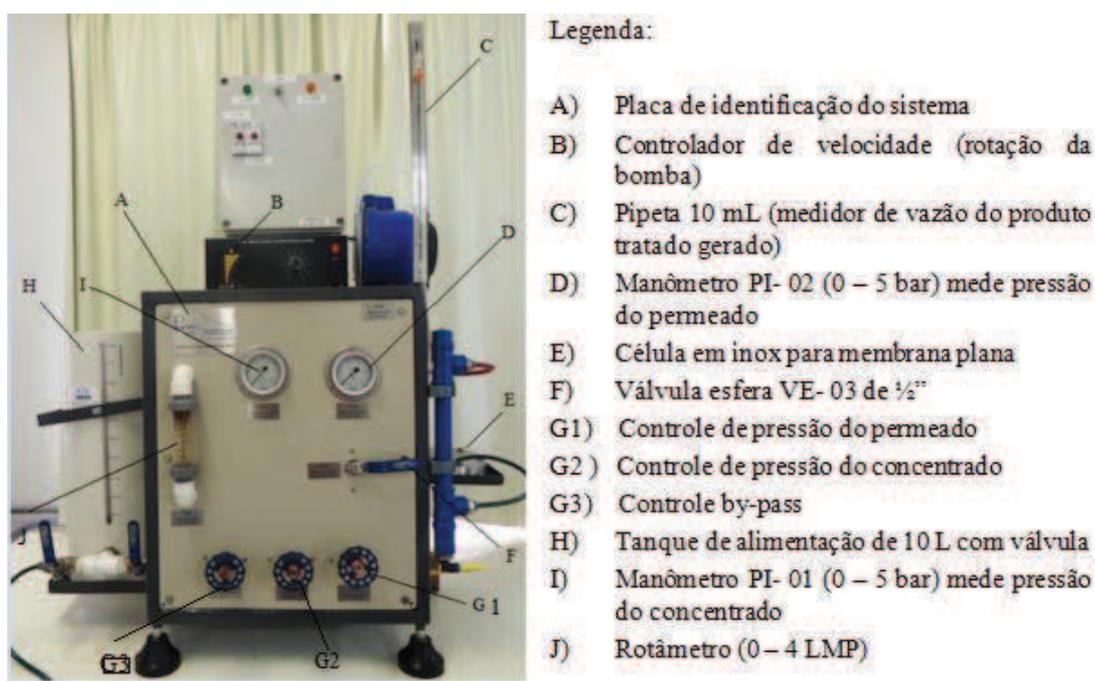


Figura 6 - Fotografia do equipamento piloto utilizado nos experimentos de MF e UF.

Durante os experimentos, o equipamento piloto de MF/UF foi operado com recirculação total de permeado para o reservatório de alimentação, salvo quando necessária a coleta de amostras para análises físico-químicas.

4.3. Características das membranas microfiltração e ultrafiltração utilizadas na pesquisa

As membranas utilizadas foram de geometria cilíndrica, do tipo fibra oca, fixadas na carcaça de policloreto de vinila (PVC). Na Figura 8 é ilustrado como era realizada a ligação entre o módulo de filtração e o equipamento. A a alimentação (efluente bruto) do módulo era feita pela mangueira de cor verde, o permeado (efluente filtrado) corre pela mangueira de cor amarela situada na extremidade do módulo, e o concentrado retornava ao tanque pela mangueira de cor vermelha. A operação é feita pela pressurização da carcaça dos módulos.

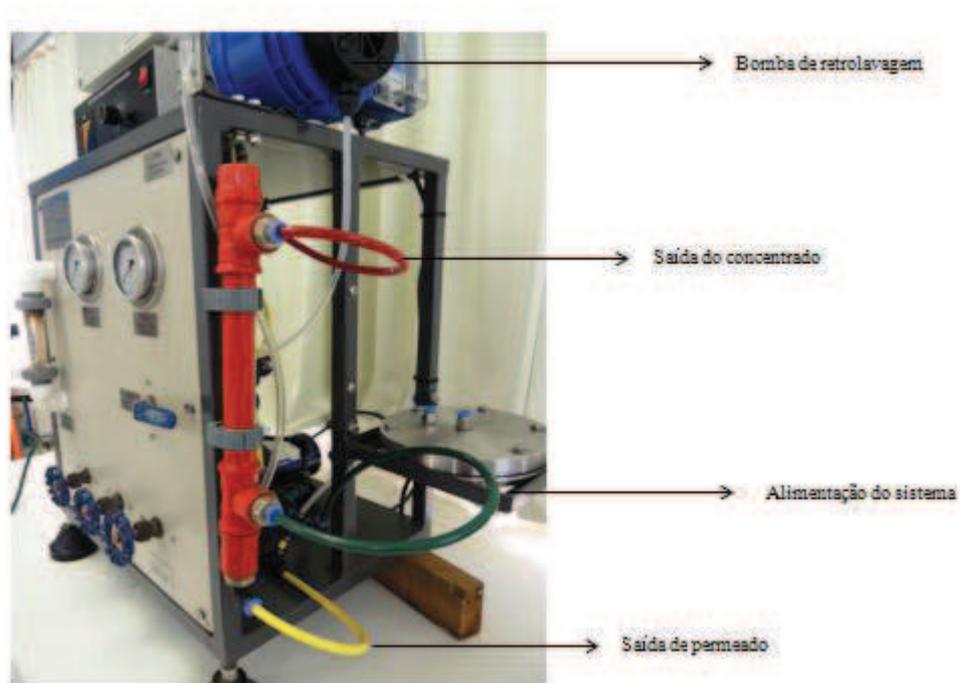


Figura 6 - Fotografia de um dos módulos de membrana (UF) empregado nessa pesquisa pressurizado.

Na Tabela 7 são apresentadas as características dos módulos de microfiltração e ultrafiltração testados na pesquisa.

Tabela 7 – Propriedades dos módulos de MF e UF utilizados nos testes.

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
Empacotamento (m²/m³)	1000	1000
Área de filtração (m²)	0,090	0,090

4.4. Permeabilidade Hidráulica

Para avaliação da permeabilidade hidráulica das membranas (L_p), foram realizados testes de filtração utilizando água destilada, variando a pressão de transmembrana (PTM) aplicada. A partir dos valores obtidos de fluxo de permeado para cada pressão aplicada (Equação 2), foi desenvolvida a curva de fluxo do permeado *versus* PTM. O coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais determina a permeabilidade hidráulica da membrana. A avaliação da permeabilidade da membrana pode ser utilizada para determinar a necessidade e a eficiência de limpeza da membrana. Os valores de L_p podem ser determinados pela Equação 2.

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (\text{Eq 2})$$

Em que,

J_p = Fluxo de permeado (L.m². h⁻¹);

L_p = permeabilidade hidráulica (L.m². h⁻¹.bar);

ΔP = variação de pressão na membrana (bar).

Em cada ensaio de filtração realizado investigou-se a permeabilidade hidráulica das membranas, tendo sido realizadas medições antes do período de filtração e após a limpeza química.

4.5. Limpeza Química da Membrana

Após cada ensaio de filtração nas membranas de MF e UF foi realizada a limpeza química da membrana com o intuito de auxiliar na remoção dos materiais incrustantes e recuperar o fluxo de forma semelhante ao inicial da membrana nova. Para limpeza foi utilizada solução de hipoclorito de sódio (1000 mg/L) em contato com a superfície externa da membrana durante o período de aproximadamente 1 hora. Esse procedimento foi realizado com os módulos fora da unidade piloto, mantendo as membranas submersas na solução de limpeza.

4.6. Etapa I - Efeito das condições operacionais no fluxo de permeado

O efeito das condições operacionais no fluxo do permeado foi avaliado através do monitoramento do perfil de fluxo durante a operação nas diferentes condições testadas. As variáveis operacionais investigadas nessa pesquisa foram velocidade de escoamento, frequência de retrolavagem e pressão de operação.

4.6.1. Efeito da variação da velocidade de escoamento

A determinação do número de Reynolds para a avaliação da velocidade de escoamento foi feita com base em Amaral et al. (2013), que utilizou unidade de bancada de membrana semelhante a desta pesquisa empregando efluente da etapa do branqueamento.

Desta forma, nesta pesquisa utilizaram-se valores de número de Reynolds de 1226, 1653 e 2043, para vazões de entrada 72, 96 e 144 L/min, observou-se os valores de fluxos de permeado ao longo da operação.

No tempo final de cada teste foi avaliada a remoção dos parâmetros turbidez e DQO pelas membranas. Os testes foram conduzidos a pressão de 1 bar.

4.6.2. Determinação do fluxo crítico

Após determinada a condição ótima de velocidade de escoamento, a pressão de operação foi otimizada por meio da análise do perfil de fluxo crítico. O presente procedimento visa determinar a pressão de operação que ocasiona menor intensidade de incrustação na superfície da membrana.

A determinação da pressão crítica foi realizada mediante incremento da pressão com acompanhamento do fluxo de permeado com o tempo.

Baseado no trabalho de Amaral et al. (2013) foram escolhidas cinco pressões de operação para investigar a pressão crítica: 0,5, 0,75, 1,0, 1,25 e 1,5 bar. Foi feita a contínua medição do fluxo de permeado em intervalos regulares (15 minutos) em cada pressão testada, totalizando 75 minutos de operação.

O fluxo crítico é definido como o maior valor de fluxo permeado onde não se observa diminuição do fluxo permeado com tempo.

4.6.3. Intervalo de retrolavagem

Os testes de retrolavagem foram realizados para verificar a recuperação de fluxo permeado frente à operação de limpeza física das membranas. A retrolavagem foi imposta no intervalo de 10 minutos com frequência de 30 e 60 segundos retrolavando. Os ensaios foram realizados com pressão de 1 bar. O controle dos pulsos de retrolavagem foi feito por meio de bomba dosadora da marca Exatta (Figura 9). Os potenciômetros localizados no painel frontal da bomba proporcionam o controle de vazão através do número de ejeção por minuto.

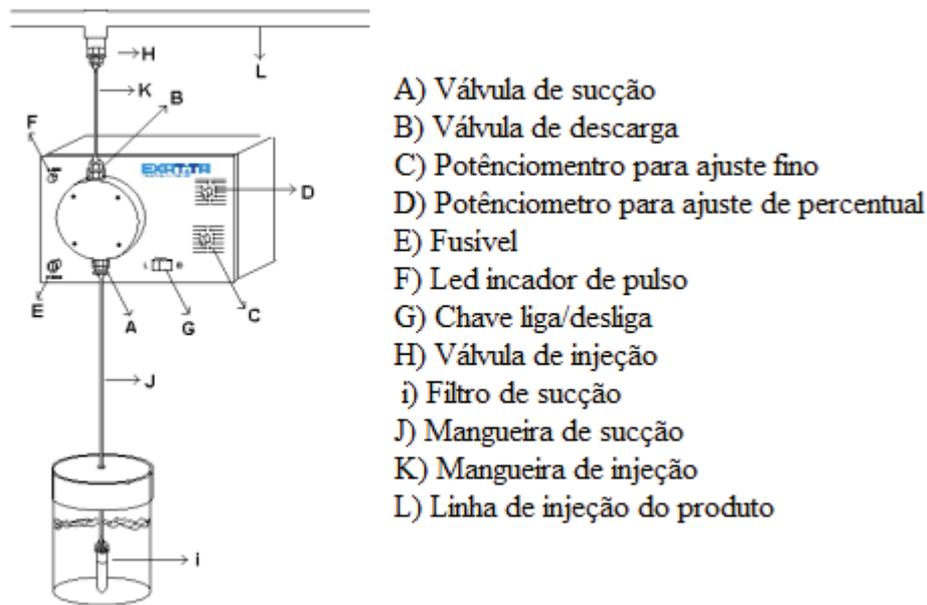


Figura 7 - Desenho esquemático da bomba dosadora utilizada na retrolavagem.

4.7. Etapa II- Avaliação do desempenho de MF e UF no pós-tratamento de efluente da indústria de celulose e papel

Dada as condições ótimas de pressão de operação, retrolavagem e velocidade de escoamento o efluente da indústria papel e celulose (denominado efluente bruto) foi submetido às membranas de MF e UF. Para avaliação da eficiência dos tratamentos foram avaliados o fluxo de permeado e a remoção de poluentes ao longo dos períodos de operação.

Antes dos ensaios de filtração e após a limpeza química, as membranas eram submetidas ao teste de permeabilidade hidráulica.

