

RAFAEL IGNACIO QUEZADA REYES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA
KRAFT ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Q5t
2013

Quezada Reyes, Rafael Ignacio, 1982-
Tratamento de efluente da produção de polpa celulósica
kraft através de membranas / Rafael Ignacio Quezada Reyes.
– Viçosa, MG, 2013.
xiv, 64 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Claudio Mudado Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 55-58.

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Polpa de madeira -
Branqueamento. 3. Resíduos industriais. 4. Águas residuais -
Purificação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Ciência Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência
Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.981313

RAFAEL IGNACIO QUEZADA REYES


**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA
KRAFT ATRAVÉS DE MEMBRANAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*

APROVADA: 28 de maio de 2013



Prof. Ana Augusta Passos Rezende



Prof. José Carlos Cunha Petrus



Claudio Mudado Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Luisa Reyes e ao meu irmão Gonzalo Quezada pelo apoio, incentivo e por sempre acreditarem em mim e que tudo daria certo.

À minha família, em especial a Francisco, Luciano, Catalina, Antonia, Nora, Maria Fernanda e Emília.

Ao professor Claudio Mudado Silva pela orientação, pelo incentivo e principalmente pela amizade.

À Daniela pelo apoio e por estar sempre ao meu lado e fazer parte dessa vitória.

À Celulosa Arauco e Constitución pelo apoio e suporte financeiro em especial a Eduardo Rodriguez por ter acreditado em meu potencial e a Rudine Antes, Carolina D´Ottone e Daniel Bustamante pelo apoio na realização das atividades.

Às empresas Membrane Specialist, Siquiver e Innventia pelo fornecimento do material e apoio técnico.

Aos professores Rubens Chaves de Oliveira, José Lívio Gomide e Jorge Luiz Colodette, pelos ensinamentos e pelo incentivo durante o curso.

Aos meus amigos do Chile, que fazem parte de minha família, David, Maria Carolina, Guissella, Kenneth, Andres, Alejandro e Luna, pelo apoio.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel, pelo apoio e amizade, em especial a Mauro Manfredi.

Enfim, agradeço a todos que participaram desta vitória.

BIOGRAFIA

Rafael Ignacio Quezada Reyes, filho de Raul Enrique Quezada Morales e Olga Luisa Reyes Navarro, nasceu em 10 de setembro de 1982 em Concepción, Chile.

Em 2002 iniciou o curso de Engenharia Civil em Biotecnologia na Universidade San Sebastian, Chile. Foi estagiário na empresa de tratamento de águas sanitárias ESSBIO durante o ano 2006. Concluiu a graduação em Engenharia Civil em Biotecnologia em agosto de 2008.

Em 2009 começou a trabalhar na empresa Bioforest S.A. como engenheiro de pesquisa, onde trabalha atualmente.

Em março de 2012, iniciou o curso de pós-graduação em Ciência Florestal na Universidade Federal de Viçosa, na área de Tecnologia em Celulose e Papel, sendo o mesmo concluído em maio de 2013.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Produção de polpa de celulose	4
2.1.1. Branqueamento	6
2.1.1.1. Extração alcalina	6
2.2. Filtração por membranas.....	8
2.1.1. Transporte em membranas	9
2.2.2. Materiais das membranas	14
2.2.3. Tipos de filtração	15
2.2.4. Incrustação.....	17
2.2.5. Módulos.....	19
2.2.6. Aplicações	20
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1. Material.....	23
3.1.1 Filtrado (EPO)	23
3.1.2. Membranas	24

3.1.3. Plantas piloto	24
3.2. Métodos	26
3.2.1. Seleção de membrana e determinação de condições operacionais	26
3.2.1.1. Etapa 1: Seleção do arranjo do sistema de membranas	28
3.2.1.2. Etapa 2: Determinação das condições operacionais	28
3.2.1.3. Etapa 3: Otimização das condições operacionais	29
3.2.2. Efeitos sobre a estação de tratamento de efluentes	30
3.2.2.1. Efeitos da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento biológico	30
3.2.2.2. Efeito da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento terciário	34
3.2.3. Avaliação de reúso de permeado e concentrado.....	35
3.2.3.1. Reúso de permeado	35
3.2.3.2. Disposição de concentrado	36
3.2.4. Metodologias	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Filtrado (EPO).....	37
4.2. Etapa 1: Seleção do arranjo do sistema	38
4.3. Etapa 2: Determinação das condições operacionais	39
4.4. Etapa 3: Otimização das condições operacionais	42
4.5. Efeitos da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento biológico	44
4.6. Efeito da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento terciário	48
4.7. Reúso de permeado	49
4.8. Disposição de concentrado	53
5. CONCLUSÕES.....	54
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	55
APENDICE A.....	59
APENDICE B.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de fabricação de polpa kraft.....	4
Figura 2 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	8
Figura 3 - Correntes no processo de separação por membranas.....	9
Figura 4 - Transporte passivo em uma membrana	10
Figura 5 - Polarização de concentração, perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana.....	12
Figura 6 - Constituintes encontrados nos efluentes e o intervalo de operação para as tecnologias de membranas	17
Figura 7 - Comportamento do fluxo no tempo.....	17
Figura 8 - Resumo de tipos de resistências a transporte da massa através da membrana.....	18
Figura 9 - Fluxo em função do tempo	19
Figura 10 - Fluxograma de área de branqueamento da fábrica industrial.....	23
Figura 11 - Planta piloto de alimentação intermitente utilizada nas etapas 1 e 2	25
Figura 12 - Esquema de planta piloto com alimentação intermitente.....	25
Figura 13 - Planta piloto com alimentação contínua utilizada na Etapa 3.....	26

Figura 14 - Esquema de planta piloto com alimentação contínua de dois estágios	26
Figura 15 - Fluxograma de testes feitos para seleção de arranjo e condições operacionais.....	27
Figura 16 - Fluxograma da área de branqueamento no Cenário 2	31
Figura 17 - Fluxograma da área de branqueamento no Cenário 3	31
Figura 18 – Biorreatores em batelada de 3 litros com controle de temperatura e adição de oxigênio	33
Figura 19 - Fluxograma de testes feitos para simular a estação de tratamento do efluentes, em diferentes cenários	35
Figura 20 – Fluxo do permeado de UF com membrana ESP04 a diferentes pressões transmembrana	40
Figura 21 - Remoção de DQO na simulação de tratamento biológico nos três cenários, em campanha de pinus	45
Figura 22 - Cor do efluente final da simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de pinus	45
Figura 23 - Remoção de DQO na simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de eucalipto	46
Figura 24 - Cor do final da simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de eucalipto	46
Figura 25 - Formação de CaCO_3 com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha pinus.....	51
Figura 26 - Formação de CaCO_3 com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha eucalipto	51
Figura 27 - Formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha pinus	52

Figura 28 – Formação de $Mg(OH)_2$ com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha eucalipto.....52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características mais relevantes das membranas	16
Tabela 2 - Membranas testadas nas etapas do estudo	24
Tabela 3 - Experimentos para a determinação do arranjo da membrana	28
Tabela 4 – Experimentos feitos para a otimização das condições de UF com membrana ESO04	29
Tabela 5 - Experimentos feitos para confirmação das condições de operação de UF com membrana ESP04	30
Tabela 7 - Normas utilizadas na quantificação de parâmetros	36
Tabela 8 - Caracterização dos filtrados (EPO) da fábrica industrial em campanhas de pinus e eucaliptos.....	37
Tabela 9 – Eficiência do tratamento do filtrado (EPO) com diferentes arranjos de membranas	38
Tabela 10 - Remoção média de DBO, DQO e cor em 15 testes de UF com membrana ESP04 com pressão transmembrana de 8 bar	40
Tabela 11 – Redução de cor e DQO do filtrado (EPO) com tratamento de UF com membrana ESP04 em diferentes condições de vazão tangencial e pressão transmembrana.....	41
Tabela 12 – Avaliação do efeito da pressão transmembrana no fluxo do permeado da UF nos dos estágios da planta piloto	42

Tabela 13 - Comportamento dos fluxos de permeado de UF de campanhas de pinus e eucalipto nos dois estágios da planta piloto, em relação a FCV	42
Tabela 14 – Retenção de cor com UF com membrana ESP04 em períodos longos de operação	43
Tabela 15 - Retenção de DQO com UF com membrana ESP04 em períodos longos de operação	43
Tabela 16 - Faixa de retenção de DQO	44
Tabela 17 – Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento biológico do efluentes no Cenário 2	47
Tabela 18 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento biológico do efluentes no Cenário 3	47
Tabela 19 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento terciário do efluentes no Cenário 2	48
Tabela 20 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento terciário do efluentes no Cenário 3	48
Tabela 21 - Qualidade do efluente final após do tratamento biológico e terciário nos diferentes cenários	49
Tabela 22 - Caracterização elementar de permeado resultante da UF com membrana ESP04 do filtrado (EPO)	50
Tabela 23 - Comparação de cargas de elementos no licor negro fraco e concentrado resultante da UF com membrana ESP04	53

RESUMO

QUEZADA REYES, Rafael Ignacio. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa. maio de 2013. **Tratamento de efluente da produção de polpa celulósica kraft através de membranas.** Orientador: Claudio Mudado Silva.

Devido ao contínuo aumento das restrições ambientais em fábricas produtoras de polpa celulósica, a indústria tem buscado encontrar opções para minimizar o consumo de água, aumentar o reúso de água e melhorar a qualidade do efluente final. O tratamento de correntes líquidas setoriais da fábrica pode ser uma alternativa técnica e economicamente atrativa por possuírem baixos volumes e altas concentrações quando comparados ao efluente final que consiste na mistura de todos os efluentes da fábrica. O primeiro objetivo desse estudo foi avaliar o uso de membranas no tratamento de efluente do setor de branqueamento, especificamente o filtrado do estágio de extração alcalina (EPO) de uma fábrica de polpa celulósica com a seguinte sequência: D(EPO)DD. Esta corrente contém uma alta carga de compostos orgânicos (DQO de 1.800 mg/l e cor de 900 UH). Para a realização do trabalho foram utilizadas duas plantas piloto que foram instaladas na fábrica. A seleção da membrana e a otimização das condições de trabalho foram realizadas em três etapas. Na Etapa 1 foram avaliadas três diferentes arranjos de membranas: i) ultrafiltração (dois tipos de membrana foram testados: ESP04 e XP197), ii) ultrafiltração + nanofiltração (FP200 + ACF30) e iii) nanofiltração (ACF30). Foi determinada a eficiência de separação nos três arranjos mediante três parâmetros de qualidade: AOX, DQO e cor. Os resultados indicaram que o melhor arranjo para o tratamento do filtrado (EPO), de acordo a simplicidade operacional e custo, foi a ultrafiltração com membrana ESP04.

A Etapa 2 foi realizada para confirmar a eficiência de separação da membrana ESP04, determinar as melhores condições de fluxo e da pressão transmembrana (PTM). Testou-se PTM de 1,4 bar a 6,6 bar. Na Etapa 3 foram determinadas as condições ótimas de trabalho da membrana ESP04 em períodos longos de operação. O segundo objetivo deste trabalho foi determinar os efeitos do tratamento de ultrafiltração do filtrado (EPO) na estação de tratamento de efluentes (ETE) da fábrica e na qualidade final dos efluentes. O tratamento biológico foi simulado com reatores sequenciais em batelada e o tratamento terciário (coagulação, floculação e decantação) com testes de jarras. Três cenários foram avaliados: no Cenário 1, referência, foi avaliado o tratamento biológico da fábrica sem tratamento com membranas na corrente (EPO). No Cenário 2, simulou-se que todo o permeado da filtração foi tratado na ETE. No Cenário 3, simulou-se que todo o permeado da filtração era recirculado dentro da área de branqueamento. Na Etapa 1 a seleção do arranjo foi de ultrafiltração com membrana ESP04, que atingiu a remoção de DQO, cor e AOX de 64%, 87% e 60%, respectivamente. Os resultados da Etapa 2 confirmaram a eficiência de remoção da membrana e indicaram que a melhor condição para operação foi atingida com vazão tangencial de 24 l/h.m² e baixa PTM (1,7 bar). No tanto na Etapa 3 os resultados indicaram que a remoção de DQO foi 78% e de cor foi 95%, para testes em longo tempo de operação. Os resultados da simulação do tratamento do efluente indicarem que no Cenário 2 a eficiência de redução de DQO aumentou em 10% e a geração de lodo terciário diminuiu em 30%, no caso do Cenário 3, aumento da eficiência da redução de DQO foi de 7%, reduziu em 20% a geração de lodo biológico e reduziu 45% menos de lodo terciário

ABSTRACT

QUEZADA REYES, Rafael Ignacio. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2013. **Kraft pulp mill effluent treatment with membrane**. Adviser: Claudio Mudado Silva.

Due to the continuous increase of environmental concern of the pulp industry, it is necessary to find options that minimize the water consumption, and enhance effluent quality. The treatment of specific in-plant stream seems to be an attractive technical and economical approach because of the large final effluent volume which would not be compatible with some technologies such as the use of membranes. The purpose of this study was to evaluate the use of membrane technology in a contaminated stream from bleaching plant, the alkaline extraction (EPO) filtrate. This stream is characterized by a high load of organic compounds (COD of 1.800 mg/l and colour of 900 mg/l). The membrane selection and work optimization was carried in three phases. The first phase was to evaluate three membrane configurations: i) ultrafiltration (UF) (ESP04 and XP197); ii) UF + nanofiltration (NF) (FP200 + AFC30) and iii) NF (AFC30). It was determined the separation performance of these membrane configurations for three filtrate quality parameters: AOX, COD and colour. The results indicate that the best option for treatment of (EPO) filtrates was, according to operational simplicity and cost, the tight UF (ESP04). This configuration obtained a removal of 64% of COD, 87% of colour and 60% of AOX. The second phase was carried out to confirm the separation performance of ESP04 membrane and determine the flux rate and optimal transmembrane pressure (TMP). In this phase, it was also identified if any immediate or irreversible fouling of the membranes occurred. The results confirmed the performance of the membrane and indicate that the best operating condition

was achieved at the TMP of low pressure (1.7 bars) and the cross flow of 24 l/h. The first two phases was carried by the simulation in membrane batch fed pilot plant. In the third phase was determined the optimal work condition of ESP04 membrane in a long term test. The results indicate that the COD remove achieved it is 78% and the color removal 95%. Also was determinate the effect of UF of (EPO) filtrate in the effluent treatment plant. Biological treatment was simulated by sequential batch reactors and tertiary treatment by Jar test. Three scenarios were evaluated, the first scenario was evaluated the treatment of all the effluent from de pulp mill as reference. In the second scenario, all UF permeate it is treated by the effluent treatment plant, in this case was determined that the COD reduction of the treatment plant increase 10%, and generates 30% less tertiary sludge. The third scenario simulate if the permeate of UF is reused in the bleaching plant, in this case the increases the efficiency of COD reduction of the treatment plant by 7%, generates 20% less biological sludge and less than 45% tertiary sludge. In both cases the use of coagulant reduces the tertiary treatment. The scenarios were tested for pine and eucalyptus campaign. The results indicated that treatment of the filtrate (EPO) with UF is feasible and allows the reduction of solid waste production and water consumption, and increase the efficiency of the effluent treatment plant.

1. INTRODUÇÃO

Normalmente, fábricas de polpa celulósica possuem uma estação de tratamento de efluentes (ETE) composta por um tratamento físico de separação líquido-sólido (primário), um tratamento biológico para o controle da carga orgânica dissolvida (secundário) e, em alguns casos, um tratamento físico-químico para a redução da cor e da matéria orgânica recalcitrante do efluente final (terciário). O tratamento biológico permite uma redução da DQO na faixa de 55% a 65%, embora não reduza a cor do efluente. O maior custo de operação da ETE é o tratamento terciário (METCALF & EDDY, 2003).

Tendências recentes do tratamento de efluentes industriais, indicam que seja mais adequado e conveniente a implementação de medidas de tratamento em correntes líquidas internas da fábrica, isto é, mais próximo da fonte de geração. As principais vantagens desta estratégia é a redução do volume do efluente a ser tratado e o menor tamanho dos equipamentos a serem utilizados, por conseguinte, menores custos de tratamento.

Há alguns anos, tem-se empregado a tecnologia de filtração com membranas para o tratamento da água e/ou efluente. Atualmente, essa tecnologia se aplica e se mostra viável para o tratamento de diferentes tipos de efluentes. A filtração por membranas pode ser classificada como: microfiltração (MF) (Φ poros de 10 – 100 μm), ultrafiltração (UF) (Φ poros 2 - 100 nm), nanofiltração (NF) (Φ poros 500 - 2.000 g/mol) e osmose reversa (OR) (Φ poros <500 g/mol) (MULDER, 1990).

Os principais problemas da utilização de membranas para o tratamento de efluentes são os baixos fluxos de permeados devido à incrustação (fouling), a degradação das membranas, baixo fluxo do permeado, disposição dos concentrados resultantes e dos altos consumos de energia. Não obstante, as crescentes restrições ambientais e o rápido desenvolvimento da tecnologia

permitiram que a filtração com membranas se tornasse uma tecnologia viável (GUO, 2012).

Um dos principais usos utilização da filtração por membrana é o tratamento de águas para abastecimento público e de águas residuárias domésticas e industriais. No caso da produção de polpa de celulose, a filtração por membranas tem sido utilizada, ou estudada, para o tratamento de efluente filtrado dos estágios de branqueamento, água de recirculação das fábricas de produção de pasta mecânica, na remoção de resinas e na recuperação de lignosulfonatos (JÖNSSON, 1985; NORDIN, 2006).

O branqueamento da polpa é a etapa, dentro do processo de fabricação de polpa Kraft, que gera o maior volume de efluente. Uma sequência de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto comumente utilizada tem sido D(EPO)DD, ou seja um estágio com dióxido de cloro seguido por extração alcalina reforçada com peróxido de hidrogênio e oxigênio, seguido por outros dois estágios com dióxido de cloro. O efluente gerado no estágio de extração alcalina com peróxido e oxigênio (EPO) possui uma alta carga orgânica, com uma média DQO na faixa de 1.500 a 2.000 mg/l, devido à alta remoção de lignina insolúvel em ácido e extrativos neste estágio. A cor do efluente dos filtrados desse estágio situa-se na faixa de 400 a 900 m/l, a temperatura está na faixa de 70 a 80 °C e o pH em torno de 11. Até pouco tempo atrás, não existia membranas poliméricas que suportassem tais condições de temperatura e pH. No entanto, com o desenvolvimento de novos materiais, esses impedimentos foram sanados (KASHER, 2009). Assim, esta corrente líquida de alta carga torna-se um alvo potencial para ser tratado com a tecnologia de membranas (DENCE et al., 1996; SHON, 2012).

O objetivo deste estudo foi avaliar o uso de membranas em planta piloto para o tratamento do filtrado (EPO) de uma fábrica de polpa Kraft.

Os objetivos específicos foram:

- Selecionar o melhor arranjo de filtração por membranas (UF, NF ou UF+NF);
- Determinar as melhores condições de operação (vazão tangencial e pressão transmembrana) do arranjo selecionado;
- Otimizar as condições operacionais do arranjo selecionado em planta piloto de membranas com alimentação contínua, para campanha de eucalipto e pinus;

- Determinar o efeito da filtração com membranas do filtrado (EPO), em tratamento secundário e terciário da estação de tratamento de efluente;
- Avaliar a possibilidade de reutilizar o permeado do tratamento com membranas do filtrado (EPO) na prensa do estagio (EPO);
- Avaliar a queima do concentrado resultante da UF na caldeira de recuperação.

2. REVISAO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de polpa de celulose

O processo de fabricação da polpa consiste na separação da celulose dos demais compostos da madeira, o qual apresenta as etapas: picagem de madeira em cavacos, cozimento ou digestão, lavagem, branqueamento e secagem. A Figura 1 mostra o fluxograma de fabricação da polpa de celulose.

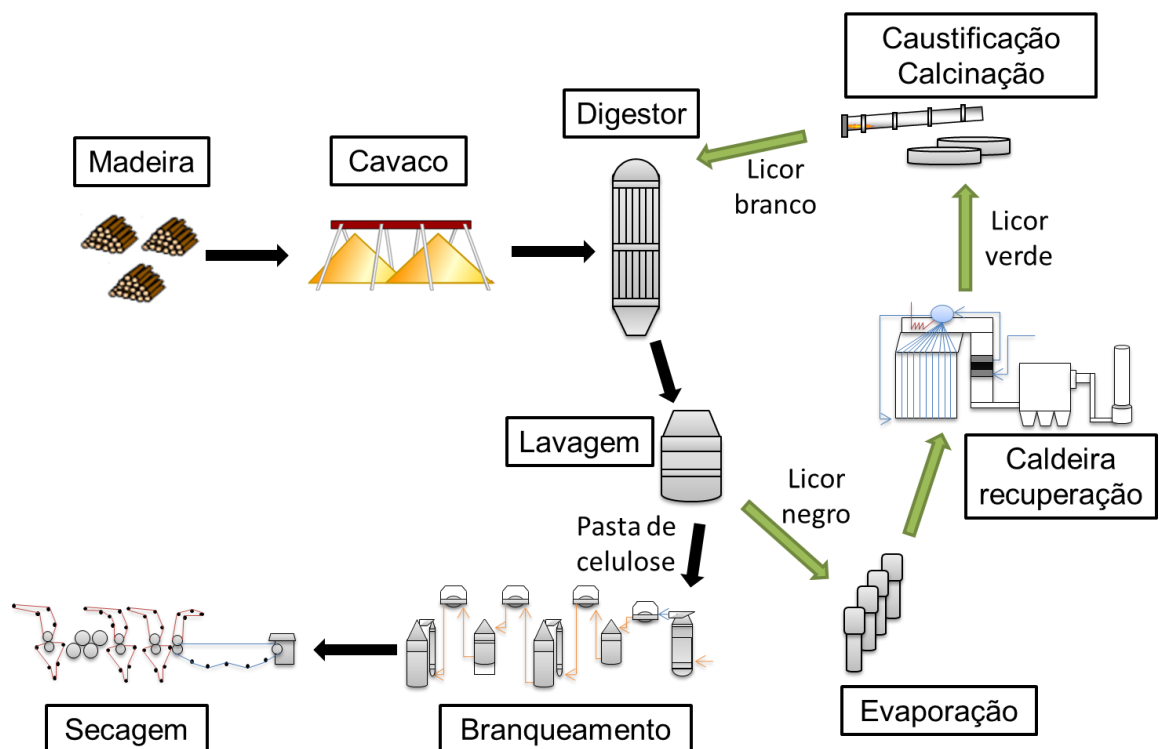


Figura 1 - Fluxograma de fabricação de polpa kraft

A etapa de digestão, também conhecida como polpação, pode ser definida como um processo de separação de fibras da madeira mediante a

utilização de energia química e/ou mecânica. A parte constituída pelas fibras de celulose recebe a denominação de pasta celulósica.