Para avaliação da eficiência do tratamento foi investigado o fluxo de permeado e a remoção de poluentes ao longo do período de filtração, foram determinados os seguintes parâmetros nas amostras de permeado: DQO, turbidez e cor verdadeira, e o fluxo. Esses parâmetros foram medidos a cada 20 minutos durante duas horas de operação.

As análises de pH, lignina e tanino e ABS_{254} foram realizadas nas amostra de permeado (composta) após duas horas de operação.

O fluxo de permeado foi obtido medindo-se a vazão de permeado com auxílio de um cronômetro e de uma proveta de 10 ml, efetuando-se a conversão de unidade para fluxo através da Equação 3.

$$J_{perm} = \frac{Q_{perm}}{A} \quad (\text{Eq 3})$$

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).

Para avaliação da eficiência de remoção dos poluentes foi utilizada a Equação 4.

$$\% \text{ rejeição} = \left[\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right] \times 100 \quad (\text{Eq 4})$$

Em que: C_0 e C_1 representam concentração do poluente na alimentação e no permeado, respectivamente.

4.8. Análise de dados

O levantamento de dados em uma pesquisa está sujeito a erros experimentais. Desta forma a maneira mais adequada para analisar os dados obtidos é através de aplicações de métodos estatísticos. Marquez (2007) reporta algumas vantagens da utilização de análises estatísticas em pesquisas experimentais, dentre elas a redução do tempo de experimentação, pois permite a otimização do número de experimentos, redução dos custos relativos à execução dos ensaios, fato que está relacionado a quantidade de experimentos, a avaliação e a minimização do erro experimental, otimização multivariada e ainda a verificação conjunta da influência das variáveis estudadas no experimento.

Como já descrito, esta pesquisa foi dividida em três etapas. Para auxiliar na interpretação dos dados e aumentar a confiabilidade nos resultados foram empregados diferentes metodologias estatísticas baseadas em diferentes delineamentos experimentais conforme o objetivo de cada etapa.

Cabe mencionar os dados foram previamente checados quanto à gaussianidade de resíduo e homogeneidade de variâncias pelo teste de Kormogorov-Smirnov e Bartlet, 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 Statistica®, versão 6.0.

4.8.1. Etapa I – Investigação das condições operacionais ideais para as membranas de MF e UF.

4.8.1.2. O efeito da velocidade de escoamento no fluxo de permeado

Para verificar a influência da velocidade de escoamento no fluxo de permeado (variável dependente) foi efetuado delineamento experimental com dois fatores hierarquizados, onde o fator principal ou ninho foram as membranas (MF ou UF) e o fator tempo de operação ficou subjogado ou aninhado ao fator tipo de membrana.

A influência do número de Reynolds na qualidade do permeado produzido nesta etapa foi avaliada por meio dos parâmetros DQO e turbidez (variáveis dependentes). Desta forma empregou-se delineamento inteiramente casualizado (DIC), já que neste experimento não existe gradiente de tempo, isto é, os parâmetros foram analisados apenas no tempo final da operação (só existe variação de um fator, neste caso o fator número de Reynolds). Neste contexto, o DIC foi constituído pelas duas variáveis dependentes acima citadas e pelo fator número de Reynolds (Re1, Re2 e Re3).

4.8.1.3. Efeito da frequência de retrolavagem no fluxo de permeado

O efeito da retrolavagem no fluxo de permeado foi averiguado nos mesmos moldes que o efeito da velocidade de escoamento, ou seja, com um delineamento experimental com dois fatores hierarquizados, onde o fator principal ou ninho foram às membranas e o fator tempo de operação ficou subjogado ou aninhado ao fator tipo de membrana.

Para verificar se o emprego de retrolavagem colabora significativamente na manutenção dos fluxos de permeado nas membranas de MF e UF aplicou-se o teste *t Student* para amostras independentes, sendo estas as médias de fluxo de permeado

empregando-se ou não a retrolavagem. Optou-se pelo teste *t Student* por este ensaio caracterizar contraste entre amostras ortogonais.

4.8.2. Etapa II – Avaliação do desempenho de MF e UF no pos-tratamento de efluente da indústria de papel e celulose

Para avaliação e comparação do desempenho das membranas de MF e UF no tratamento do efluente em estudo empregou-se duas diferentes metodologias estatísticas. Os parâmetros realizados ao longo do ensaio de operação (fluxo de permeado, DQO, cor e turbidez) foram analisados e comparados mediante um delineamento com dois fatores hierarquizados (tempo alinhado dentro da membrana) conforme já descrito nos itens 4.8.1.2 e 4.8.1.3. Os parâmetros analisados apenas no término do ensaio (lignina/tanino, ABS₂₅₄, pH e ST) foram contrastados mediante o teste *t Student* para amostras independentes.

4.8.3. Análise da limpeza química

Para verificar a eficiência da limpeza química das membranas (através do coeficiente angular da reta gerado pela permeabilidade hidráulica) foi efetuado teste *t Student* para amostras independentes, sendo estas os coeficientes angulares antes a após a limpeza química das membranas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados e discussão – Etapa 1: Investigação das condições operacionais ideais para as membranas de MF e UF.

Nessa etapa estudou-se a influência de diferentes regimes de escoamento, das frequências de retrolavagem e da pressão de operação nas taxas de fluxos nas membranas de MF e UF, visando obter as condições operacionais que proporcionassem o melhor desempenho do sistema para tratamento do efluente estudado.

Existe um consenso na literatura da área de que a otimização dos parâmetros operacionais tais como velocidade tangencial, retrolavagem e pressão de operação são técnicas que podem ser usadas para diminuir a colmatação das membranas (AMARAL, 2009, WEI et al. 2006, SIMONIČ E VNUČEC, 2011, LAUTENSLAGHER et al. 2009, BACCHIN et al. 2006, TARDIEU et al. 1998).

5.1.1. Efeito das velocidades de escoamento no fluxo permeado

Para avaliação do efeito da variação do número de Reynolds no tratamento com membranas de MF e UF foram observados os perfis dos fluxos permeados em função do tempo de operação usando efluente secundário a temperatura ambiente e pressão de 1 bar. Os números de Reynolds testados foram de 1226 (Re1), 1653 (Re2) e 2043 (Re3). Na Figura 10 são apresentadas as relações entre o fluxo permeado em relação ao tempo de permeação para as diferentes velocidades de escoamento.

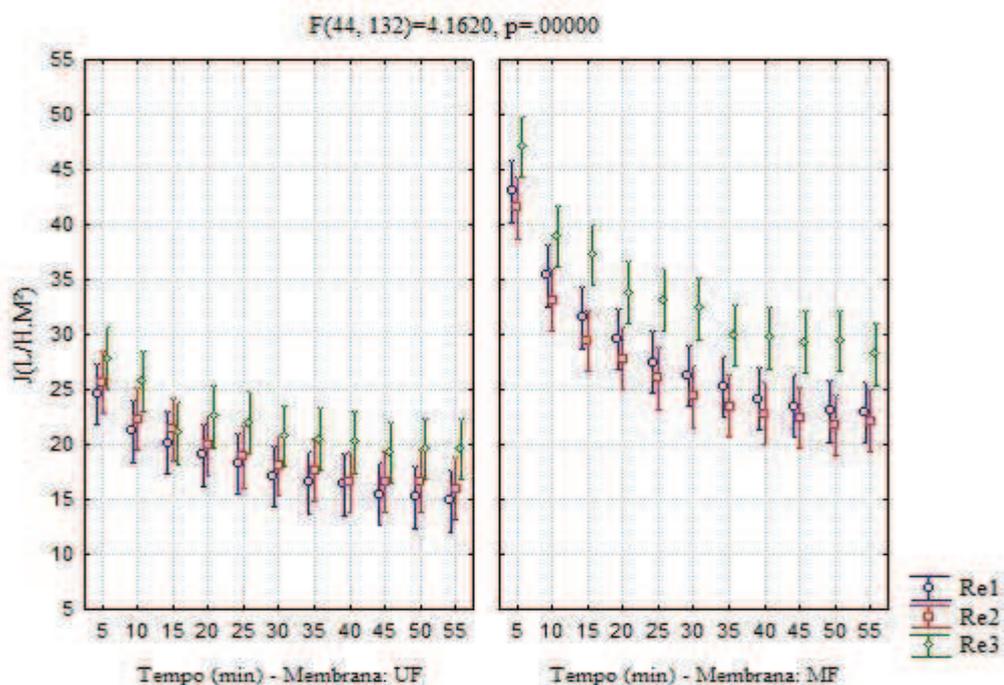


Figura 8 - Perfis dos fluxos de permeado para as membranas de UF e MF com o tempo de operação em diferentes condições de Reynolds ($p = 1$ bar). Onde $Re1 = 1226$, $Re2 = 1653$ e $Re3 = 2043$.

Os pontos da Figura 10 referem-se aos valores das médias de três repetições e as barras a diferença média significativa, dessa forma quando as barras não se tocam fica comprovada a diferença estatística a 5% pelo teste de Tukey.

A partir da Figura 10 pode-se perceber que o fluxo de permeado não se manteve constante e tendeu a reduzir tanto para a UF quanto para a MF com o passar do tempo nas diferentes condições experimentadas.

A redução do fluxo pode ser associada ao depósito de sólidos do efluente na superfície das membranas levando à formação de torta.

Segundo Tadiou et al. (1998), a presença de torta leva ao desenvolvimento de uma resistência hidráulica que é cerca de 100 vezes mais elevada do que aquela que ocorre sem torta.

De acordo com a Figura 10, observa-se que na UF, durante todo o período de operação, o aumento da turbulência no sistema não afetou significativamente nos valores de fluxo de permeado, pois apesar do $Re3$ ter proporcionado maiores valores de fluxo ao longo de todo o período de filtração, tais valores não diferiram estatisticamente dos demais perfis de fluxos analisados (barras se tocam em todos os tempos de operação). Espera-se que maiores velocidades de escoamento em regiões próximas às

superfícies da membrana criem maiores forças de cisalhamento capazes de remover pelo menos parte do material sólido retido, promovendo condições favoráveis à redução da torta e, como consequência maiores valores de fluxo permeado.

O aumento no número de Reynolds acarreta diminuição da espessura da camada limite de polarização, aumentando o fluxo de retrodifusão e, como consequência, diminui a concentração na interface da membrana (LACOSTE, 1992).

Ao estudarem a distribuição de fluxo através de feixes de fibras-ocas por modelos, Günther et al. (2012) relataram que as velocidades de filtração não são uniformes ao longo da fibra, o que leva à deposição irregular de partículas e ao crescimento de torta.

Para a membrana de MF verificou-se que a hidrodinâmica de escoamento afetou os valores de fluxo de permeado, notou-se que a partir de 15 minutos de operação o Re_3 alcançou valores de fluxo significativamente superiores aos demais Reynolds. Nesse caso a promoção de cisalhamento foi capaz de controlar melhor os mecanismos de incrustação. Além de influenciar na força de cisalhamento, segundo Chang e Fane (2002) e Ueda et al. (1997), a turbulência promove movimentação das fibras, o que também é favorável para a filtração ou para prevenção de incrustações.

Rezaei et al. (2011) analisaram o efeito de parâmetros operacionais (velocidade de escoamento e pressão de operação) no mecanismo de incrustação em membranas de microfiltração, para tal, empregaram soro de leite. Os valores de Reynolds estudados foram de 750, 1250, 1750 e 2500, e as condições de pressão foram 0,5, 1, 1,5 e 2 bar, os resultados obtidos pelos autores mostraram que tanto o aumento do número de Reynolds quanto o aumento da pressão causaram efeito positivo no fluxo de permeado; contudo o número de Reynolds foi muito mais significativo do que o da pressão de operação, especialmente em número de Reynolds mais elevados.

Tekic et al. (2002) também obtiveram melhorias no fluxo de permeado promovendo turbulência na microfiltração empregando efluente oleoso. Esses autores aplicaram o uso de um misturador estático como promotor de turbulência e, como resultado alcançaram melhorias de mais de 500% no fluxo. De acordo com os autores quando o promotor de turbulência foi usado, além de proporcionar uma redução de incrustação reversível, a eficiência de limpeza da membrana melhorou em comparação com a experiência sem a promoção de turbulência.

Ainda de acordo com a Figura 10 percebe-se que para todas as hidrodinâmicas de escoamento os valores de fluxo de permeado para a membrana de MF foram

significativamente superiores aos fluxos de UF. Este resultado é explicado pelo fato de que as fibras de MF possuem poros maiores que as de UF, então, proporcionam maiores fluxos de permeado com determinada pressão aplicada.