Quando energia química é utilizada na polpação a pasta celulósica é denominada de pasta química. No caso de somente energia mecânica, são denominadas pastas de alto rendimento e quando as duas energias são aplicadas na digestão outras denominações podem ser utilizadas como pastas semiquímicas, quimiomecânicas, etc. Entretanto, a classificação das pastas depende do rendimento obtido na transformação madeira-pasta da etapa de cozimento da polpa. No cozimento de pastas químicas, a ação do calor e de produtos químicos adicionados, provoca a solubilização dos compostos não celulósicos da madeira, liberando as fibras de celulose. Estes produtos químicos, que dependem do tipo de polpa requerida, vão definir o processo a ser utilizado na polpação, o qual pode ser o processo soda (adição de soda cáustica), o processo sulfato ou Kraft (adição da mistura de soda e sulfeto de sódio), o processo neutro (adição de sulfito de sódio) e o processo ácido (adição de bissulfito de cálcio, magnésio ou soda). Tais compostos, adicionados ao digestor, são chamados de licor de cozimento ou licor branco, que após a passagem da polpa pela digestão e lavagem, é transformado em licor negro, o qual é enviado ao setor de recuperação dos produtos químicos utilizados (SMOOK, 1992).

Basicamente, a polpação de pastas químicas é uma deslignificação da madeira pela ação de compostos químicos, temperatura e pressão. Porém, este processo não é seletivo e com a deslignificação também pode ocorrer degradação da celulose e hemiceluloses, o que diminui o rendimento da polpação. Para que isto seja evitado, normalmente o cozimento da polpa é interrompido antes que a deslignificação da madeira seja completa, para que, posteriormente, no branqueamento, se prossiga, com reagentes mais seletivos e condições de trabalho mais brandas, a remoção de impurezas, tais como íons metálicos, resinas e grande parte da lignina residual, além de promover a descoloração da polpa. Portanto, a polpação e o branqueamento estão intimamente ligados, pois quanto mais deslignificada torna-se a polpa durante o cozimento, menos produtos químicos serão necessários para o branqueamento, o que diminui, conseqüentemente, os custos (SMOOK, 1992).

2.1.1. Branqueamento

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades óticas da pasta celulósica. Algumas destas propriedades são alvura, limpeza e pureza química. Ele é mais efetivo quando se trata de pastas químicas, em que há menor quantidade de lignina do que nas pastas de alto rendimento, pois modifica quimicamente as substâncias coloridas, retirando-lhes a cor. As pastas de alto rendimento, por serem ricas em lignina, requerem um branqueamento mais brando, apenas para uma melhora no aspecto visual, sem implicar em alteração de outras características (DENCE et al., 1996).

Para que pastas químicas com um grau de alvura elevado e estável sejam obtidas, um branqueamento em vários estágios é indicado, onde a combinação de reagentes é adicionada em cada etapa, alternando-se, por exemplo, processos oxidativos com processos de solubilização em álcali. Os estágios mais utilizados são a cloração, a extração alcalina, o branqueamento com dióxido de cloro, a hipocloração, a deslignificação com oxigênio (pré-branqueamento) e o tratamento ácido (DENCE et al., 1996; FUHRMANN et al., 2000).

Devido ao grande impacto ambiental causado pelos efluentes do branqueamento, muitas indústrias têm empregado processos livres de cloro elementar, denominado ECF (elemental chlorine free), pela substituição deste pelo dióxido de cloro, com a finalidade de minimizar a presença de compostos organoclorados de alta toxicidade nos efluentes. Nas empresas em que tal processo já existe, a diretriz é substituir totalmente os compostos clorados, o que é conhecido como processo TCF (total chlorine free), por outros agentes de branqueamento, tais com o ácido peracético, o ozônio e os perboratos. Entretanto, os efeitos destes agentes ainda não estão totalmente esclarecidos e podem gerar efluentes contendo metais pesados, portanto, devem ser avaliados cuidadosamente.

2.1.1.1. Extração alcalina

A extração alcalina tem por objetivo retirar a coloração da pasta celulósica, parcialmente branqueada, pela solubilização em álcali dos

componentes cromóforos. Ela não causa degradação oxidativa das fibras, contudo, pode ocorrer solubilização das hemiceluloses, sendo necessário um controle de temperatura e concentração da soda cáustica, de forma a limitar este problema. Nesta etapa do branqueamento, é possível remover grande parte da lignina clorada e oxidada, o que acarreta maior estabilidade no grau de alvura dos estágios seguintes e menor consumo de reagentes. Em processos de branqueamento que empregam compostos clorados aplica-se, geralmente, mais de uma extração alcalina. Algumas vantagens em se incluir um estágio de extração alcalina são:

- Melhor reação da pasta celulósica quando se deseja atingir alvuras elevadas;
- Maior estabilidade da alvura;
- Economia de reagentes de branqueamento;
- Melhores propriedades físicas da pasta branqueada.

No estágio de extração alcalina as seguintes reações ocorrem em diferentes graus de intensidade:

- A dissolução e remoção de lignina clorada;
- A remoção de hemiceluloses das fibras;
- Saponificação de ácidos graxos e resinosos contidos na polpa;
- Diminuição do comprimento das cadeias de polissacarídeos das fibras.

No estágio de extração alcalina, normalmente se adiciona hidróxido de sódio, porém outros reagentes alcalinos também podem ser utilizados, tais como o hidróxido de cálcio, o sulfeto de hidrogênio, o licor branco resultante do cozimento sulfato, o bicarbonato de sódio, o bórax e o sulfito de sódio. O hidróxido de cálcio é menos eficiente do que o hidróxido de sódio, entretanto, os íons de cálcio catalisam a reação de estabilização da degradação dos carboidratos (KHRISTOVA et al., 2002).

A presença de peróxido de hidrogênio em extração alcalina requer algumas condições mais apropriadas de pH (valores próximos a 10,8). Portanto, o estágio de extração alcalina é um ponto ideal de adição de peróxido nas sequencias de branqueamentos convencionais (KHRISTOVA et al., 2002).

O peróxido de hidrogênio é empregado com o mesmo objetivo do oxigênio, ou seja, diminuir a carga de reagentes clorados e melhorar as

características da pasta branqueada. Sua ação deslignificante é mais discreta quando comparado ao oxigênio. Por isso, é aplicado geralmente na segunda extração alcalina, com o objetivo específico de se obter uma pasta de alvura final mais elevada e reduzir a quantidade de dióxido de cloro do estágio final (SENIOR et al., 1998).

2.2. Filtração por membranas

A filtração define-se como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente fluida baseada, principalmente, na diferença de tamanhos. Convencionalmente, a filtração refere-se à separação de partículas sólidas de correntes líquida ou gasosa (MONTGOMERY, 1985). A filtração por membranas estende esta aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e à separação de misturas gasosas.

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que transfere seletivamente a massa entre essas fases. A membrana tem a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retendo outros componentes que fazem parte da mistura de alimentação. É, portanto, uma barreira permeável e seletiva ou uma interface entre duas fases. Na Figura 2 apresenta-se um esquema da separação por membranas. A membrana pode ser fina ou espessa, sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea. Além disso, a membrana pode ser sintética ou natural e pode estar carregada eletrostaticamente ou neutra. Seu transporte pode ser ativo ou passivo; o transporte passivo pode ser alcançado pela pressão, concentração ou diferença de temperatura (MULDER, 1990).

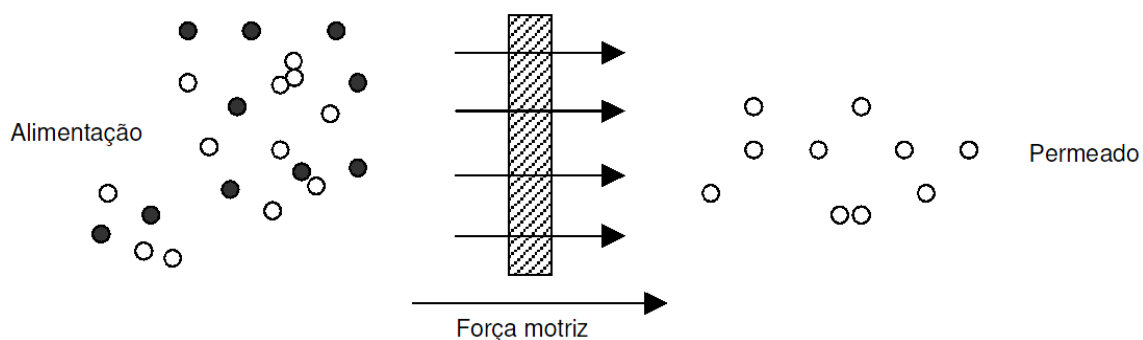


Figura 2 - Representação esquemática do processo de separação por membranas (MULDER, 1990)

O processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes: a de concentrado e a de permeado, o que implica que, ou a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana. A solução clarificada flui através da membrana como permeado (Figura 3).

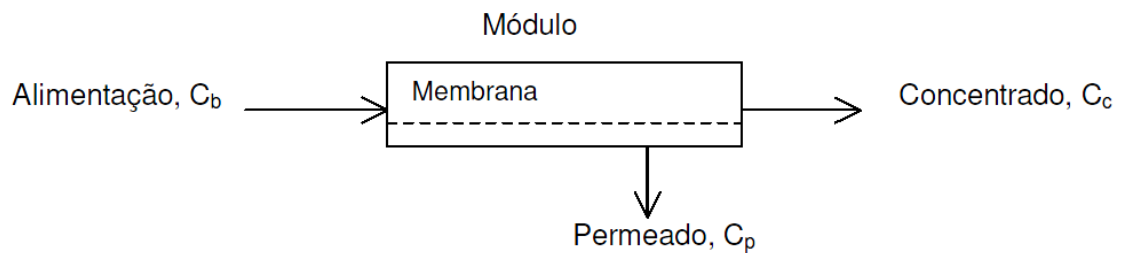


Figura 3 - Correntes no processo de separação por membranas (MULDER, 1990)

A eficiência da membrana pode ser obtida por dois parâmetros: o fluxo através da membrana e a seletividade da membrana. O fluxo é definido como o volume através da membrana por unidade de área e de tempo. A seletividade é expressa por um ou dois parâmetros: a retenção do soluto ou o fator de separação. Para soluções líquidas constituídas de solvente e soluto, é mais conveniente expressar a seletividade como retenção do soluto. No caso de mistura de gases ou mistura de líquidos orgânicos, a seletividade é usualmente expressa como fator de separação (METCALF & EDDY, 2003).

2.1.1. Transporte em membranas

A membrana pode ser definida como uma barreira seletiva entre duas fases homogêneas. A molécula ou partícula é transportada através da membrana de uma fase a outra, devido a forças que atuam na partícula. A magnitude da força depende do gradiente de potencial ou diferença de potencial através da membrana (ΔX) dividida pela espessura da membrana (l), como apresentado na Equação 1.

$$Força = \frac{\Delta X}{\ell} \quad [N/mol] \quad (1)$$

Dois diferentes potenciais são importantes no processo de separação por membrana: o potencial químico ($\Delta\mu$) e o potencial elétrico (ΔF); a soma destes dois potenciais, químico e elétrico, resultam no potencial eletroquímico. Outras forças como magnéticas, centrífugas ou de gravidade não são consideradas.

No transporte passivo, os componentes ou partículas são transferidos desde a fase de alto potencial até a fase de baixo potencial (Figura 4). Se não há aplicação de forças externas, o sistema alcança equilíbrio quando a diferença de potencial é zero. Quando a força aplicada é constante, ocorre fluxo através da membrana depois de estabelecer o estado estacionário; nesse caso é uma relação proporcional entre o fluxo (J) e a força (X), como apresentado na Equação 2 (MULDER, 1990).

$$Fluxo (J) = Fator \ de \ proporcionalidade (A) \times Força (X) \quad (2)$$

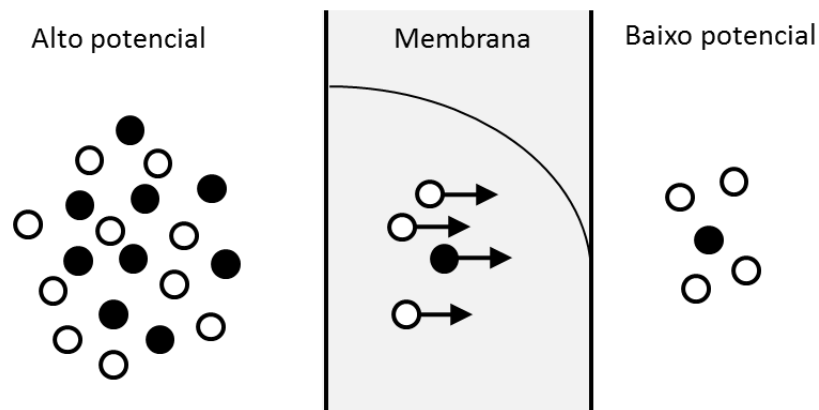


Figura 4 - Transporte passivo em uma membrana (MULDER, 1990)

Quando a força motriz é a pressão, a pressão osmótica da solução deve ser menor que a pressão externa aplicada, para que se dê o fluxo através da membrana. A relação básica entre a pressão aplicada, a pressão osmótica e o fluxo de solvente através da membrana ideal semipermeável, é expresso pela Equação 3.

$$J_v = \frac{L_p}{\mu} (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

Onde, J_v é o fluxo volumétrico (m/s), L_p é a permeabilidade hidráulica (m), μ é a viscosidade do líquido (Pa.s), ΔP é a diferença de pressão na membrana (Pa), σ é o coeficiente de reflexão e $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica na solução de alimentação (Pa) (CHERYAN, 1998).

As equações que representam os fenômenos de transporte não esclarecem nada sobre a natureza química ou física da membrana ou como o transporte se relaciona com a estrutura da membrana. O fator de proporcionalidade (A) determina a rapidez do transporte através da membrana, ou a resistência da membrana (MULDER, 1990).

O potencial de diferença é o resultado da diferença de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico. No caso de membranas, a maioria dos transportes ocorre pela diferença de potencial químico ($\Delta \mu$). Em condições isotérmicas, pressão e concentração contribuem para o potencial químico do componente i de acordo a Equação 4.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P \quad (4)$$

Na Equação 4, μ_i^0 é uma constante, e a concentração ou composição é dada como atividade a_i , a qual é expressa por:

$$a_i = \gamma_i \times x_i \quad (5)$$

Onde, γ_i é o coeficiente de atividade e x_i é a fração molar. Para soluções ideais o coeficiente de atividade é 1 ($\gamma_i = 1$) e a atividade (a_i) é igual a fração molar x_i .

A diferença de potencial químico $\Delta \mu_i$ pode ser dividido em diferença em composição e diferença em pressão, de acordo com a Equação 6.

$$\Delta \mu_i = RT \Delta \ln a_i + v_i \Delta P \quad (6)$$

As membranas porosas são utilizadas em ultrafiltração e microfiltração. Essas membranas são uma matriz de polímeros com uma faixa de tamanho de poro de 2 nm até 10 μm .

Introduziu-se, assim, o conceito de cut-off molecular (valor de corte molecular) na caracterização das membranas pelo método de permeação, para definir o tamanho das partículas que ficam retidas por uma membrana particular (CHERYAN, 1998). O termo cut-off molecular refere-se a massa molecular do soluto que é rejeitado pela membrana a mais de 90% (MULDER, 1990).

A teoria do modelo do filme (Figura 5) explica que a quando a força motriz atua na solução de alimentação, o soluto é parcialmente retido pela membrana, enquanto que o solvente é permeado. Assim, se desenvolve uma gradiente de concentração de soluto desde a superfície da membrana até o seio da solução, fenômeno conhecido como polarização de concentração (WAGNER, 1996).

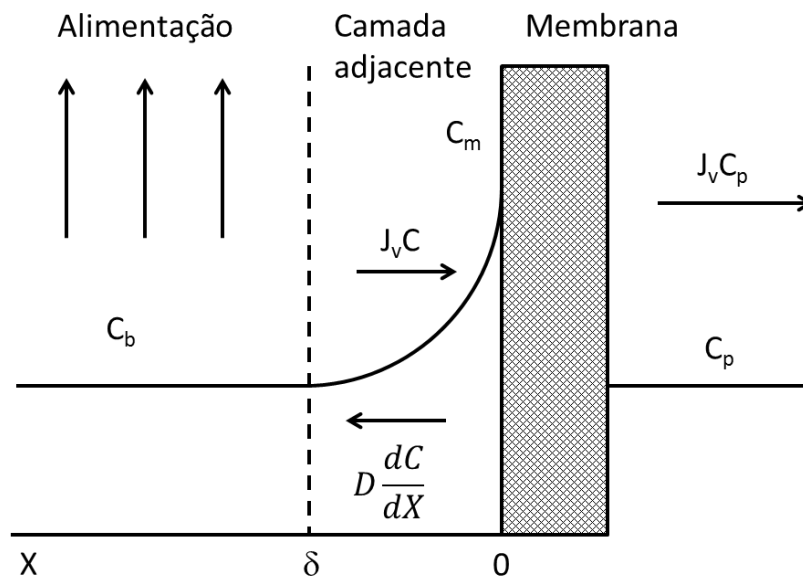


Figura 5 - Polarização de concentração, perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana (MULDER, 1990)

A teoria do filme considera que as condições de fluxo no seio da alimentação são tais que, à distância δ da superfície da membrana ainda ocorre a mistura completa (concentração C_b). No entanto, próximo da superfície da membrana, é formada uma camada adjacente onde a concentração aumenta e atinge um valor máximo na superfície da membrana

(C_m). O fluxo convectivo do soluto em direção à membrana pode ser descrito como $J_v C$. Se o soluto não é totalmente retido pela membrana, haverá um fluxo de soluto através da membrana igual a $J_v C_p$. A acumulação de soluto na superfície da membrana leva a um fluxo difusivo de retorno em direção à alimentação, descrito pela Lei de Fick. As condições de estado estacionário estabelecem-se quando o transporte convectivo do soluto para a membrana é igual à soma do fluxo de permeado mais o transporte difusivo de retorno do soluto (Equação 7) (MULDER, 1990; WAGNER, 1996).

$$J_v C + D \frac{dC}{dx} = J_v C_p \quad (7)$$

Repare que neste modelo não existe o termo pressão. Assume-se que não existe o efeito da pressão ou está implícito, pois o seu efeito está relacionado com o fluxo e, assim, este modelo será válido apenas na região independente da pressão. De fato, o fluxo será controlado pelo transporte difusivo de retorno do soluto da superfície da membrana para o seio da alimentação.

O desenvolvimento do perfil de concentração na fase adjacente à membrana origina uma redução no fluxo do permeado. Essa redução do fluxo pode ser descrita por um de dois mecanismos: o aumento da pressão osmótica causado pelo aumento da concentração do soluto na superfície da membrana, ou o aumento da resistência hidrodinâmica da camada limite (camada adjacente à membrana) (GUO, 2012).

O aumento da concentração do soluto de baixa massa molar na superfície da membrana origina um aumento da pressão osmótica, causando a diminuição da força motriz ($\Delta P - \sigma \Delta \pi$) e do fluxo (Equação 3). Como a pressão osmótica durante a ultrafiltração é geralmente baixa, devido à elevada massa molecular dos solutos rejeitados, este aumento não é significativo. No entanto, a pressão osmótica dentro da camada de polarização pode tornar-se importante, se a concentração local do soluto for suficientemente grande.

2.2.2. Materiais das membranas

As membranas podem ser feitas de diferentes tipos de materiais. A primeira classificação pode ser em biológicas ou sintéticas. As membranas sintéticas podem ser divididas em orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas. Os polímeros são moléculas de alta massa. A massa molecular de uma cadeia de polímero depende do grau de polimerização e do massa molecular dos componentes básicos. As características de um do polímero estão muito relacionadas com as propriedades mecânicas, químicas, térmicas e de permeabilidade.

Basicamente todo polímero pode ser utilizado como barreira ou material para membrana, mas as características químicas e físicas diferem muito entre os polímeros, tornando factível a utilização de uma limitada quantidade (SCOTT, 1995).

Pode-se realizar uma classificação de acordo com o tipo de polímero, separando membranas de poros abertos, que são utilizadas em microfiltração e ultrafiltração, e membranas densas sem poros, utilizadas em separação de gases. Para o caso de ultrafiltração, o material não é o fator mais importante, sendo mais importante o tamanho médio de poro e estabilidade (KASHER, 2009).

Devido a sua estrutura cristalina e regular, o polímero de celulose é hidrofílico não solúvel em água. Derivados da celulose, como nitrato de celulose ou acetato de celulose são usados para ultrafiltração e microfiltração. Os ésteres de celulose são muito sensíveis a degradação, química, biológica e térmica. Para evitar a degradação, o pH tem que ser mantido na faixa de 4 a 7 (MULDER, 1990).

Outro grupo importante de polímero utilizado são as poliamidas, as quais contém grupo amido (-CO-NH-). A preferência é a utilização de poliamidas aromáticas, devido a sua notável estabilidade química, física e térmica, e sua capacidade seletiva, particularmente em osmose reversa.

Uma pequena alteração nos parâmetros de formação das membranas pode alterar a estrutura e, conseqüentemente, afetar o desempenho da membrana. A caracterização das membranas deve facultar dados relativos à morfologia e às propriedades químicas, porque as membranas variam

significativamente na sua estrutura e no material que constitui a camada seletiva.

As propriedades morfológicas relacionam-se com a sua estrutura porosa, responsável por impedimentos estereoquímicos, e pelas solubilidades e difusividades. Dentre as propriedades morfológicas, pode-se citar a dimensão dos poros, normalmente expressa pelo diâmetro de poro; a distribuição ou densidade dos poros, representada pelo número de poros por área superficial da membrana; e o volume de vazios, que é a fração do volume da membrana ocupada por poros. As propriedades químicas e elétricas da membrana condicionam as interações membrana-soluto-solvente (CHERYAN, 1998).

Desta forma, o conhecimento da carga elétrica da membrana, do caráter ácido/básico e da hidrofília/hidrofobicidade torna-se fundamental no desempenho dos processos de separação por membranas.

Na caracterização das propriedades químicas, o desempenho de uma membrana assimétrica (integral ou composta) é determinado pela camada ativa (camada superficial mais densa) da membrana. Como o processo de preparação da membrana condiciona as suas propriedades químicas, a sua caracterização é de grande importância (ROSA, 1995). Tal como nos demais parâmetros de caracterização, existem diversos métodos que podem ser utilizados, como a espectroscopia eletrônica, espectroscopia de massa de íons, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, potencial zeta e ângulos de contato. Os métodos mais utilizados para medição da carga de membrana são o potencial zeta e hidrofiliicidade (ROSA, 1995).