No tempo final de operação foram analisados os parâmetros DQO e turbidez no permeado, com o intuito de investigar a qualidade obtida de permeado em diferentes Reynolds. Nas Tabelas 8 a 15 são apresentados os resultados do delineamento estatístico empregado nesta etapa (DIC), através dos valores de P (tabelas da ANOVA). Verifica-se a importância do regime de escoamento na remoção dos parâmetros investigados (significativo quando $p < 0,05$), ou seja, os valores de P mostraram que existe diferença significativa entre as médias dos parâmetros observados em diferentes regimes de escoamento. A partir daí aplicou-se teste de médias para verificar as diferenças estatísticas entre as médias (qual média difere de qual).

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

Causas da Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	F	P
Tratamentos	2	0,127678	15,18	0,0045*
Erros	6	0,00841111		
Total	8			

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

Tabela 9 - Teste de Tukey para valores de remoção de turbidez empregando MF em diferentes regimes de escoamento.

Reynolds	Médias de turbidez* e desvios padrões	Efluente Bruto
Re1	0,85b ± 0,083	
Re2	0,56a ± 0,13	221 uT
Re3	0,46a ± 0,02	

Em que: *Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

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

Causas da Variação	GL	Quadrados Médios	F	P
Tratamentos	2	4265,33	12,50	0,0073*
Erros	6	341,222		
Total	8			

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F

Tabela 11 – Teste de Tukey para valores de remoção de DQO empregando MF em diferentes regimes de escoamento.

Reynolds	Médias de DQO* e desvios padrões	Efluente Bruto
Re1	259b ± 10,6	
Re2	255ab ± 18,24	948 mg/L
Re3	184a ± 24,0	

Em que: *Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Tabela 12 - Resumo da análise de variância e teste de médias para remoção de turbidez por meio de UF nos diferentes regimes de escoamentos testados.

Causas da Variação	GL	Quadrados Médios	F	P
Tratamentos	2	0,604356	13,75	0,005*
Erros	6	0,131867		
Total	8			

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F

Tabela 13 - Teste de Tukey para valores de remoção de turbidez empregando UF em diferentes regimes de escoamento.

Reynolds	Médias de turbidez* e desvios padrões	Efluente Bruto
Re1	1,07b ± 0,24	
Re2	0,55b ± 0,03	221 uT
Re3	0,49a ± 0,06	

Em que: * Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Tabela 14 - Resumo da análise de variância e teste de médias para remoção de DQO por meio de UF nos diferentes regimes de escoamentos testados.

Causas da Variação	GL	Quadrados Médios	F	P
Tratamentos	2	3666,78	24,07	0,0014*
Erros	6	152,333		
Total	8			

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

Tabela 15 - Teste de Tukey para valores de remoção de DQO empregando UF em diferentes regimes de escoamento

Reynolds	Médias de DQO* e desvios padrões	Efluente Bruto
Re1	231,667b ± 9,6	
Re2	210,333b ± 2,52	948 mg/L
Re3	163,333a ± 18,9	

Em que: * Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si.

Ao observar os resultados das Tabelas 8, 10, 12 e 14 percebe-se que tanto para a MF quanto para a UF, a hidrodinâmica de escoamento influenciou significativamente ($p < 0,05$) na remoção de DQO e turbidez do efluente estudado.

Esses resultados mostram que o incremento de turbulência no sistema acarreta em melhoria no desempenho das membranas.

Abassi et al. (2010) analisaram o desempenho de uma membrana de MF para efluentes oleosos sintéticos variando-se dois Reynolds. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do fluxo de permeado foi proporcional ao aumento do número de Re, e que a membrana apresentou porcentagem de incrustação de menos de 30% depois de 120 minutos de operação e 94% de rejeição DQO para o maior escoamento testado.

Al-Malack e Anderson (1996) estudaram a influência da velocidade de escoamento no fluxo de permeado utilizando efluente sanitário tratado pelo processo de lodos ativados em membranas de microfiltração de 20 e 40 μm . A velocidade de

escoamento foi variada de 1,2 a 1,9 m/s. O fluxo do permeado aumentou aproximadamente de 2,5 L.m².h⁻¹ a 14 L.m².h⁻¹ em função do incremento da velocidade tangencial, sugerindo assim relação direta entre o fluxo do permeado e a velocidade tangencial.

Portanto, diante dos resultados obtidos nessa etapa optou-se por dar continuidade à pesquisa aplicando-se o Re3, pois, além desta velocidade permitir maiores valores de fluxos de permeado para a MF, também permitiu melhores eficiências na remoção dos parâmetros DQO e turbidez para a UF.

5.1.2. Pressão de operação

Conforme Bacchin et al. (2006) o fluxo crítico é um fator importante no funcionamento da membrana, especialmente em membranas de UF e MF. Assim, para assegurar que os experimentos realizados nessa pesquisa estivessem na região abaixo do fluxo crítico, foi realizado um experimento avaliando o fluxo crítico através do método descrito no Capítulo 4.

Segundo Viero (2006), a operação em fluxos menores do que o fluxo crítico é preferível, pois a tendência à incrustação é menor e, com isso, a necessidade de limpeza física ou química ou mesmo de substituições dos módulos é menos freqüente.

Para Mororó (2013), o fluxo crítico é função das características do meio, como concentração, carga, tamanho de sólidos e das condições hidrodinâmicas.

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os resultados dos experimentos para determinação de fluxo crítico obtidos para as membranas de UF e MF, respectivamente.

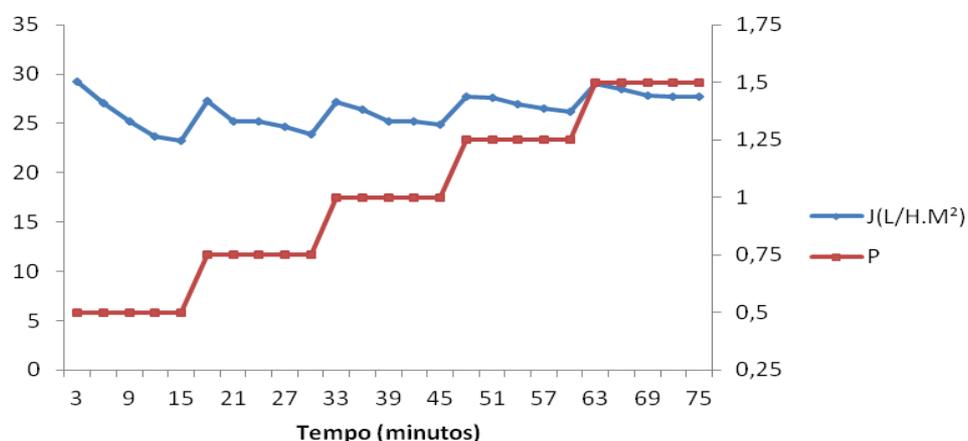


Figura 9 - Determinação de fluxo crítico para a membrana de UF.

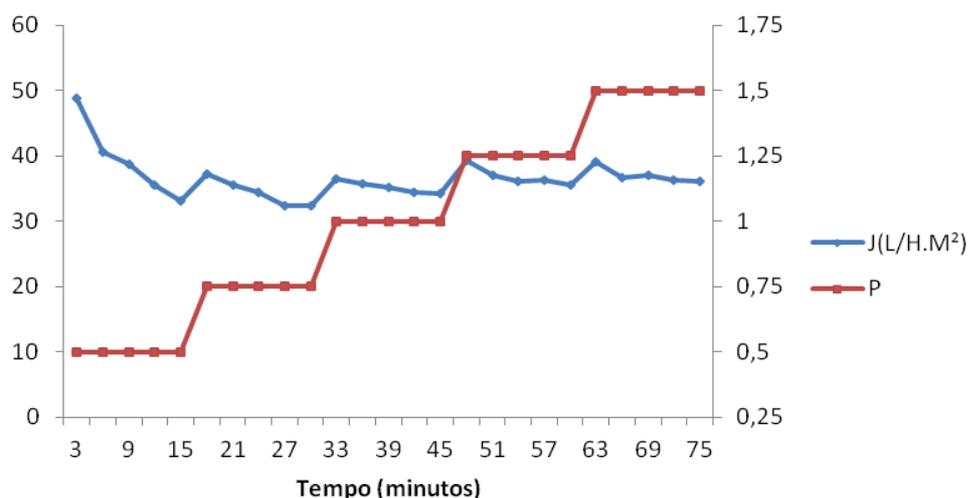


Figura 10 – Determinação de fluxo crítico para a membrana de MF.

Baseados nas informações apresentadas nas Figuras 11 e 12 pode-se afirmar, que dentro dos limites avaliados, o fluxo crítico não foi explicitamente atingido.

Observou-se para a MF e para UF que o aumento da pressão produziu um pequeno aumento inicial no fluxo de permeado. Contudo este aumento pode ser considerado pouco significativo. Verificou-se que, com o aumento da pressão, o fluxo na membrana aumentava, mas em seguida já diminuía rapidamente, com redução continua do fluxo de permeado dentro de cada pressão analisada.

Segundo Hong et al. (2002) o acúmulo de materiais sólidos na superfície da membrana aumenta proporcionalmente com o aumento de pressão, já que mais partículas são sedimentadas na membrana.

Optou-se por dar continuidade aos experimentos de MF e UF utilizando a pressão de 0,75 bar, pois segundo Oliveira (2007) o aumento da pressão de operação gera custos operacionais, não sendo aplicável economicamente para unidades em grande escala.

Amaral et al. (2013) ao investigarem a pressão crítica para efluente da etapa do branqueamento de uma indústria de papel e celulose, empregando as mesmas condições operacionais deste trabalho observaram que a pressão crítica equivale a 1,0 e 0,75 bar para operação com efluente em pH 7,0 e 10,0, respectivamente, correspondendo ao fluxo de $82 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ para efluente com pH 7,0 e $38 \text{ L/m}^2.\text{h}^{-1}$ para efluente com pH 10,0.

A operação conduzida a baixa pressão procura reduzir o efeito de polarização de concentração, por diminuir o fluxo do permeado, diminui a corrente de soluto em direção à interface da membrana. Desta forma, a membrana ficará menos polarizada, melhorando a estabilidade do processo e facilitando os procedimentos de limpeza periódica. Já que os mecanismos de adsorção e deposição do soluto sobre a membrana dependem da concentração do soluto na superfície da membrana, estes serão minimizados (NETA, 2009; AMARAL, 2009).

5.1.3. Efeito da frequência de retrolavagem no fluxo de permeado

Uma vez que um dos objetivos fundamentais da otimização dos parâmetros operacional dos PSM é a maximização do volume de permeado produzido ao longo do tempo, faz-se importante a definição das condições de retrolavagem que permitam a sua viabilidade econômica (LAUTENSLAGHER et al. 2009).

Amaral et al. (2013), Chang et al. (2002) e Côté et al. (1997) evidenciam que para recuperação de fluxo de permeado é necessário o emprego de técnicas que minimizem a incrustação. Desta maneira, na presente pesquisa foi avaliado o emprego de retrolavagem com o intuito de possibilitar a remoção da torta, e com isso melhorar a condição de fluxo permeado.

Como já descrito no Capítulo 4 para avaliar qual a frequência de retrolavagem seria viável, foram realizados testes com retrolavagem a cada 10 minutos e duração de processo de lavagem de 30 e 60 segundos. Na Figura 13 estão apresentados os resultados destes ensaios.