2.2.3. Tipos de filtração

Vários processos de filtração com membrana podem ser utilizados para purificar uma solução aquosa. O tamanho da partícula e as propriedades químicas destas determinam o tamanho de poro e a distribuição de poro necessária para a utilização da membrana selecionada. Múltiplos processos podem ser mencionados, em relação ao tamanho da partícula em solução e, conseqüentemente, a estrutura da membrana (Tabela 1).

Devido à força e à pressão aplicada, o solvente e algumas partículas do soluto passam através da membrana, enquanto outras partículas são rejeitadas. A Figura 6 sumariza o intervalo de aplicação deste processo, a

separação por tamanhos de soluções de líquidos ou de suspensões, os tamanhos típicos das partículas e o massa molecular nas quais são mais efetivas (MURO, 2012).

Nos processos que envolvem membranas de microfiltração/ultrafiltração/nanofiltração, como já foi explicado, existe um parâmetro que indica, aproximadamente, qual o tamanho de molécula a ser retido. Ele é denominado massa molar de corte (MMC) ou cut-off molecular; é individual para cada membrana e 90-95% das moléculas que apresentam massa molar igual ou maior do que a MMC são retidas. Geralmente, quanto maior a MMC das membranas de filtração, maior será o fluxo permeado. No entanto, outras variáveis também devem ser levadas em consideração na avaliação do fluxo permeado como, por exemplo, a porosidade e o tamanho dos poros (WAGNER, 1996).

As tecnologias mais importantes baseadas em filtração com membrana são osmose reversa (OR), eletrodialise (ED), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), e microfiltração (MF). Membranas para ultrafiltração possuem um tamanho de poro na faixa de 2 - 100 nm, e microfiltração possuem poros de 0,1 – 1 µm. Ultrafiltração é a solução moderna para remoção de bactérias e alguns dos vírus da água, e microfiltração é mais utilizado para remoção de partículas. Em alguns casos a utilização de combinação de tecnologias é mais apropriada economicamente (KOLTUNIEWICZ, 2010).

Tabela 1 - Características mais relevantes das membranas (CHERYAN, 1998)

Processo de separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismo de ação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão 0,1 – 1 bar	Exclusão	Clarificação, filtração estéril
Ultrafiltração (UF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 0,5 – 5 bar	Exclusão	Separação de soluções macromoleculares
Nanofiltração (NF)	Assimétrica	Gradiente de pressão 1,5 – 40 bar	Exclusão / Difusão	Separação de compostos orgânicos pequenos e sais divalentes

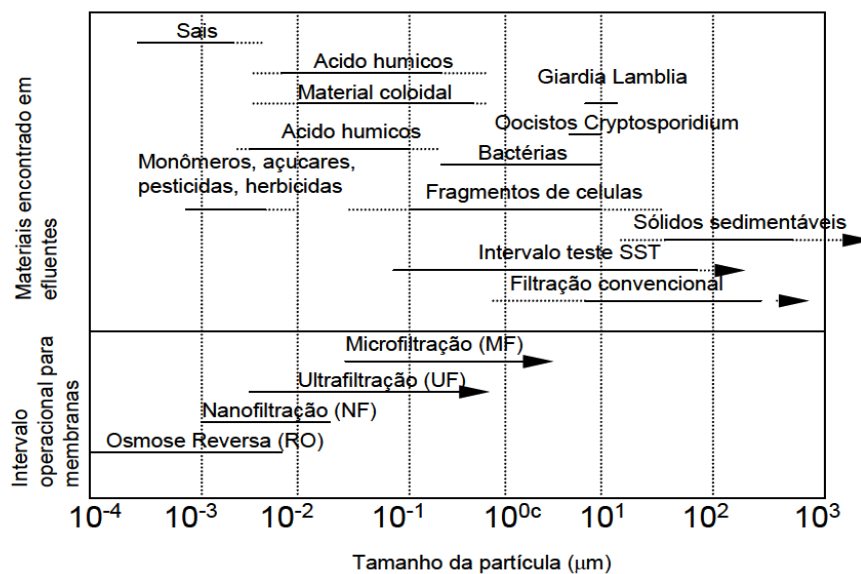


Figura 6 - Constituintes encontrados nos efluentes e o intervalo de operação para as tecnologias de membranas (METCALF & EDDY, 2003)

2.2.4. Incrustação

Para lograr uma separação mediante processo com membranas, a primeira etapa é a seleção de uma membrana correta. Além disso, durante a separação, a efetividade da membrana pode mudar com o tempo. Pode-se observar um perfil de fluxo típico, apresentado na Figura 7 (MULDER, 1990).

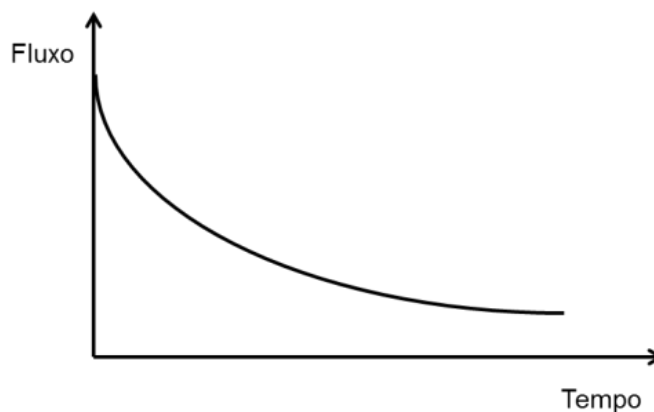


Figura 7 - Comportamento do fluxo de permeado no tempo (MULDER, 1990)

A diminuição do fluxo pode ser devido a diferentes fatores (Figura 8), como polarização por concentração, adsorção, formação da camada de gel e entupimento dos poros.

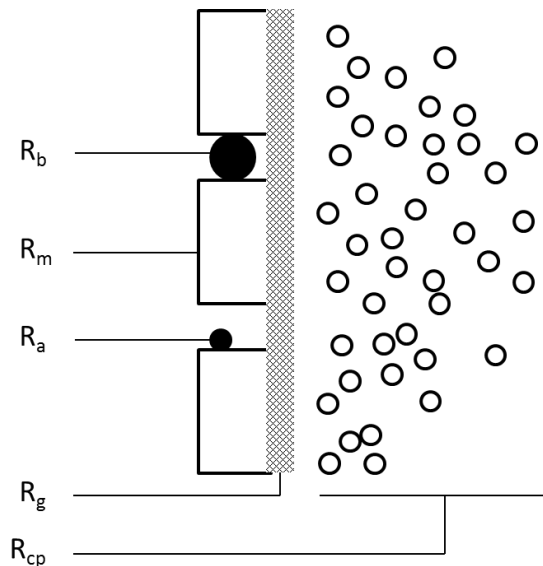


Figura 8 - Resumo de tipos de resistências a transporte da massa através da membrana. R_b : Poros bloqueados; R_a : adsorção; R_m : membrana; R_g : formação de camada gel; R_{cp} : polarização por concentração (MULDER, 1990)

A soma das forças apresentadas na Figura 8 é a resistência total, R_{tot} . Em um caso ideal só a resistência R_m está envolvida.

O fenômeno de polarização sempre vai ocorrer e é próprio do processo de filtração com membrana. A concentração do soluto acumulado pode ser tão alta que produz uma camada gel, o responsável pela resistência de formação de camada gel (R_g). O mais comum é que isso ocorra quando a solução contém alta quantidade de proteínas. No caso de membranas porosas, é possível que solutos penetrem na membrana e bloqueiem os poros, aumentando a resistência por bloqueio de poros (R_b). Finalmente, a resistência pode aumentar devido ao fenômeno de adsorção (R_a), pode ocorrer na superfície da membrana ou nos poros.

A diminuição do fluxo tem um impacto negativo no aspecto econômico e por isso, é preciso tomar medidas necessárias para evitar esta diminuição. A primeira medida é distinguir entre polarização e incrustação (fouling), mas os dois fenômenos podem não ser totalmente independentes um do outro; a incrustação pode ser o resultado da polarização, cujo fenômeno é apresentado na Figura 9.

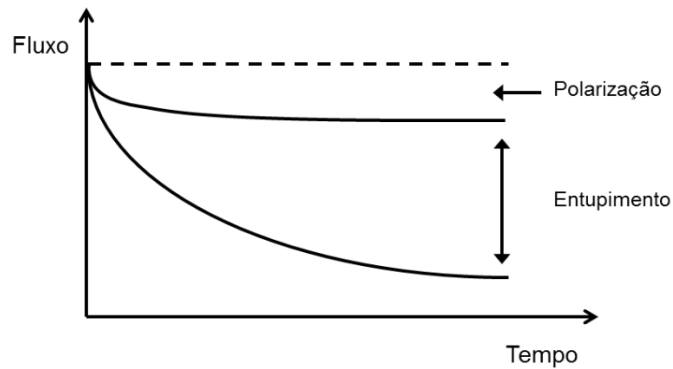


Figura 9 - Fluxo em função do tempo

A incrustação ocorre principalmente em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, onde os poros das membranas são implicitamente susceptíveis a incrustação. Podem-se diferenciar três tipos de agentes responsáveis pela incrustação (GUO, 2012):

- Precipitados orgânicos (macromoléculas, substâncias biológicas, etc.)
- Precipitados inorgânicos (hidróxidos de metais, sais de cálcio, etc.)
- Partículas

O fenômeno de incrustação é muito complexo, e difícil de descrever teoricamente. Para uma solução, a incrustação vai depender de parâmetros físicos e químicos como a concentração, temperatura, pH, força iônica e interações específicas. A tendência de incrustação pode ser avaliada mediante testes, necessária para o desenho do processo (PURO, 2011).

2.2.5. Módulos

Para que as membranas sejam acopladas em um sistema operacional, elas devem ser acondicionadas no que se chama de módulo. Este pode ser de vários tipos e as geometrias mais usuais são capilares (ou fibras ocas), tubulares, placa, quadro e espirais. A escolha de um tipo ou outro depende de alguns fatores, entre os quais estão a economia da manufatura, o fornecimento de bom contato entre a membrana e a corrente de alimentação, a relação entre a área de permeação e o volume do módulo, a possibilidade de troca das membranas, a resistência a incrustação, as características da mistura a ser fracionada, a facilidade de passagem de permeado e a facilidade de limpeza e manutenção (MULDER, 1990).

Os módulos capilares ou fibras ocas acondicionam membranas de diâmetro externo muito pequeno, são auto-suportados, possuem elevada área superficial, relação entre área de permeação e volume do módulo superior às demais geometrias, o que representa melhor utilização do espaço e redução no custo do equipamento. Entretanto possuem baixo fluxo de permeado por unidade de área. Os tubulares são recipientes de pressão contendo membranas, normalmente perfurados ou porosos, do tipo casco e tubos, conectados em série ou paralelo. Geralmente, são bem mais caros, mas sua utilização se justifica em aplicações com alta tendência a incrustação, pois promovem bom controle das condições operacionais e facilidade de limpeza. Os do tipo placa e quadro encaixam membranas planas e funcionam como os filtros – prensa, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. Já os módulos espirais, trata-se de folhas planas de membranas enroladas em espiral juntamente com espaçadores, os quais impedem o contato de membrana com membrana. O permeado é coletado em um tubo central perfurado, a alimentação entra em uma extremidade do rolo e o concentrado sai na outra, sendo todo o conjunto acoplado em uma carcaça com extremidades seladas, para evitar que permeado e alimentação se misturem (CHERYAN, 1998; WAGNER, 1996)

2.2.6. Aplicações

A filtração com membranas é um processo único, com muitas possibilidades de desenvolvimento. As aplicações comerciais são várias, encontradas em diferentes campos de trabalho. A aplicação mais utilizada da ultrafiltração é o tratamento de efluente, para recuperação e purificação de macromoléculas (JONSSON, 1990).