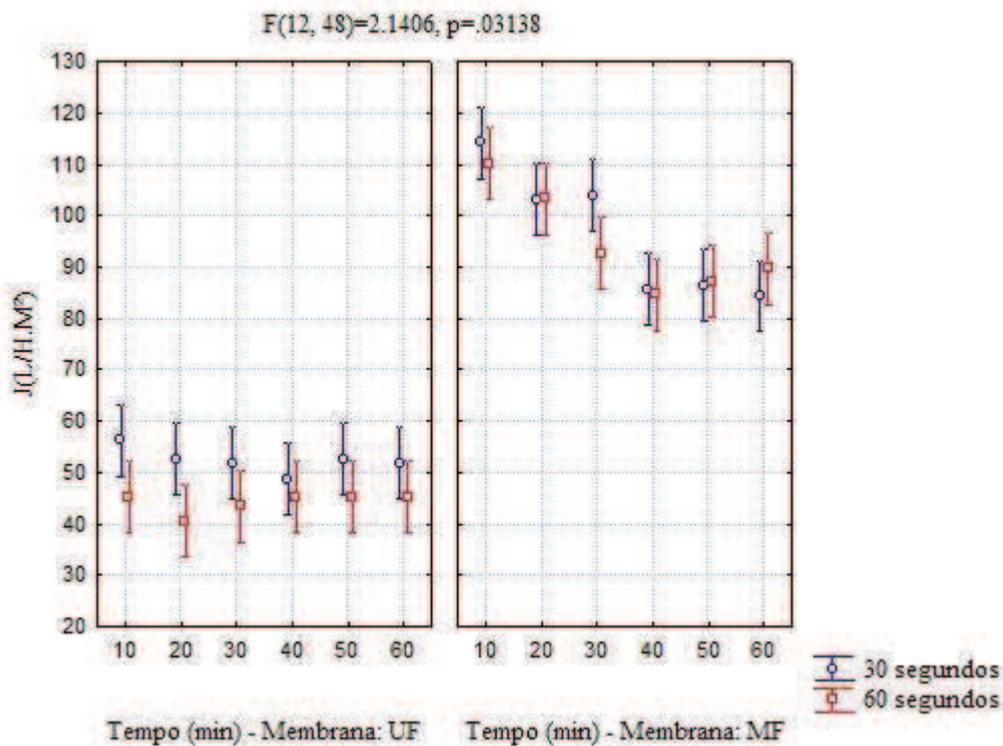


Figura 11 - Perfil dos fluxos de permeados em diferentes tempos de retrolavagem. Nota: retrolavagem a cada 10 minutos de operação.

Na Figura 13 os pontos referem-se aos valores das médias de três repetições e as barras a diferença média significativa, dessa forma quando as barras não se tocam fica comprovada a diferença estatística a 5% pelo teste de Tukey.

Notou-se que o emprego da retrolavagem em 30 s e em 60 s foi capaz de restabelecer o fluxo de permeado para UF durante todo o período de operação. O fluxo na MF começa a se estabilizar após 40 minutos de operação. Pode-se afirmar que a retrolavagem foi capaz de arrastar as partículas sólidas presentes na superfície das membranas, e consequentemente, reduzir a incrustação. Desta forma, pode-se afirmar que a incrustação foi reversível e a técnica de retrolavagem foi suficiente para recuperar o fluxo de permeado.

Embora a técnica aplicada tenha possibilitado a recuperação do fluxo, diante da Figura 13, ao se comparar os resultados de recuperação de fluxo de permeado para os diferentes tempos de pulsos de retrolavagem percebe-se que não houve diferenças significativas (barras se tocam) ao aumentar o tempo de 30 s para 60 s de retrolavagem, isto é, não há diferenças estatísticas nos valores de fluxos de permeado nos tempos estudados. O fluxo médio de permeado da operação de MF para 30 s foi de 96,26

L.m².h⁻¹ , enquanto que o fluxo médio da operação com 60s foi de 94,60 L.m².h⁻¹. Para a UF o fluxo foi de 54,3 e 44,16 L.m². h⁻¹ para 30 s e 60 s, respectivamente.

Os valores de fluxo obtidos foram considerados ótimos, dentro do esperado na literatura para MF e UF.

Estes resultados sugerem que o uso de retrolavagem a cada 10 minutos com duração de 30 segundos é mais atrativo, uma vez que demanda menor perda de produção de permeado obtendo-se a mesma recuperação de fluxo, já que a retrolavagem emprega o uso do permeado produzido.

Ainda nesta etapa aplicou-se teste *t* para verificar se o emprego de retrolavagem com 30 s de pulso colaborava significativamente na manutenção dos fluxos de permeado. Para isto utilizaram-se as médias dos fluxos de permeado com retrolavagem e sem retrolavagem. Na Tabela 16 são mostrados os resultados obtidos no teste *t*.

Tabela 16- Resumo do teste *t* para o fluxo de permeado aplicando retrolavagem e não aplicando a retrolavagem.

Tratamento	Média e desvio padrão de fluxo de permeado com retrolavagem	Média e desvio padrão de fluxo de permeado sem retrolavagem	t	P
MF	96,26 ± 3,4	33,56 ± 2,1	26,877	0,0000*
UF	52,32 ± 1,49	21,74 ± 0,91	30,194	0,0000*

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste *t*.

De acordo com a Tabela 16 para a MF e para a UF há diferença entre as médias de permeado sem aplicar retrolavagem e aplicando-se retrolavagem com frequência de 30s (valores de $p < 0,005$). Estes valores demonstram o potencial da retrolavagem em minimizar o entupimento dos poros da membrana, possibilitando atingir o final da operação com taxa de fluxo próxima à do início da operação.

Buscando maximizar o volume de permeado produzido baseado nos ciclos de retrolavagem Lautenschlager et al. (2009) experimentaram o uso de duas membranas de UF de fibra-oca com diferentes pesos moleculares de corte em efluente oriundo de uma fábrica de produtos de limpeza e higiene pessoal. Com base nos resultados os autores propuseram um modelo matemático que permitiu otimização da operação em sistemas de ultrafiltração, com ganhos de cerca de 14 % do fluxo de permeado.

Em ensaios de MF de fibra-oca com tamanho médio de poros de 0,5 μm e área de filtração de 0,05 m^2 , Amaral et al. (2013) empregaram efluente da etapa do branqueamento de uma indústria de celulose e testaram diferentes estratégias de limpeza física para remoção da torta: recirculação no mesmo sentido da alimentação, recirculação no sentido contrário ao da alimentação e relaxamento. Dentre as técnicas avaliadas verificou-se que o uso de recirculação no mesmo sentido das fibras apresentou melhor recuperação de fluxo. Neste estudo a retrolavagem deveria ser conjugada a outro método de limpeza para a manutenção do fluxo de permeado.

Coté et al. (1997) demonstraram que com o uso de retrolavagem foi possível manter o fluxo de permeado estável ($25 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) durante longos períodos de tempo. Os autores realizaram experimentos com esgoto sanitário tratados por lodos ativados de até um ano com retrolavagens de 15 segundos a cada 15 minutos de operação. Durante os ensaios, não foi necessária retirada das membranas para realizar as operações de limpeza.

Estudando métodos de limpeza física em membranas de microfiltração tangencial, empregando esgoto sanitário, Vidal (2006) testou diferentes intervalos de retrolavagem com ar comprimido e obteve fluxo médio de permeado de 32,1 $\text{L}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ no intervalo de retrolavagem de 10 minutos para amostra de esgoto do tanque de aeração com concentração de 15,25 g/L de SST no licor misto. As condições operacionais adotadas nesse ensaio foram: velocidade tangencial de 1,9 m/s , pressão de transmembrana e de retrolavagem de 0,16 MPa e 0,3 MPa, respectivamente.

Simonič e Vnučec (2011) empregaram UF no tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose, com área da membrana de 0,23 m^2 e diâmetro nominal de poros de 50 nm. Ao término de cada experimento, os autores realizaram retrolavagem com pressão de 3 bar. A fim de comprovar a eficiência da retrolavagem, os autores mediram o fluxo de água destilada na membrana incrustada e após a limpeza física da membrana. Os resultados mostraram que a membrana não foi incrustada irreversivelmente, pois após a lavagem das membranas o fluxo de água destilada foi cerca de 90 % superior ao fluxo de água com a membrana incrustada. Os autores relatam que não foi necessária limpeza química durante todo o experimento.

5.2. Etapa II - Eficiência dos tratamentos empregados no tratamento do efluente Kraft estudado

Os resultados apresentados anteriormente evidenciaram a importância dos estudos das condições operacionais na eficiência da remoção de incrustações presentes na superfície das membranas de MF e UF.

Gönder et al. (2010) também otimizaram as condições operacionais para membrana de nanofiltração aplicando efluente de indústria de papel e celulose e verificaram que a colmatação da membrana foi minimizada otimizando o pH, temperatura da alimentação e a pressão da transmembrana. Os melhores resultados foram obtidos no pH 10, na temperatura de 25°C e na pressão de 12bar.

Desta forma na presente pesquisa as condições operacionais foram adotadas pelo seu desempenho em relação às demais condições testadas. Assim, investigou-se o tratamento do efluente Kraft empregando MF e UF para as condições ideais de operação obtidas, Re 2243, pressão de 0,75 bar e frequência de retrolavagem 30 s a cada 10 minutos de operação.

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de MF e UF. Os tratamentos foram avaliados com base na remoção de: turbidez, DQO, ST, SST, ABS₂₅₄, cor, lignina/tanino e pH. Os valores de fluxo de permeado também foram avaliados.

5.2.1. Caracterização do efluente utilizado nos ensaios

O efluente da saída do decantador secundário submetido ao tratamento por MF e UF foi caracterizado para os parâmetros descritos no Capítulo 3. Os resultados da caracterização físico-química estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Caracterização das amostras de efluente submetidas ao PSM.

Parâmetro	Concentração
Turbidez	221 UNT
DQO	948 mg/L
ST	1918 mg/L
SST	171 mg/L
ABS ₂₅₄	7,049
Cor Verdadeira	2963 uC
Cor Aparente	4049 uC
Lignina/tanino	95 mgfenol/L
pH	7,88

5.2.3. Análise de fluxo de permeado dos tratamentos de MF e UF em efluente Kraft

Os perfis de fluxo de permeado em relação ao tempo de operação, para MF e UF estão expostos na Figura 14.

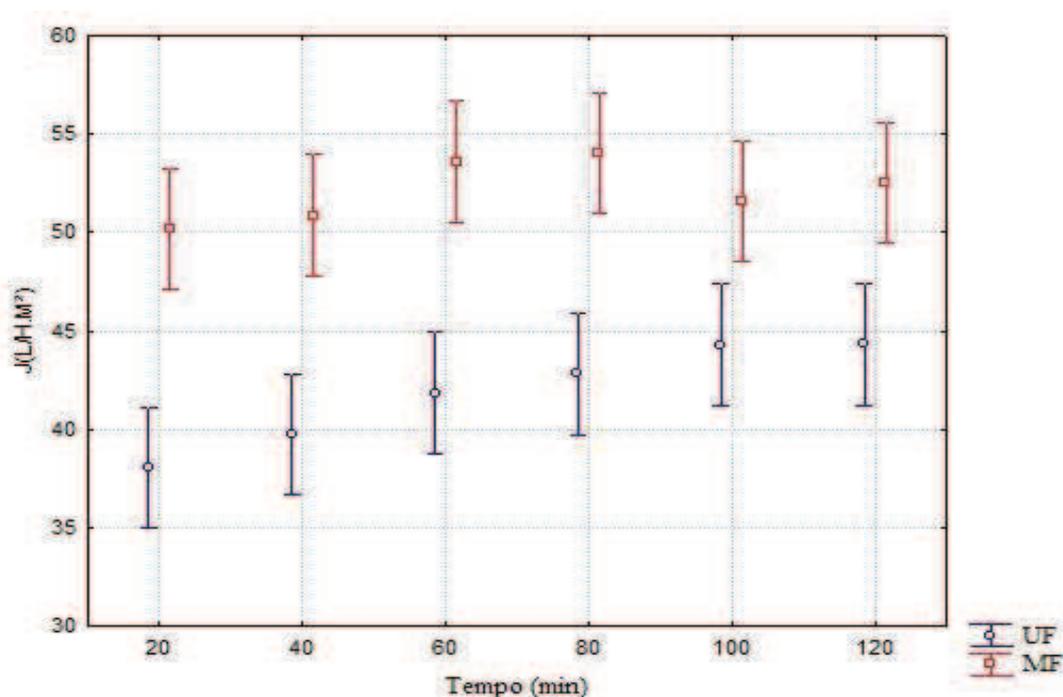


Figura 12 - Fluxo de permeado na unidade piloto de MF e UF, em função do tempo de operação.

De acordo com a Figura 14 pode-se notar o comportamento dos fluxos e suas diferenças significativas ao longo da operação no sistema de MF e UF. A taxa média de fluxo para MF foi de 52,2 L.m². h⁻¹ e para UF de 41,2 L.m².h⁻¹. Tais diferenças nos valores podem ser explicadas pelo fato das membranas de microfiltração apresentarem maiores valores de fluxo de permeado em relação às membranas de ultrafiltração, indicando menor resistência à filtração devido ao maior tamanho de seus poros (CHEYRAN, 1986).