No caso da indústria de produção de polpa e papel, a tecnologia de filtração por membranas pode atuar em diferentes etapas do processo (JÖNSSON, 1985):

- Tratamento de água branca de fábrica de papel;
- Tratamento de efluentes de branqueamento;
- Tratamento de efluentes de fábrica;
- Recuperação de lignosulfonatos;
- Concentração de macromoléculas de diferentes correntes.

Fábricas de polpa e papel tem um grande potencial de desenvolvimento de operações totalmente ecológicas, mas o aumento do fechamento de circuitos pode produzir acumulação de diferentes substâncias (TOMANI, 1999).

Na maioria das indústrias de celulose e papel, o principal tratamento utilizado nos efluentes gerados é a clarificação primária, como sedimentação ou flotação, e o tratamento secundário biológico, sendo mais comumente usado na atualidade o sistema de lodos ativados. Algumas empresas requerem de tratamento terciário físico-químico para atingir as exigências do organismo ambiental regulador. No caso do tratamento terciário, vários são os processos utilizados, tais como filtração com membranas, processos físico-químicos, ozonização e adsorção, muitas vezes em combinação com a coagulação para remoção de materiais tóxicos e redução de parâmetros tais como cor e DQO (MÄNTTÄRI et al., 2002).

Normalmente, a preocupação das indústrias está voltada para o tratamento dos efluentes finais, gerados em seus processos de fabricação. As leis ambientais estão cada vez mais rigorosas, obrigando as empresas a tomarem fortes providências, no sentido de diminuir suas cargas poluidoras. Em vista disto, vários são os trabalhos desenvolvidos sobre a minimização dos impactos ambientais, sendo uma alternativa o tratamento dos efluentes setoriais, com o fechamento parcial dos circuitos.

Na literatura, são vários os trabalhos que aplicam a combinação de processos que envolvem flotação, membranas, tratamentos anaeróbios. Entre eles estão a utilização de ultrafiltração ou nanofiltração para a remoção de alguns parâmetros como condutividade, sólidos suspensos, cor e outros, do efluente do estágio da primeira extração alcalina do branqueamento (AFONSO, 1992; BINDOFF, 1987; GERALDES, 1995; NORDIN, 2006; ROSA, 1995; ZADORECKI, 1987).

A utilização de nanofiltração do efluente do primeiro estágio alcalino resulta na diminuição de 95% de compostos clorados, com condições de operação de 20 bar, 20 °C, e uma velocidade de recirculação de 2 m/s (AFONSO, 1992). De acordo com estudos, só a nanofiltração pode remover elementos tóxicos de baixa massa molecular como tóxicos clorados (ZADORECKI, 1987).

Já se conhecem aplicações industriais da ultrafiltração de efluente proveniente de branqueamento de celulose Kraft, um exemplo é a fábrica Stora

Enso Nymolla. Onde a operação de tratamento com ultrafiltração, permite a redução de 98% de consumo de água, com uma retenção de DQO de 96% (NORDIN, 2006).

Devido à complexidade das correntes internas de uma fábrica com misturas de compostos orgânicos e inorgânicos, a purificação pode requerer a combinação de tecnologias para alcançar um rendimento econômico e técnico. A combinação de diferentes membranas às vezes tem vantagens sobre processos de um estágio, porque podem operar com menor consumo de energia, assim já foram estudados processos de estágio duplo, combinando nanofiltração com eletrodíálises (GERALDES, 1995).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1 Filtrado (EPO)

O filtrado (EPO) foi obtido de uma fábrica produtora de polpa kraft branqueada com sequência de branqueamento D(EPO)DD, em campanha de produção a partir de pinus e eucalipto. O efluente foi coletado durante o ano 2010 e 2011, dependendo da etapa do estudo, diretamente da fábrica produtora de polpa celulósica. Na Figura 10 apresenta-se o fluxograma da área de branqueamento da fábrica, e o lugar de origem do filtrado (EPO).

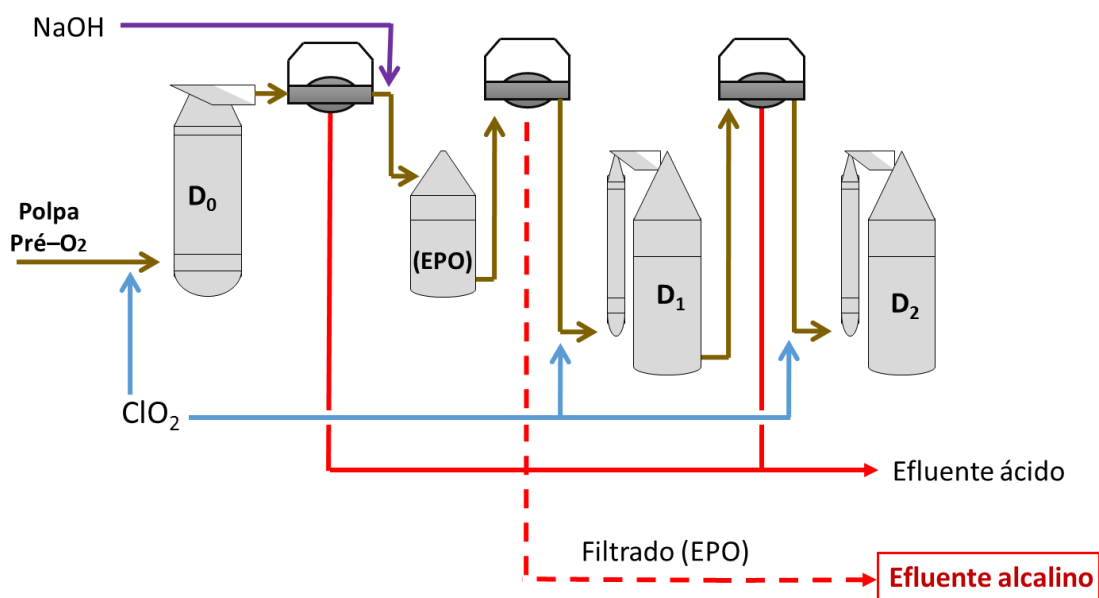


Figura 10 - Fluxograma de área de branqueamento da fábrica industrial

3.1.2. Membranas

As membranas utilizadas, o material de cada membrana e os respectivos médio de poros, são apresentados na Tabela 2. Neste estudo todas as membranas utilizadas foram de configuração tubular. As membranas fabricadas pela empresa PCI foram fornecidas pela empresa Membrane Specialists.

As membranas forem selecionadas de acordo a disponibilidade técnica e a recomendações do fabricante.

Tabela 2 - Membranas testadas nas etapas do estudo

Membrana	Tipo	Material	MWCO*	Etapa do estudo
ESP04	UF	Polieter sulfonato	4.000 g/mol	1,2,3
XP197	UF	-----	1.500 g/mol	1
EM006	UF	Polietersulfona Poliacrilato	6.000 g/mol	1, 2
FP200	UF	Polifloureto de vinilideno	200.000 g/mol	1
AFC30	NF	Poliamida	350 g/mol	1

*MWCO: *Molecular Weight Cut Off*.

3.1.3. Plantas piloto

As Etapas 1 e 2 do estudo de seleção de membranas foram realizadas com uma planta piloto de alimentação com filtrado (EPO) intermitente (batelada) de um estágio, apresentada nas Figuras 11 e 12. A planta piloto possui um modulo PCI tipo B1 de 1,2 m, de fluxo único para membrana de 1,3 cm de diâmetro. O modulo B1 tem dois coletores de permeado. A bomba de alimentação permite operar a uma pressão de 4 a 26 bar. Em todos os testes o a vazão tangencial foi mantido a aproximadamente 19 l/min, ou seja velocidade tangencial de 2,6 m/s.

A pressão da operação foi ajustada manualmente com a válvula de saída do concentrado. O volume de permeado e os fluxos foram medidos com recipientes volumétricos e cronômetros.



Figura 11 - Planta piloto de alimentação intermitente utilizada nas etapas 1 e 2

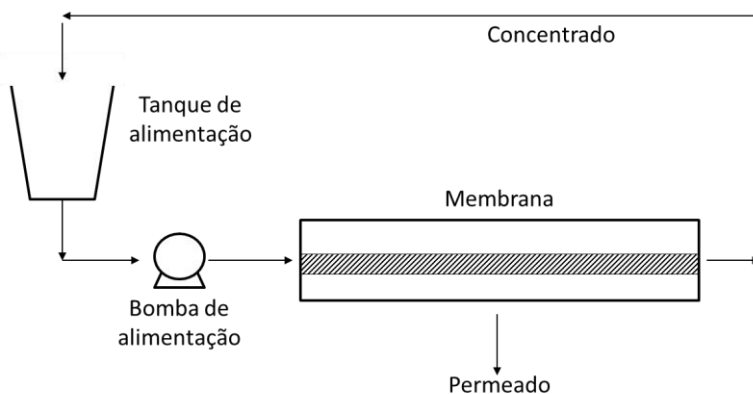


Figura 12 - Esquema de planta piloto de filtração com alimentação intermitente

A Etapa 3 foi realizada com a utilização de uma planta piloto com alimentação contínua de dois estágios sequenciais como é apresentada nas Figuras 13 e 14. Cada estágio dispõe de três módulos de membranas em paralelo. As membranas PCI de tipo B1, de 3,6 m de comprimento e 1,3 cm de diâmetro. A alimentação da planta piloto foi feita com filtrado (EPO) proveniente do setor de branqueamento da fábrica.

A operação das plantas pilotos foi feita pela empresa Siquiver.



Figura 13 - Planta piloto com alimentação contínua utilizada na Etapa 3

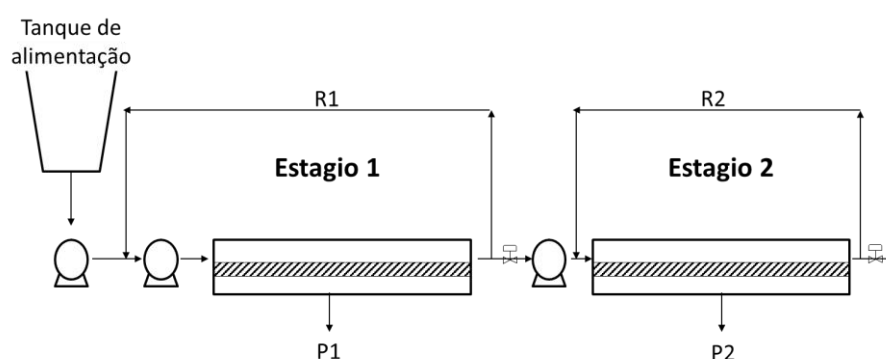


Figura 14 - Esquema de planta piloto com alimentação contínua de dois estágios

3.2. Métodos

3.2.1. Seleção de membrana e determinação de condições operacionais

A seleção do melhor sistema de membranas e das condições operacionais do tratamento do filtrado (EPO) foi realizada em três etapas. Na Figura 15 se apresenta um fluxograma dos testes feitos para a seleção do arranjo e determinação das condições operacionais. Na Etapa 1 foi determinado o arranjo do sistema, testando ultrafiltração, nanofiltração e a combinação de ultrafiltração seguida de nanofiltração. Na Etapa 2 foram determinadas as condições de operação de tratamento do filtrado (EPO) com o sistema selecionado na Etapa 1 (ultrafiltração simples). Na Etapa 3 foram

determinadas as condições ótimas de operação de tratamento do filtrado (EPO) em longos períodos de tempo.