Observa-se que nas duas membranas o fluxo de permeado foi mantido praticamente constante até o final do experimento, indicando que não houve formação significativa de *fouling*. Com isso pode-se afirmar que a retrolavagem e o escoamento tangencial foram capazes de manter a taxa de fluxo de permeado ao longo do período de operação, o que sugere que a incrustação ocorrida tanto na MF quanto na UF pode ser preponderantemente atribuída à obstrução dos poros e à formação da torta.

Os resultados deste experimento revelaram que é possível operar MF e UF, a um fluxo estável sem aumento da PTM. Pode-se afirmar que, nessas circunstâncias, a tendência à inscrutação é pequena ou negligenciável, e que a otimização dos fatores como a hidrodinâmica, pressão e retrolavagem contribuíram para este resultado.

Jöhnsson et al. (2000) estudaram o tratamento de efluente alcalino de sete indústrias de celulose Kraft empregando UF, com duas membranas tubulares, sendo uma com porosidade de 4 kDa e outra 6 kDa, as quais foram escolhidas devido as suas estruturas densas e por já terem sido aprovadas no tratamento de efluentes alcalinos. Cada experimento foi realizado em duas etapas: uma com concentração constante do afluente e outra com retorno do permeado para o tanque de alimentação. Todos os ensaios foram conduzidos a pressão de 0,7 MPa, temperatura de 65 °C e velocidade tangencial de 4,1 m/s. Os autores observaram que depois de uma diminuição inicial, o fluxo estabilizou após algumas horas, e que o fluxo aumentou cerca de 200% para operação com retorno de permeado para o tanque de alimentação. Isso mostra que os valores de fluxo de permeado são dependentes da concentração de matéria orgânica e inorgânica presentes no efluente empregado na alimentação do sistema de PSM.

Em estudo do tratamento de efluente, proveniente da etapa do branqueamento de uma indústria de papel e celulose, Almeida (2002) empregou simultaneamente o processo de flotação seguido de PSM: UF, NF e OR e combinações destas operações. O processo que apresentou o melhor desempenho foi a combinação UF+OR, obtendo-se valor médio de fluxo de 17,21 L.m².h⁻¹ em 300 minutos de operação, pressão de 10,80

bar e temperatura de 41,8 °C. A investigação preliminar sobre a flotação mostrou que, apesar de ter atingido 95% de remoção de fibras, ainda havia presença de partículas grosseiras, que poderiam causar danos aos PSM.

Oliveira (2003) estudou a viabilidade do tratamento de água branca proveniente de uma fábrica de celulose Kraft por ultrafiltração. A análise indicou redução de fluxo ao longo do tratamento das amostras, devido ao entupimento progressivo das membranas, seguida de uma tendência a um estado pseudo-estacionário, quando o fluxo começa a se estabilizar. O autor observou que as águas brancas apresentaram potencial de entupimento pouco rigoroso durante os três dias de teste. Um potencial de entupimento é considerado rigoroso quando ocorre redução brusca do fluxo para valores iguais ou próximos de zero logo após o início do teste de ultrafiltração.

Puro et al. (2010) compararam o uso de duas membranas de UF com morfologias diferentes no tratamento de efluente de uma indústria de celulose. Uma membrana era constituída de celulose regenerada (CR) e outra de polietersulfona (PES). Estas membranas foram escolhidas porque as membranas de CR tem demonstrado baixas incrustações em aplicações nos efluentes de fábricas de pasta e papel, e membranas PES possuem boa resistência química e térmica. Com base nos resultados de recuperação de fluxo, os autores concluíram que ambas as membranas produziram taxa de fluxo semelhantes, mas a membrana de RC foi claramente menos incrustada.

5.3.4. Análise de remoção dos parâmetros analisados nas amostras de permeado coletadas ao longo da operação.

Nessa etapa será feita análise comparativa entre a qualidade de permeado obtido com as membranas de MF e UF.

Na Figura 15 são apresentados os resultados de cor verdadeira remanescente dos permeados coletados ao longo do tempo de operação para MF e UF.

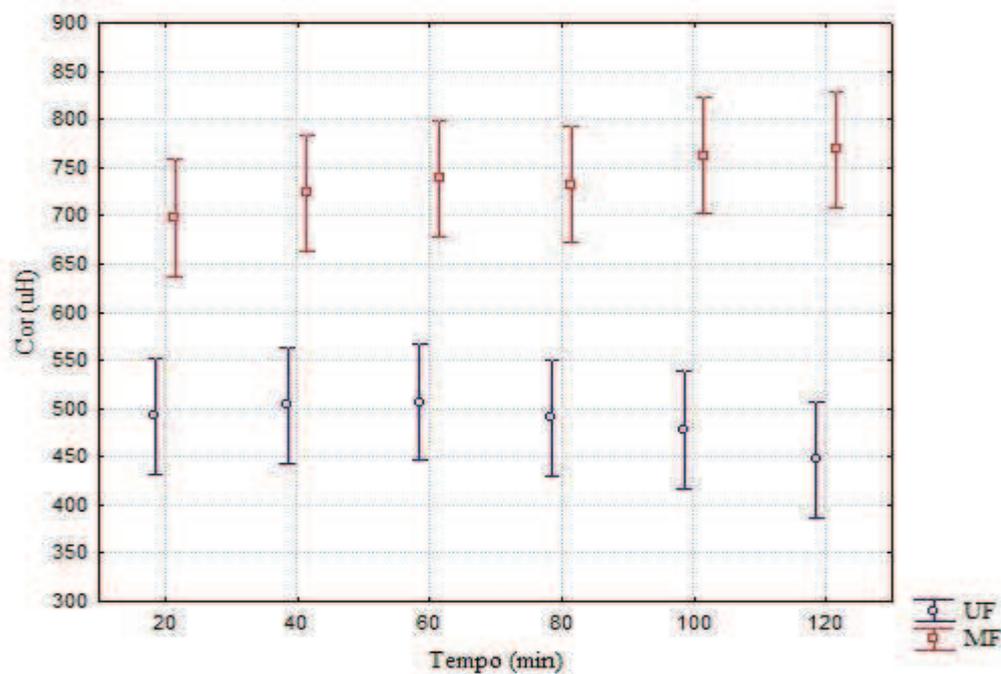


Figura 13 - Característica de cor das amostras de permeado coletadas nas unidades de MF e UF ao longo do período de operação. Cor verdadeira do efluente submetido aos PSMs : 2963 uC.

A partir da observação da Figura 15 verificou-se que as tecnologias testadas possuem influência direta na eficiência de remoção de cor, especialmente quando se considera a complexidade do efluente Kraft, que contém uma série de corantes/alvejantes. Pode-se afirmar que houve remoção média de 84% de cor aplicando-se UF e 75 % aplicando-se a MF. Percebe-se que nos primeiros minutos de filtração já foram suficientes para remoção significativa de cor para as duas membranas testadas. Notou-se que em todos os tempos de operação as membranas de MF e UF diferiram estatisticamente quanto à remoção de cor, sendo evidente o melhor desempenho da UF na remoção de cor.

Apesar da elevada remoção de cor do efluente, Khosravi et al. (2011) relatam que o valor de cor requerido em águas de reúso no processo em algumas fábricas de papel são em torno de 10 a 15 uC, no entanto, dependendo do tipo de papel produzido, podem ser aceitas águas com coloração mais elevada. Portanto, para reúsos mais nobres seria interessante o uso de processos oxidativos avançados.

Cabe colocar que na presente pesquisa, durante os ensaios notou-se grande diferença de intensidade de coloração entre o concentrado e o permeado.

A cor verdadeira é atribuída a materiais dissolvidos e coloidais presentes no efluente, causadores de colmatação das membranas, assim a redução desse parâmetro diminui a obstrução interna dos poros da membrana. Além disso, Bertazzoli e Pelegrini (2002) relatam a importância da remoção de cor, pois esta pode causar modificações nas atividades fotossintetizantes nos rios e em lagoas, provocando alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga.

Amorin (s/a) avaliou o emprego de PSM no tratamento de efluente de indústria têxtil e obteve 90 % de descoloração, com permeado isento de sólidos suspensos aplicando a microfiltração seguida de nanofiltração. Ao aplicar ultrafiltração seguida de osmose inversa, o autor obteve de 95 a 100 % de remoção de cor e remoção de sais dissolvidos.

Rosa e Pinho (1995) estudaram o tratamento de efluentes da etapa do branqueamento de uma indústria de papel e celulose por meio de ultrafiltração, com membrana de porosidade de 2000 Da e nanofiltração. Os resultados obtidos para UF foram de 72% de remoção de AOX e 92% de remoção de cor e fluxo médio de 48kg/hm². Já a NF permitiu permeado com características próximas dos requisitos para água de processo na indústria, e com mais de 90 % de redução de AOX.

Ströher et al. (2012) avaliaram o uso de ultrafiltração no tratamento de efluente de indústria têxtil com membrana cerâmica com porosidade de 0,01 µm e pressão de 3 bar. Analisando os resultados, os autores observaram redução para os parâmetros cor e turbidez de 70,94 % e 92,87 %, respectivamente; e total eliminação do corante presente no efluente por análise de varredura antes e após o tratamento.

Khosravi et al. (2011) avaliaram o uso de nanofiltração no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. As condições operacionais empregadas foram: velocidade tangencial de 1 a 1,3 m/s, correspondendo a número de Reynolds de 750-1200 em temperaturas: 17 e 40 °C, sendo que cinco diferentes membranas (cada uma com área de 0,036 m²) foram testadas simultaneamente. Em todas as membranas foram alcançados mais de 99% de redução de cor em ambas as temperaturas estudadas. O valor da cor do permeado coletado foi geralmente menor de que 10 uC.

Adikane et al. (2004) realizaram estudos para a rejeição de cor e de açúcar do licor negro utilizando três membranas de celulose com porosidade de 5000, 10000 e 20000 Da, e duas membranas de polissulfona de 30000 e 100000 Da. Todas as membranas possuíam área de 72 cm² e foram operadas com pressão de 0,5 bar e

alimentação a 28 °C. A maior rejeição foi obtida utilizando membrana com porosidade de 5000 Da com 97% de remoção de cor de 80% de remoção de açúcar.

Na Figura 16 são apresentados os resultados das eficiências dos processos de MF e UF na remoção de matéria orgânica em termos de DQO.

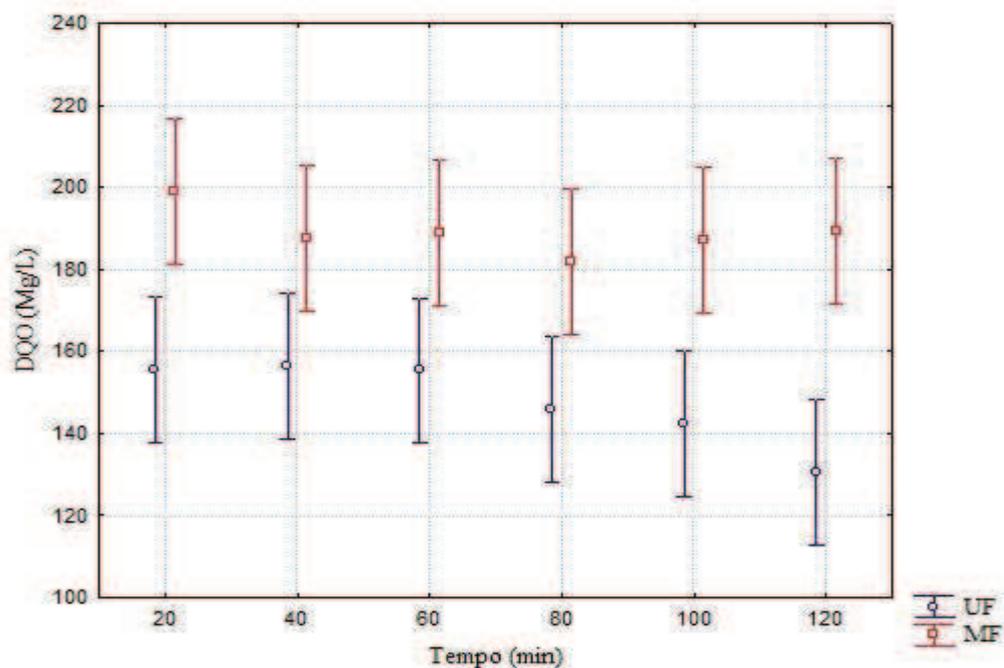


Figura 14 - Eficiência de remoção de matéria orgânica dos processos de MF e UF ao longo da operação. DQO presente no efluente submetido aos PSMs : 948mg/L

A partir da observação da Figura 16 pode-se afirmar que houve em média 84,3% de remoção de DQO para a UF e 80% de remoção para MF, percentual característico de boa remoção. Sun et al. (2006) reportam que a separação por membranas contribuem significativamente para manutenção de elevados níveis de remoção de DQO, se comparado com a sedimentação gravitacional, praticada em reatores de lodos ativados.