A utilização da unidade piloto permitiu a determinação de parâmetros operacionais otimizados como vazão tangencial, temperatura, diferença de pressão transmembrana e fluxo do permeado.

As Etapas 1 e 2 foram realizadas utilizando filtrado do estágio (EPO) de branqueamento de polpa de madeira de pinus e eucalipto.

A Etapa 3 foi realizada em planta piloto com alimentação contínua, para determinar as condições ótimas em períodos de operação prolongados. Nesta etapa foi tratado o filtrado (EPO) do branqueamento de polpa de pinus e eucalipto.

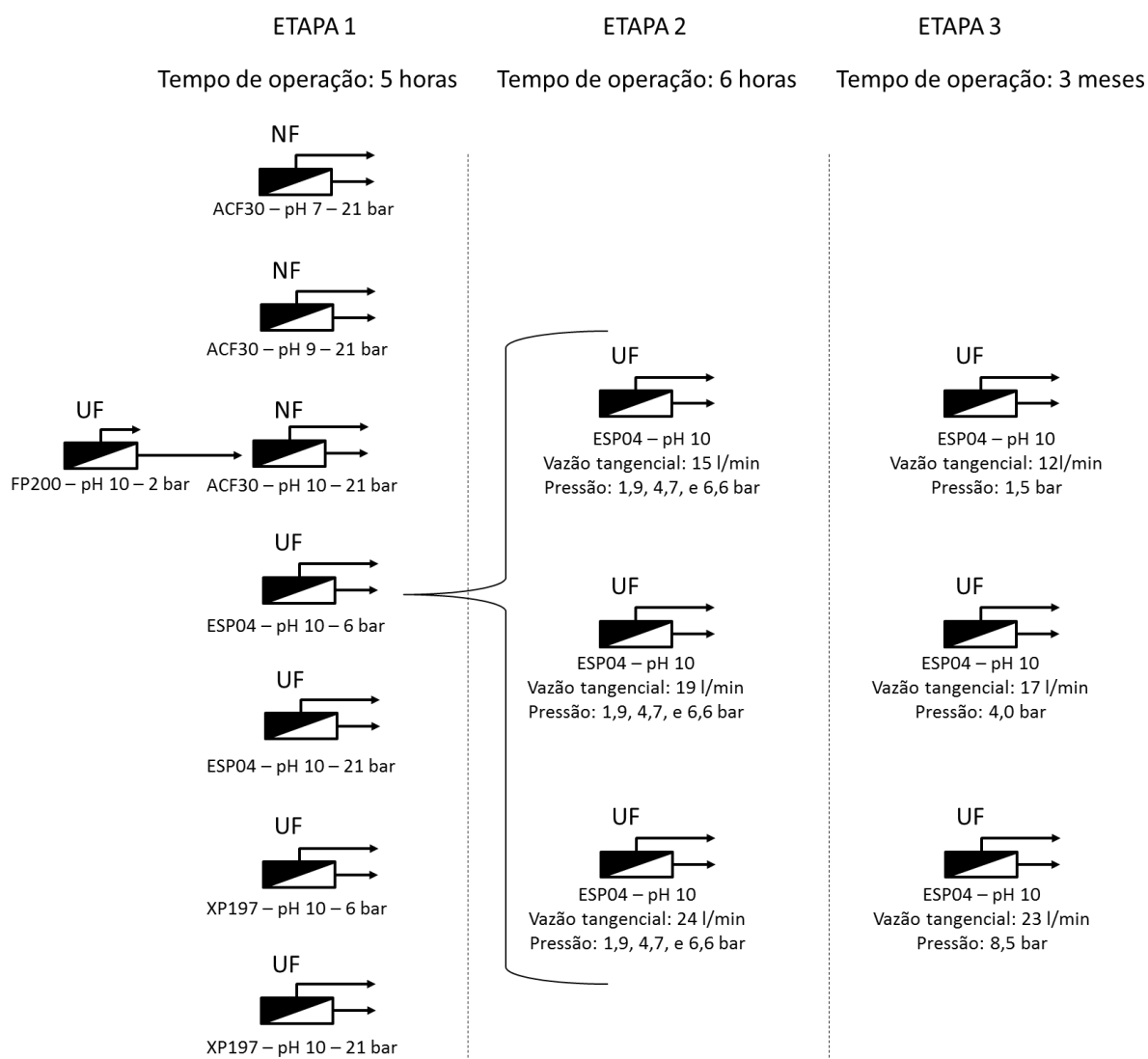


Figura 15 - Fluxograma de testes feitos para seleção de arranjo e condições operacionais

3.2.1.1. Etapa 1: Seleção do arranjo do sistema de membranas

O objetivo desta etapa foi avaliar diferentes arranjos de sistemas de filtração: i) ultrafiltração (UF) (membranas ESP04 e XP197); ii) UF + nanofiltração (NF) (membranas FP200 + AFC30); e iii) NF (membrana AFC30). A avaliação da seletividade de cada arranjo foi feita, de acordo com três parâmetros de qualidade do permeado: AOX, DQO e cor. Também se estabeleceu o fluxo de permeado e se identificou a presença ou não de incrustação imediata e irreversível da membrana através de testes com água limpa. Um total de 17 testes foram realizados, tratando o filtrado (EPO) de fábrica produtora de polpa kraft em campanha de pinus: 5 testes de UF, 10 testes de UF + NF e 2 testes de NF (Tabela 3).

O tempo de operação de cada teste foi de 6 horas aproximadamente.

Tabela 3 - Experimentos para a determinação do arranjo da membrana

Arranjo	Membrana	pH filtrado (EPO)	Pressão trans membrana (bar)
UF	ESP04	10	6
			21
	XP197	10	6
			21
UF + NF	FP200 + AFC30	10	2 + 21
NF	AFC 30	9	21
	AFC 30	7	21

3.2.1.2. Etapa 2: Determinação das condições operacionais

O objetivo principal desta etapa foi confirmar o desempenho de separação da membrana selecionada na etapa anterior, com base em dois principais parâmetros de qualidade de efluente, DQO e cor.

Outro objetivo específico foi estabelecer a operação otimizada do sistema, modificando a pressão transmembrana e a vazão tangencial. As

operacionais utilizadas neste experimento são apresentadas na Tabela 4. A seleção das condições foi feita de acordo com a porcentagem de retenção de DQO e cor. Também testou-se, uma nova membrana de ultrafiltração, EM006 (MWCO 6.000 g/mol). O tempo operação de cada teste foi de 5 horas aproximadamente.

Tabela 4 – Experimentos feitos para a otimização das condições de UF com membrana ESO04

Experimento	Vazão tangencial (l/min)	Pressão transmembrana (bar)
1	15	1,9
		4,7
		6,6
2	19	1,7
		4,5
		6,4
		10
3	24	1,4
		4,1
		6,4

3.2.1.3. Etapa 3: Otimização das condições operacionais

Nesta etapa, a filtração foi realizada em planta piloto com alimentação contínua de dois estágios sequenciais, e os objetivos foram a confirmação das condições operacionais ótimas, a avaliação do desempenho da membrana na retenção de DQO e cor do filtrado (EPO) tratado em um maior tempo de operação. A avaliação foi feita para filtrado proveniente de processo de produção em campanha de pinus e de eucalipto. Um total de 48 testes foram realizados, 37 na campanha de pinus e 11 na campanha de eucalipto. Foram testadas as condições descritas na Tabela 5. O tempo de cada teste foi de 20 horas, mas a operação da membrana foi contínua durante 3 meses.

Tabela 5 - Experimentos feitos para confirmação das condições de operação de UF com membrana ESP04

Pressão transmembrana (bar)	Baixa	1,5 a 2,3
	Media	4
	Alta	5 a 8,5
Vazão tangencial (l/min)	Baixa	12
	Média	17
	Alta	23
Fator volumétrico de concentração	2, 3, 5, 8, 10, 13, 100	

3.2.2. Efeitos sobre a estação de tratamento de efluentes

3.2.2.1. Efeitos da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento biológico

Três cenários foram avaliados: Cenário 1 – Referência que simulou o tratamento biológico da fábrica com efluente atual (Figura 10). Cenário 2- Simulou o tratamento do efluente da fábrica misturado com o permeado resultante da UF, ou seja, não haveria o reúso dos permeados (Figura 16). Cenário 3 - Simulou o tratamento do efluente da fábrica sem o filtrado de (EPO), ou seja, considerando a recirculação do permeado para o branqueamento (Figura 17).

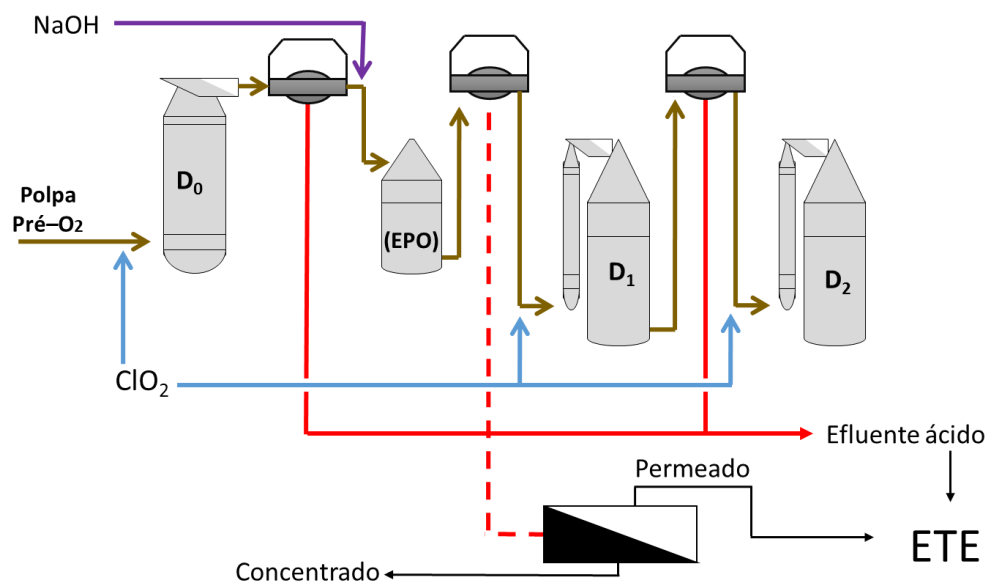


Figura 16 - Fluxograma da área de branqueamento no Cenário 2

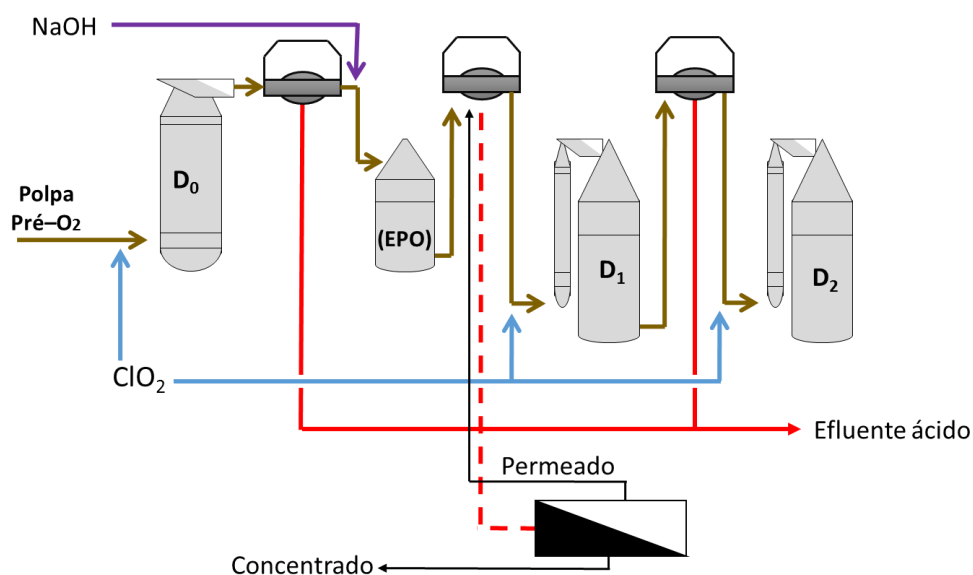


Figura 17 - Fluxograma da área de branqueamento no Cenário 3

O efluente do Cenário 1 correspondeu ao efluente da fábrica de polpa de celulosa atual. O efluente do Cenário 3 foi produzido misturando-se correntes internas da fábrica sem adicionar o efluente proveniente do filtrado (EPO). Já o efluente do Cenário 2 foi produzido adicionando o permeado resultante da etapa de simulação com planta piloto de UF à mistura de efluentes do Cenário 3.