Almeida (2002) alcançou resultados parecidos de remoção de DQO, aplicando UF com pressão de 13,25 bar para tratamento de efluente alcalino de indústria de papel e celulose. O fluxo médio alcançado foi de aproximadamente 4,12 L.m².h⁻¹ a eficiência da DQO de de 83 %.

Kumar e Bansal (2012) trataram efluentes da unidade de branqueamento usando UF, NF e OR, com porosidade nominal de 1000 Da, 300 Da e 50 Da, respectivamente, e área de 2,51 m². Três diferentes pressões foram testadas para cada membrana, 6,8, 10,3 e 13,7 bar foram testadas para UF e NF, e 10,3, 13,7 e 17,3 para o tratamento com OR. Os melhores desempenhos para todas as tecnologias estudadas foram obtidas com as

menores pressões. Nas pressões mais elevadas, o fluxo de permeado era inicialmente alto, mas diminuía rapidamente. Os índices de incrustação também foram maiores em maiores pressões. A UF atuou com baixa remoção de poluentes, no entanto, bons resultados foram obtidos com a NF e OR. Com a OR as remoções de DQO e AOX foram maiores, variando entre 50 a 89 % e 80 a 91%.

As concentrações de matéria orgânica (DQO) no permeado da MF foram sempre maiores se comparadas aos valores obtidos no sistema de UF; contudo, de acordo com a Figura 16 notou-se que até os PSM foram igualmente eficientes na remoção de DQO (barras no gráfico se encostam) 80 minutos de operação, e que os permeados coletados começaram a diferir somente após 100 minutos de operação.

Pode-se afirmar que as membranas atuam como barreira à passagem de partículas e componentes macromoleculares ao efluente tratado garantindo dessa maneira, baixa concentração de matéria orgânica no permeado.

Apesar de a literatura sugerir que as membranas de MF tem baixa eficiência de remoção de matéria orgânica, na presente pesquisa em relação à remoção de DQO a MF (190 mg/L) proporcionou permeado de qualidade semelhante à UF (140 mg/L).

Conforme já relatado nesta pesquisa, os tratamentos mais utilizados nas indústrias de papel e celulose ainda são sistemas biológicos. De acordo com Khosravi et al. (2011) estes sistemas apresentam deficiência quanto à redução de carga orgânica, no entanto, altos teores de matéria orgânica e sólidos em suspensão são considerados os principais poluentes presentes no efluente das IPCs (BUYUKKAMACI e KOKEN, 2010). Segundo Bryant et al. (1992) os sistemas de tratamento de indústrias de celulose (lodos ativados ou lagoas aeradas) atingem redução média de 90 a 95 % para DBO, mas somente de 40 a 60% para DQO, evidenciando-se desta forma a necessidade de associar um processo de pós-tratamento ao tratamento biológico para atendimento aos padrões de emissão na maioria dos países.

Johnson et al. (2001) relatam que os PSM associados a tratamento biológico são uma ótima alternativa tecnológica para remoção de DQO. Madaeni e Mansourpanah (2006) estudaram a combinação de PSM (nanofiltração e osmose reversa) com outros processos de tratamento (tratamento biológico) para clarificar águas residuais, e alcançaram completa remoção de DQO para a osmose reversa e 98 % de remoção para a nanofiltração.

Dacanal e Beal (2009) estudaram o desempenho de filtro anaeróbio em associação à membrana de microfiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Com esta associação, os autores alcançaram eficiência média de remoção de DQO de 90,4% contra 21,5% do filtro anaeróbio. A eficiência de remoção de turbidez no filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração foi de 90,3%.

Vários pesquisadores tem investigado o uso de PSM no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose (MAARTENS et al. 2002; PIZZICHINI et al. 2005; KO e FAN, 2010). Os PSM tem sido eficientes na redução de DBO, DQO, sólidos dissolvidos totais e AOX (PIZZICHINI et al. 2005; POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Amaral (2009) em estudo com efluente da etapa do branqueamento de um indústria de celulose concluiu que o emprego do sistema de biorreator com membrana de MF apresentou-se como excelente alternativa para tratamento de efluente de branqueamento de celulose com remoção média de DQO de 95%.

Dufresne et al. (1998) compararam o desempenho de um biorreator de membranas com um sistema de lodos ativados (tipo de tratamento mais empregado nas ICPs) e observaram que o BRM é significativamente mais eficiente para remoção de DQO, sólidos e toxicidade dos efluentes estudados.

Loures (2007) estudou o tratamento anaeróbio de efluente de máquina de papel por biorreator de membranas. O biorreator anaeróbio de membranas mesofílico alcançou eficiências de remoção de 70% para DQO, 95% para SST e 68% para turbidez, operando com TDH de 10,1 h e COV de 1,41 kg DQO m⁻³. d⁻¹. O biorreator anaeróbio de membranas termofílico alcançou eficiências de remoção de 55% para DQO, 97% para SST e 77% para turbidez, operando com TDH de 9,8 h e COV de 1,46 kg DQO m⁻³. d⁻¹. Ambas as configurações apresentaram ligeira remoção de dureza total e aumento na condutividade elétrica e na cor real.

Na Figura 17 são apresentas as características de turbidez das amostras de permeado coletadas ao longo do tempo de operação para as membranas de MF e UF.

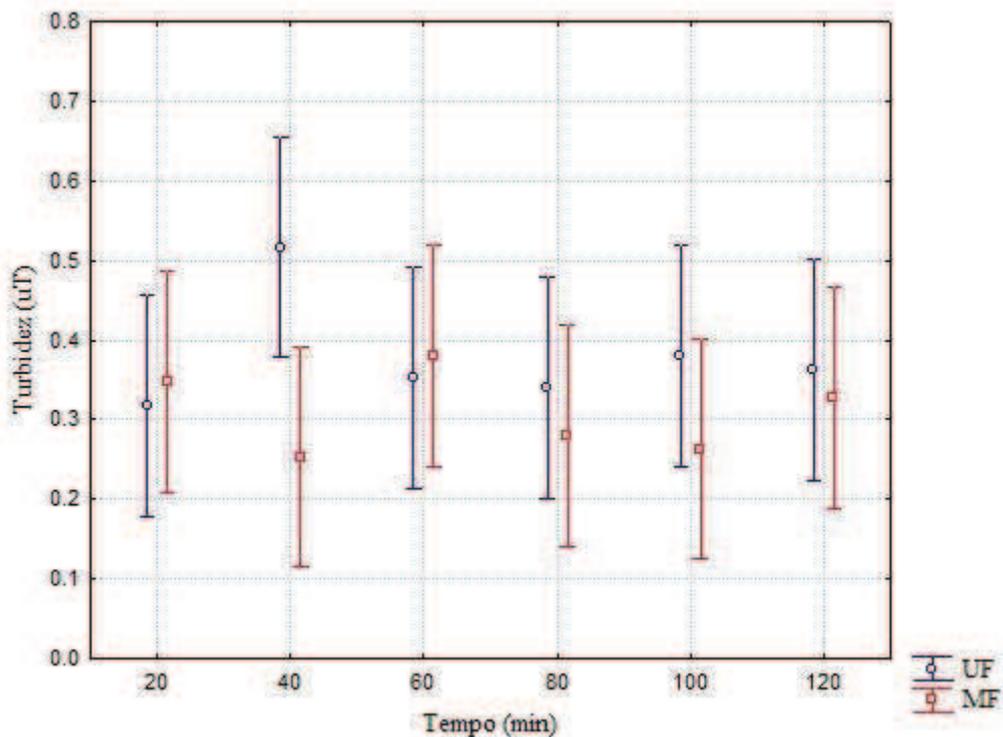


Figura 15 - Eficiência de remoção de turbidez dos processos de MF e UF ao longo da operação. Valor de turbidez do efluente submetido aos PSM: 221 UNT.

Houve remoção de 99% de turbidez para os dois tratamentos empregados. Os resultados também revelam que os valores de turbidez nos permeados coletados não se distinguiram significativamente entre si para MF e UF.

Cabe mencionar que o valor máximo de turbidez requerido para água de processo em indústria de papel e celulose é de 5 uT (SANTIAGO, 2002), Barnes (1994) relata valor de 10 uT como padrão de qualidade da água utilizada na fabricação de papéis para impressão. Assim, em relação à turbidez, o permeado obtido tem capacidade de ser reaproveitado na indústria sem causar prejuízos às máquinas de papel.

As limitações nos valores de turbidez são devidos à presença de sólidos em suspensão que provocam diversos problemas, como: redução de drenagens da água na mesa plana nas seções de desaguamento, 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, entupimento dos chuveiros de alta pressão e aumento nos requerimentos dos produtos químicos (SOUSA, 2008). Outro problema acarretado pela presença de sólidos em suspensão no efluente é que estes absorvem grandes quantidades de químicos e aditivos, inclusive corantes (WÖSTER e COSTA, 1997).

Oliveira (2003) relata que alcançou 95% de eficiência na remoção de turbidez (efluente tratado em torno de 2,9 uT) em unidade de ultrafiltração para reciclagem de água na indústria de papel e celulose. O autor discorre que os pontos que poderiam receber o efluente tratado seriam: sistema de fornecimento de água para limpeza e chuveiros de baixa pressão.

5.3.5. Análise de remoção de lignina/tanino, ABS₂₅₄ e sólidos totais para as membranas de MF e UF

A amostra composta após 120 minutos de tratamento do sistema de MF e UF foi caracterizada para os parâmetros lignina/tanino, pH e sólidos totais.

Na Tabela 18 são apresentadas as eficiências de remoção dos parâmetros supracitados.

Tabela 18 - Resumo do teste *t* para fluxo de permeado aplicando retrolavagem e não aplicando a retrolavagem.

Parâmetro analisado	Concentração no efluente Bruto	Concentração na amostra UF	Remoção (%)	Concentração na amostra de MF	Remoção (%)	<i>T</i>	Valor de <i>P</i> *
Lignina/Tanino	95	16,63 ± 0,85	82,5	22,33 ± 1,44	76,5	5,882508	0,0042*
pH	7,88	8,64 ± 0,035	**	8,62 ± 0,005	**	0,103381	0,9226
ST	1918	1016 ± 65,12	47	1021 ± 33,07	46,7	0,973329	0,385505
ABS ₂₅₄	7,49	1,86 ± 0,0062	73,6	3,07 ± 0,56	56,44	4,42	0,0115*

Em que: * significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste *t*

De acordo com a Tabela 18 a membrana de UF removeu 82,5% da lignina presente no efluente e a membrana de MF removeu 76,5%. Pode-se afirmar que esses valores de remoção são diferentes estatisticamente ($p < 0,05$), isto é, a membrana de UF foi significativamente mais eficiente na remoção de lignina em relação a MF.

Bhattacharje e Bhattacharya (2006) estudaram a ultrafiltração no tratamento do licor negro de indústria de papel e celulose. O licor negro é conhecido por conter

elevadas concentrações de compostos orgânicos lignossulfonatos. Os autores alcançaram redução de 75% da lignina operando com PMT de 8 kg.cm^{-2} .

Segundo Stephenson et al. (1996) os fragmentos de lignina apresentam grande resistência à degradação biológica e afetam significativamente à comunidade biológica, atribuindo cor e elevadas cargas orgânicas ao efluente.

Empregando efluente do decantador secundário de uma ETE de indústria de papel e celulose, Quartaroli (2012) atingiu 60% de remoção de lignina por meio de microfiltração tendo como concentração final de lignina $23,5 \text{ mg fenol/L}$. As condições operacionais na unidade de microfiltração eram: pressão aplicada na membrana de $0,25 \text{ MPa}$; pressão de retrolavagem de $0,3 \text{ MPa}$; intervalo de retrolavagem de 10 minutos e velocidade tangencial de $3,9 \text{ m/s}$.

Em relação à absorvância no comprimento de onda de 254 nm , de acordo com a Tabela 18 percebe-se que houve redução de $73,6\%$ para UF e $56,4\%$ para MF, a redução deste parâmetro pode ter ocorrido devido a remoção de compostos com duplas e triplas ligações (compostos aromáticos), indicando a eliminação de compostos complexos, alterando desta forma a natureza do efluente. O processo de UF removeu cerca de 13% a mais de compostos aromáticos do que o processo de MF, de acordo com o teste t , as absorvâncias nos permeados de MF e UF são diferentes entre si.

Esses resultados podem apontar a aplicação de processos oxidativos avançados no pós-tratamento desses efluentes para maior redução de compostos aromáticos, algumas pesquisas já testaram essa configuração (MATILAINEN et al. 2010; WERTA et al. 2007; ZHAO et al. 2008).

As membranas testadas se comportaram de forma semelhante quanto à remoção de sólidos totais, não ocorrendo diferenças significativas na remoção de sólidos totais nas membranas de MF e UF (Tabela 18).

Resultados semelhantes foram encontrados por Kuritza (2012) que alcançou redução de 40% de sólidos totais empregando microfiltração tangencial no tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. As condições operacionais empregadas foram pressão aplicada na membrana de $0,25 \text{ MPa}$; pressão de retrolavagem de $0,3 \text{ MPa}$; intervalo de retrolavagem de 10 minutos, velocidade tangencial de $3,9 \text{ m/s}$, vazão da bomba de alimentação de $6,6 \text{ L/min}$ e temperatura média de operação de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.6. Análise da eficiência da limpeza química das membranas

O procedimento de limpeza química foi avaliado para verificar a recuperação da capacidade de filtração da membrana. De acordo com Mota (2012), a otimização dos procedimentos de limpeza física e a aplicação de outras técnicas que minimizem a formação da camada de torta são fundamentais para garantir o sucesso dos PSM.

A avaliação da eficiência da limpeza química da membrana foi feita conforme descrito no Capítulo 4. A permeabilidade hidráulica das membranas (L_p) foi determinada antes e após cada procedimento de limpeza.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados das médias dos valores de permeabilidade hidráulica das membranas experimentadas. Como já relatado, a permeabilidade hidráulica é o valor do coeficiente angular da reta gerada a partir dos pontos de fluxo de permeado de água destilada *versus* pressão de operação.

Tabela 19 - Valores dos coeficientes de permeabilidade hidráulica das membranas ($L \cdot m^2 \cdot h^{-1} \cdot bar$) de UF e MF, antes e após o procedimento de limpeza química.

Tratamento	Média e desvio padrão da L_p antes do ensaio	Média e desvio padrão da L_p depois da limpeza química	t	P
MF	14,72a** \pm 1,63	14,01a** \pm 0,89	0,661283	0,544579
UF	6,95a** \pm 0,48	6,73a** \pm 0,31	0,647088	0,552836

Em que: *significativo a 5% de probabilidade de erro, pelo teste t. ** Médias seguidas da mesma letra não se diferem entre si.

Ao observar a Tabela 19 pode-se afirmar que o método de limpeza química das membranas resultou em recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana, pois não houve diferenças estatísticas na permeabilidade hidráulica das membranas antes e após o procedimento de limpeza química ($p > 0,05$) levando a evidência de que não houve colmatação irreversível, mas sim formação de torta (MENG et al. 2009).

Lee, Jung e Chung (2001) empregaram solução de NaOH para limpeza química das membranas em biorreator. Após a limpeza com soda cáustica, as membranas foram

submetidas à outra limpeza com HCl, visto que a primeira lavagem não foi suficiente para recuperação da permeabilidade das membranas.

Ramos et al. (2014) compararam diferentes métodos de limpeza química em membranas de fibra oca em um biorreator no tratamento de efluente com alto teor de óleo e gordura. As concentrações de NaClO entre 500-2000 ppm e de HC de 1000 ppm foram testadas para limpeza. Com solução de NaClO a 2000 ppm os autores obtiveram eficiência de limpeza de até 60% e com o hipoclorito de até 80%.

Silva (2009) utilizou na limpeza química os reagentes NaOCl na concentração de 0,3% para limpeza básica, e ácido cítrico na concentração de 0,1 % para limpeza ácida, em biorreatores de membrana. A circulação das soluções na membrana foi por período de 1 hora. O autor constatou que o *fouling* mostrou-se facilmente reversível, pois a permeabilidade da membrana foi recuperada após os procedimentos de limpeza.

Em estudo sobre a eficiência de limpeza química de uma membrana de microfiltração incrustada por biomassa de microalgas, Ahmad et al. (2013) relataram que os agentes de limpeza alcalinos foram mais bem-sucedidos quanto à remoção da camada floculante na superfície da membrana do que os agentes de limpeza ácida. Além disso, entre os agentes alcalinos testados, o NaOCl a 0,75 % exibiu o melhor desempenho de limpeza, pois os autores obtiveram cerca de 98% de recuperação do fluxo e a remoção de quase todos materiais incrustantes, tornando a superfície da membrana quase tão porosa e clara como era antes da incrustação; esses últimos resultados foram confirmados por análise MEV. Com a limpeza com NaOH a 0,75 % os resultados foram menos eficazes, resultando em apenas 68 % de recuperação do fluxo.

Segundo Mota (2012), a limpeza química pode ser classificada como limpeza de manutenção e limpeza de recuperação. A limpeza de manutenção é feita com maior frequência utilizando soluções menos concentradas, normalmente de hipoclorito de sódio; já a limpeza de recuperação é feita quando a incrustação é mais severa e a permeabilidade não pode ser recuperada pela limpeza de manutenção. Então neste caso são utilizadas soluções mais concentradas.

Assim, durante esta pesquisa não foi necessário o emprego de limpeza de recuperação, uma vez que a limpeza de manutenção foi suficiente para remoção dos materiais incrustantes e a recuperação da permeabilidade hidráulica das membranas testadas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A etapa de caracterização do efluente estudado alertou para a importância do emprego de tratamento avançado nas ETEs das indústrias de papel e celulose, visto que mesmo após o tratamento biológico observa-se ainda elevada cor e concentração de matéria orgânica em termos de DQO.

Na Etapa I verificou-se que o Re3 (2043) foi o mais adequado para continuação dos experimentos, pois este além de proporcionar maiores valores de fluxo de permeado para a MF também acarretou em melhoria na qualidade do permeado da UF em termos de DQO e turbidez.

A pressão crítica considerada foi de 0,75 bar, tanto para MF quanto para UF, pois o aumento da pressão de operação não implicou no aumento significativo do fluxo de permeado.

A aplicação de retrolavagem a cada 10 minutos com duração de 30 segundos apresentou-se mais viável para a MF e UF. A aplicação dessa configuração de limpeza física resultou no aumento significativo de fluxo de permeado.

Na Etapa II o emprego de MF ou UF como pós-tratamento de efluente da indústria de papel e celulose revelou-se como alternativa promissora, haja vista que houve rejeição média de 84% de cor aplicando-se a UF e 75% na MF, em relação aos valores obtidos com a cor a UF ao longo de todo o período de operação obteve melhor eficiência. Para DQO redução média foi de 84,3% para UF, e 80% para a MF, somente a partir de 100 minutos de operação a UF começou a produzir permeado significativamente melhor do que da MF.

Foi verificada remoção média de 99% de turbidez para os dois tratamentos empregados, para este parâmetro as duas membranas testadas ao longo de todo o período de operação produziram permeados semelhantes.

Com a UF obteve-se remoção de 82,5% da lignina presente no efluente e a membrana de MF removeu 76,5% desse composto. No que se refere a ABS₂₅₄ houve redução de 73,6% para a UF e 56,4% para MF, produzindo permeado com boa qualidade para despejo no corpo receptor. A UF foi significativamente melhor para remoção desses dois últimos parâmetros.

De acordo com os valores de permeabilidade hidráulica obtidos na etapa de limpeza química das membranas pode-se constatar que houve recuperação de fluxo das membranas testadas, isto é, a limpeza química foi eficaz.

Tendo em vista os resultados obtidos nesta pesquisa pode-se afirmar que MF e UF são alternativas promissoras de tratamento avançado para o efluente de ICP.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as possibilidades de reúso do efluente tratado em algum estágio da indústria de papel e celulose.
- Estudar os principais mecanismos de incrustação nas membranas.
- Avaliar a toxicidade aguda e crônica do efluente.
- Avaliar outras técnicas de limpeza física e química para minimização da incrustação.

7. REFERÊNCIAS

- ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Anuário estatístico da ABRAF 2013. Brasília: 2013. 130p. Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF13/ABRAF13-BR.pdf>>. Acesso em: 01 set, 2013.
- ABBASI M.,SALAH, A., MIRFENDERESKI, M., MOHAMMADI, T., PAK, A.; “Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes”. **Desalination**, v. 252, p.113-119, 2010.
- ALI, M.; SREEKRISHNAN,T. R.; “Aquatic toxic from pulp and paper mill effluents: a review”. **Advances in Environmental Research**, p. 175-169, 2001.
- AL-MALACK, H., M.; ANDERSON, G., K.; “Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater”. **Journal of Membrane Science**, v. 121, n. 1, p. 150-170, 1996.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEATH ASSOCIATION. “Standart methods for the examination of water and wastewater”. 19.ed. Washington: American Public Health Association, 1998.
- 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.
- 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,RS p.139, 2002
- AHMAD, A.,L.; YASIN, N.,H., DEREK, C.J.C., LIM, J.K.; Chemical cleaning of a cross-flow microfiltration membrane fouled by microalgal biomass. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2013.
- AMORIN, M., T.; **Processos de separação com membranas na reciclagem e tratamento de efluentes da indústria têxtil.**
- ASSALIN, M.; R.; DURÁN, N.; **Aplicação do processo de lodo ativado convencional na remediação do efluente na Remediação do Efluente Papeleiro Kraft.**, (s/a).

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel, Relatório anual 2012/2013. Disponível em: <
<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/rel2012.pdf>>

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.

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

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.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. T. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.25, n. 3, p.477-482, 2002.

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

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.

BURGER, Luiza Maria; RICHTER, Hans George. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.

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

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

CHANG, S.; FANE, A. Membrane bioreactors: design & operational. *Filtration + Separation*, p. 27-29, 2002.

CHANG, I.S.; LE-CLECH, P.; JEFFERSON, B.; JUDD S. Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. **Journal Environmental Engineer.**, v.128, n.11, p.1018-1029, 2002.

CHERYAN, M.; **Ultrafiltration Handbook**, Pennsylvania (USA): Technomic Publishing Company Inc. Lancaster PA, 375p, 1986.

CHEN, Y.; ZHAN, H.; CHEN, Z.; FU, S. Study on the treatment of the sulfite pulp bleaching effluents with the coagulation–anaerobic acidification–aeration package reactor. **Water Research**, v. 37, p. 2106 – 2112. 2003.

CÔTÉ, P., BUISSON, H., POUND, C. & ARAKAKI, G. Immersed Membrane Activated Sludge for the Reuse Municipal Wastewater, **Desalination**, v. 113, pp. 189 – 196, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **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. CONAMA, out 2011.

DACANAL, M.; BEAL, L; Filtro anaeróbio associado à membrana de microfiltração tratando lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.1, p.11-18, 2009.

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, p.273-285, 1996.

DIAS, N. I. **MBBR acoplado a filtro lento de areia e a osmose inversa para tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reúso**. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 201.

DORICA, J. Ultrafiltration of bleach plant effluents—A pilot plant study. **Journal Pulp Paper Science**, n.12, v.6, p. 172–177. 1986.

DUFRESNE, R.; LAVALLEE, H.C.; LEBRUN, R.E.; LO, S.N. Comparison of performance between membrane bioreactor and activated sludge system for the treatment of pulping process wastewaters. **TAPPI Journal**, v.81, n.4, p.131-135, 1998.

ESKELINEN, K.; SÄRKKÄ, H.; KURNIAWAN, T.; A.; SILLANPÄÄ, M.; Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. **Desalination**, v.255, p. 179-187, 2010.

FIELD, R. W.; WU, D.; HOWELL, J. A.; GUPTA, B. B. Critical flux concept for microfiltration fouling, **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 259-272, 1995.

FIELD, R. W.; VASAN, S.; A Maxwell–Stefan–Gouy–Debye model of the concentration profile of a charged solute in the polarisation layer. **Desalination**, v.192, p.356-363, 2006.

FLORIDO, L., P., **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas** (Tese de Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FONTANIER, V.; VINCENT, F.; ALBET, J.; BAIG, S.; MOLINIER, J.; Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. **Water Research**, v. 40, p.303-313, 2006.

FREIRE, R. S.; Kubota, L.T.; Duran, N.; Remediation and Toxicity Removal from Kraft E1 Paper Mill Effluent by Ozonization. **Environmental Technology**, n.8 , v.22, p.897, 2001.

GAHLEITNER, B.; LODERES, C.; SARACINO, C.; PUM, D.; FUCHS, W.; Chemical foam cleaning as an efficient alternative for flux recovery in ultrafiltration processes. **Journal of Membrane Science**, v.450, p.433-439, 2014.

GHIGGI, F., F.; **Tratamento de águas para consumo doméstica com membranas de ultrafiltração**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GUGLIELMI, G.; SAROJ D.; P.; CHIARANI D.; ANDREOTTOLA G.; Sub-critical fouling in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: Experimental investigation and mathematical modeling. **Water Research**, v.41, p.3903-3914, 2007.

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 com Membranas**. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HONG, S. P.; BAE, T. H.; TAK, T. M.; HONG, S.; RANDALL, A. Fouling Control in Activated Sludge Submerged Hollow Fiber Membrane Bioreactors. **Desalination**, v.143, p.219 – 228, 2002.

HOWELL, J.; Sub-critical flux operation of microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 107, p.165-171, 1995.

IPT, **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica** 2. Ed. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo Centro Técnico em Celulose e Papel. Celulose e Papel, São Paulo: IPT/SENAI, 1988.

JÖHNSON, A., S., ROLAND, W., FÄLTH, F., Ultrafiltration of effluents from chlorine-free, kraft pulp. **Desalination**, v.133, p.155-165, 2001.

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

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

KHOSRAVI, M.; GHOLIKANDI, G.B.; BALI, S.A.; RIAHI, R.; TASHAOU EI, R., H.; Membrane process design for the reduction of wastewater color of Mazandaram pulp-paper Industry, Iran. **Water Resour Manage**, v. 25, p. 2989-3004, 2011.

KURITIZA, J.; **Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.** (Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais), Universidade Estadual do Centro Oeste, Irati, p. 147, 2012.

KO, C., H.; FAN, C.; Enhanced chemical oxygen demand removal and flux reduction in pulp and paper wastewater treatment using laccase-polymerized membrane filtration. **Journal of Hazardous Material**, v.181, p.763-770, 2010.

KOPRA, R.; SAKARI T.; TOLONEN, P.; TIRRI, T.; DAHL, O.; Monitoring of activated sludge plant streams using online refractometers and conductivity analysers Aalto, Revista. **O papel** v. 74, n. 9, p. 61-65, 2013.

KOYUNCUC, I.; YALCIN, F.; OZTURK.; Color removal of hig strength paper and fermentation industry effluent membrane technology. **Water Science and Technology**, v. 40, p. 241-248, 1999.

KURNIAWAN T.; A.; GILBERT Y.S. CHAN, LO, W.; BABEL, S.; Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 83-98, 2006.

KWON, D. Y; VIGNESWARAN, S.; FANE, A. G.; AIM, R. B. Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v.19, p.169-181, 2000.

LACOSTE, B. **Étude d'un procédé de traitement des eaux usées sur membranes minérales par couplage microfiltration ou ultrafiltration tangentielle et systèmes biologiques em aerobiose.** Montpellier. 227p. Thèse. Université de Montpellier II – France, 1992.

LAGE, L, E, C; ARAÚJO, A.; G.; BORGES, R, M, H; **Aplicação de processo híbridos: membranas/biológicos na indústria de polpa e papel.**

LANDIM, A, B; OLIVEIRA, M, B.; **Sistema de Monitoramento Contínuo de Efluentes (MCE) em uma Planta de Celulose.** In: 28º Congresso Brasileiro de Celulose e Papel da ABTCP. (Anais) São Paulo, 1995.

LAUTENSCHLAGER, S.;R.; FILHO, S.; S.; F.; PEREIRA, O.; Modelação de processos de membrana de ultrafiltração. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n.2, 2009.

LEE, Y.; CHO, J.; SEA, Y.; LEE, J.W.; AHN, K.H. Modeling of submerged membrane bioreactor process for wastewater treatment. **Desalination**, v.146, p.451-457, 2000.

- LEE, S., M.; YOUNG, J., J.; 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.
- LEIVISKA, T.; RÄMÖ, J.; NURMESNIEMI, H.; PÖKIÖ, R.; KUOKKANEN, T.; Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and paper mill wastewater before and after biological treatment. **Water Research**, v.43, p. 3199-3206, 2009.
- LIMA-TOIVANEN, M.B. A evolução da indústria sul-americana de celulose e papel: foco no brasil, chile e uruguai. Espoo, **Revista O Papel**. v.74,n.9, pp. 51-66, 2013.
- LOURES, A. P. S. **Tratamento anaeróbio de efluente de máquina de papel por biorreator convencional e biorreator de membranas**. (Tese de Doutorado em ciências Florestais) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, p.127, 2007.
- MAARTENS, A.; JACOBS, E., P.; SWART, P.; UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning. **Journal of membrane Science**, v. 209, p. 81-92, 2002.
- MADAENI, S.,S.; MANSOURPANAH, Y.; Screening membranes for COD removal from dilute wastewater. **Desalination**, v.197, 2006.
- MÄNTTÄRI, M.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYTRÖM, M.;. Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes **Desalination**, v.149,p. 131-136, 2002
- MATILAINEN, A. e SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v.80, p.351–365, 2010
- MENG, F., CHAE, S., R., DREWS, A., KRAUME, M., SHIN, H., S., YANG, F., Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, **Water Research**, v.43, n.6, 1489-1512, 2009
- MORORÓ, R., R.; **Estudo de novo permeador para biorreatores com membranas (brm) visando ao controle de incrustações**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- MONTEBELLO, S. E. A.; BACHA, C.J.C.; Impactos da Reestruturação do Setor de Celulose e Papel no Brasil sobre o Desempenho de suas Indústrias. **Est. Economia.**, v.43, n.1, p.109-137, 2013.
- MOTA, V., F., T., B; **Biorreator com membranas anaeróbio de duplo estágio para o tratamento do vinhoto**. (Dissertação de mestrado em Saneamento, meio ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- MUDADO, S. C.; INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA, Ministéria da educação e do desporto – Universidade Federal de Viçosa (s/a).

MURATORE, E.; PICHON, P.; MONZIE, P.; RODEAUD, J.; Bleach plant effluente treatment by ultrafiltration – Mill site experimentation. **Pulp and Paper Canadá**, v. 84, n.6, p.140-144, 1983

MULDER, M., **Basic Principles of Membrane Technology**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1996.

NETA, F., S., L.; **Análise de técnicas de caracterização da transferência de massa em módulos de microfiltração**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

NORDIN, A. K., JÖNSSON, A. S. Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill. **Desalination**, v. 201, p. 277-289, 2006.

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

PIVELI, R.P e KATO, M.T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físicos-químicos**. São Paulo: ABES

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

PIZZICHINI, M.; RUSSO, C.; DI MEPO, C.; Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. **Desalination**, v.178, p. 351-358, 2005.

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

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 de Mestrado em Hidráulica e Sanitária) USP, São Paulo, 2010.

PURO, L.; KALLIOINEN, M., MÄNTTÄTO, M., NYSTRÖM, M.; Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water. **Journal of Membrane Science**, v.368, 2011.

QUARTAROLI, L.; **Aplicação da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento de efluente delodo ativado em uma indústria de papel e celulose.** (Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais), Universidade Estadual do Centro Oeste, Irati, 2012.

RAMOS, C., ZECCHINO, F., EZQUERRA, D., DIEZ, V. Chemical cleaning of membranes from an anaerobic membrane bioreactor treating food industry wastewater, **Journal of Membrane Science**, no prelo, 2014.

REMY, M.; VAN DER MAREL, P.; ZWIJNENBURG, A.; RULKENS W.; TEMMINK, H.; Low dose powdered activated carbon addition at high sludge retention times to reduce fouling in membrane bioreactors. **Water Research**, v.43, p. 345- 350, 2009.

REZAEI, H., ASHTIANI, F., Z., FOULADITAJAR, A.; Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey. **Desalination**, v.274 p.262-271, 2011.

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

RUI, C. C. D.; **Clarificação de suco de maracujá por microfiltração: Análise experimental e modelagem matemática.** (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

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

SAVANT, V.; ABDUL,-RAHMAN,R.; RANADE,D.R.; Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. **Bioresource Technology**, v.97, p.1092-1104. 2005.

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

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

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

SEIDEL, A.; ELIMELECH, M.; Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. **Journal of Membrane Science**, v.203,p.245-255, 2002.

SHUKLA, K.S.; KUMAR, V.; KIM, T.; BANSAL, M.C.; Membrane filtration of chlorination and extraction stage bleach plant effluente in Indian paper Industry. **Clean Techn Environ Policy**, v.15, p. 235-243, 2012.

SILVA, R., V.,; **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectinautilizando membranas cerâmicas** (Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SIMONIC, M.; VNUCEC, D.; Coagulation and UF treatment of pulp and paper mill wastewater in comparison. **Central European Journal of Chemistry**, v.10, p.127-136, 2012.

STEPHENSON, R.J., DUFF, S.J.B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research.**, v.30, n.4, p.781-792, 1996.

STRÖHER A. P; MENEZES L. M ; CAMACHO F. P.; NEHEMIAS, C., P.; tratamento de efluente têxtil por ultrafiltração em membrana cerâmica, **Exacta**, v. 13, 2012.

SOLOMAN, P.; A.; BASHA, 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, p. 109-117, 2009.

SOUSA, A., C.; **Tratamento Termofílico aeróbio de efluente de máquina de papel utilizando biorreator a membranas**. (Tese de Doutorado em Ciências Florestas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

SUN, D., D.; HAY, C., T., KHOR, S., L., Effects of hydraulic retention time on behavior of start-up submerged membrane bioreactor with prolonged sludge retention time. **Desalination**, v.195, 2006.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

TARDIEU, E.; A. GRASMICK, V. JAUGEY, J. MANEM, Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment. **Journal of membrane Science** v.147, p.1–12, 1998

TEKIC, N., M.; KRSTIC, M., D., CARCIC, D., M.; MILANOVIC, S., D.;The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of skim milk. **Journal of Membrane Science**, v.208, p. 303-314, 2002.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 275-286, 2001.

UEDA, T.; HATA, K.; KIKUOKA, Y.; SEINO, O. Effects of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor. **Water Research.**, v.31, n.3, p.489 – 494, 1997.

VAN DER MAREL, P.; ZWIJNENBURG, A.; KEMPERMAN A.; WESSLING, M.; TEMMINK, H.; VAN DER MEER,; An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v.322, p.24-29.

VENTORIN , G.; COLODETTE, L. J.; EIRAS, M.K.; O destino de espécies de cloro durante obranqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. Suplemento **Técnico Ciadicyp**, V.70, n.8, pp.39-50. 2009

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.** 2006. 213 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

VIERO, F., A., **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas submersas para tratamento de efluente** (Tese de Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro , 2006.

VON SPERLING, M. 2005. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Vol. 1, 3^a . edição, DESA, Ed. UFMG.

YAO, W.X. Pre-treatment of kraft pulp bleach plant effluent by selected ultrafiltration membranes. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.72, p.991-997,1994.

WALLBERG, O.; JÖNSSON, A.; Wimmerstedt, R.; Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. **Desalination**, v. 154, p.187-199, 2003.

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.

WEI, C.H.; HUANG, X.; WEN, X.H. Pilot study on municipal wastewater treatment by a modified submerged membrane bioreactor. **Water Science Technology.**, v.53, p.103–110, 2006.

WERTA, E. C.; ROSARIO-ORTIZA, F. L.; DRURYB, D. D.; SNYDER S. A. Formation of oxidation by products from ozonation of wastewater. **Water Research**, v.41, p.1481 – 1490, 2007.

WÖSER, H. E.; COSTA, M.M; Fechamento de circuito de água branca em indústrias de papéis. Seminário Internacional sobre fechamento de circuito. **Proceedings**, p.1-15, 1997.

ZAIDI, A.; BUISSON, H.; SOURIRAJAN, S.; WOOD, H. Ultra- and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in the pulp and paper industry. **Water Science Technology**, n.25, v.10, p. 263–276, 1992.

ZHAO, Y.; BOYD, J. M.; WOODBECK, M.; ANDREWS, R. C.; QIN, F.; HRUDEY, S. E.; LI, X. Formation of N-Nitrosamines from Eleven Disinfection Treatments of Seven Different Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v.42, p.4857–4862, 2008.

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.