A estação de tratamento de efluentes (ETE) da fábrica de em questão é do tipo lodos ativados com dois reatores iguais operando em paralelo. O tempo de residência hidráulico dos reatores é aproximadamente 19 horas

O tratamento secundário foi simulado com reatores em batelada sequenciais (SBR). O princípio da simulação é a incorporação de todas as unidades de processo convencional de lodos ativados de alimentação contínua em um único reator. Assim no reator, de mistura completa, ocorrem todas as etapas do tratamento. Este objetivo é alcançado com ciclos de operações com durações definidas, os ciclos de tratamento são os seguintes: enchimento (entrada do efluente no reator), reação (aeração e mistura da massa líquida), sedimentação (separação das fases líquida e sólida) e repouso (remoção de lodo excedente).

Os biorreatores constituíram-se de três bequers (um para cada cenário) de 4.000 ml com volume útil de 2.000 ml, equipados com placas porosas para aeração e um controlador de temperatura. O tempo de cada ciclo adotado foi de 24 horas, dividido em: 20 horas de enchimento e reação, 2 horas de sedimentação e repouso e 2 horas de descanso.

A Figura 18 apresenta o sistema de tratamento laboratorial. O inóculo de lodo utilizado foi o lodo aeróbio da estação de tratamento de efluentes da fábrica. Realizou-se a aclimatação do lodo conforme será descrito posteriormente. O controle do sistema foi feito através de análises de DQO (demanda química de oxigênio) do efluente após de cada ciclo.



Figura 18 – Biorreatores em batelada de 3 litros com controle de temperatura e adição de oxigênio

Antes de iniciar o tratamento com os efluentes, foi feita uma aclimação do lodo com o objetivo de garantir a adaptação dos microrganismos ao efluente. Inicialmente, operou-se o sistema com o efluente da fábrica, ou seja, um efluente cuja biomassa utilizada como inóculo já se encontrava aclimatada. Adicionou-se a um béquer 1.000 ml de biomassa (SSV = 3000 mg/l) e dosou-se uma quantidade de efluente de 1.000 ml. Como acompanhamento do processo, analisou-se a DQO de entrada e saída durante cada ciclo.

Após a aclimação do inóculo, iniciou-se o tratamento dos efluentes. Nos três béquers de 2.000 ml, adicionou-se 1.000 ml de lodo ativado e 1.000 ml do efluente de cada cenário a avaliar, para o reator correspondente. A mistura foi mantida sob agitação e aeração por um período de 20 horas. Deixou-se decantar por 2 horas e fez-se a coleta de 1.000 ml do sobrenadante aproximadamente, onde foram feitas as análises de pH, DQO, cor e sólidos suspensos. Adicionou-se mais 1.000 ml do efluente e reiniciou-se um novo ciclo. Foram realizados um total de 29 ciclos para cada cenário avaliado. Os resultados representativos de cada reator para cada cenário são considerados só após de alcançar estado estacionário, neste caso os últimos 10 ciclos de cada cenário.

Os tratamentos foram realizados a uma temperatura constante de 35°C. Foi feito o controle do pH, sendo sempre ajustado até a neutralidade utilizando-se uma solução de H₂SO₄. Foi feito o controle de oxigênio dissolvido, para garantir uma concentração de pelo menos 2 mg/l de oxigênio dissolvido no sistema. Foram realizadas análises diárias da biomassa existente no sistema através da análise de sólidos suspensos voláteis (SSV). A fração volátil dos sólidos suspensos representa a fração orgânica (biomassa). Assim, foi controlado que cada ciclo tivesse a mesma quantidade (3.000 mg/l). Apesar deste parâmetro não distinguir o material bioquimicamente ativo do material inerte do lodo, serve como base importante para se estimar a concentração de microorganismo presentes nos reatores.

Como fonte de nutrientes, foi adicionado nitrogênio (urea) e fósforo (ácido fosfórico), em uma proporção de DBO:N:P igual a 100:5:1. O sobrenadante resultante de cada ciclo foi armazenado para análise posterior.

3.2.2.2. Efeito da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento terciário

O tratamento terciário foi simulado com um equipamento de teste de jarras, para determinar o consumo ótimo de produtos químicos nos três cenários avaliados.

O efluente utilizado para os testes de jarras foi obtido a partir da simulação dos tratamentos biológicos (reatores de batelada sequencial) realizados na etapa anterior. Foi realizado um total de 25 testes para cada cenário, sendo 10 testes para a determinação da dosagem ótima de coagulante (Al₂(SO₄)₃) e polímero e 15 testes por cenário para determinar as características físico-químicas do efluente tratado. A mistura rápida foi feita com agitação de 150 rpm por 60 segundos e a mistura lenta foi feita com agitação de 50 rpm por 180 segundos.

Na Figura 19, apresenta-se um fluxograma dos testes feitos para simular a estação de tratamento do efluentes nos diferentes cenários.

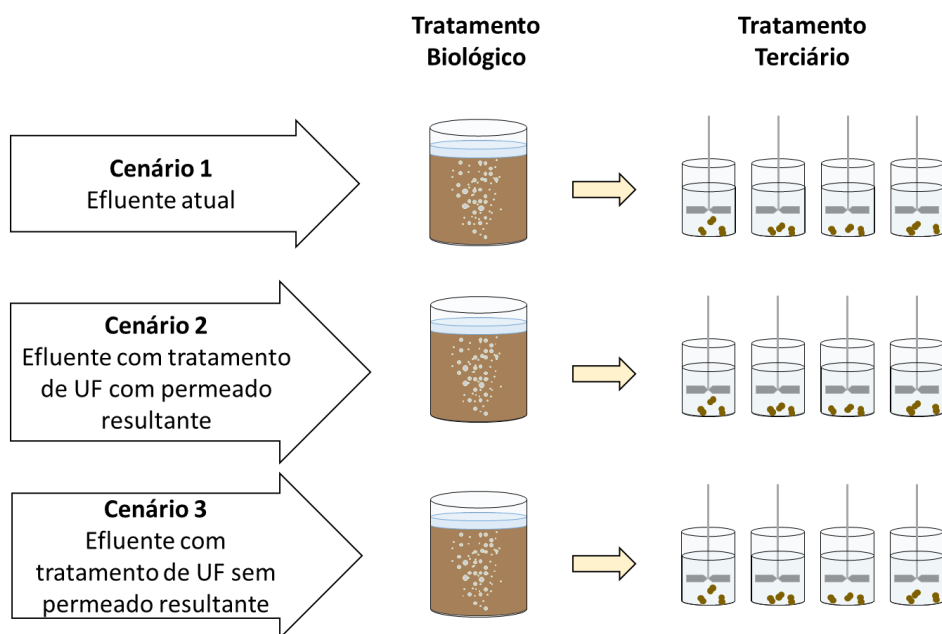


Figura 19 - Fluxograma de testes feitos para simular a estação de tratamento do efluentes, em diferentes cenários

3.2.3. Avaliação de reúso de permeado e concentrado

3.2.3.1. Reúso de permeado

Avaliou-se a possibilidade de reutilização do permeado do tratamento com membranas do filtrado (EPO) na prensa (EPO) substituindo a adição de água quente de processo para lavar a polpa após estágio (EPO).

Avaliou-se também a precipitação de CaCO_3 e Mg(OH)_2 no estágio (EPO) e no filtrado através de simulação de processo em programa WinGEMS. Assim, determinou-se a porcentagem de água que poderia ser substituída em campanha de pinus e de eucalipto. Foram caracterizados os permeados da membrana, os filtrados (EPO) e a água de processo de acordo com os seguintes parâmetros: Na, Ca, K, Mg, Mn, Ba, Al, SiO_2 , SO_4 , pH e DQO. A substituição de água de processo pelo permeado foi feita em relação a 0, 25, 50, 75 e 100%.

A simulação de reúso de permeado com o programa WinGEMS foi feita pela empresa Innventia.

3.2.3.2. Disposição de concentrado

O efeito da queima dos concentrados na caldeira de recuperação foi avaliado mediante uma comparação de carga de elementos entre licor negro fraco de cada campanha e os concentrados resultantes da UF com membrana ESP04 obtidos na Etapa 3. Os elementos avaliados no concentrado e no licor negro fraco foram Na, Ca, K, Mg, Mn, Ba, A, Si, P, Cl e SO₄.

3.2.4. Metodologias

As normas utilizadas para determinação elementar e de parâmetros neste estudo são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 6 - Normas utilizadas na quantificação de parâmetros

Parâmetro	Unidade	Norma
Alumínio	mg/l	3111 D Standard Methods 21th Ed.
Amônio	mg/l	4500 Standard Methods 21th Ed.
AOX	mg/l	ISO 9562 de 1989
Arsênio	mg/l	3500 Standard Methods 21th Ed.
Bário	mg/l	3500 Standard Methods 21th Ed.
Cálcio	mg/l	3111 B Standard Methods 21th Ed.
Carbonatos	mg/l	2320 B Standard Methods 21th Ed.
Carbono Inorgânico Total (CIT)	mg/l	5310 B Standard Methods 21th Ed.
Carbono Orgânico Total (COT)	mg/l	5310 B Standard Methods 21th Ed.
Cor	UH	2120 C Standard Methods 21th Ed.
DBO ₅	mg/l	5210 B Standard Methods 21th Ed.
DQO	mg/l	5220 D Standard Methods 21th Ed.
Fósforo solúvel	mg/l	4500 D Standard Methods 21th Ed. 4500-N B Standard Methods 21th Ed.
Nitrogênio Kjeldahl	mg/l	Ed.
Potássio	mg/l	3111 B Standard Methods 21th Ed.
Silício	mg/l	4500 D Standard Methods 21th Ed.
Sódio	mg/l	3111 B Standard Methods 21th Ed.
Sólidos Suspensos Totais	mg/l	2540 D Standard Methods 21th Ed.
Sulfato	mg/l	Merck code 14548

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Filtrado (EPO)

A caracterização dos filtrados (EPO) da fábrica produtora de polpa de celulose kraft branqueada para campanha de pinus e eucalipto são apresentados na Tabela 8.

Tabela 7 - Caracterização dos filtrados (EPO) da fábrica industrial em campanhas de pinus e eucaliptos

Parâmetro	Filtrado (EPO) Pinus	Filtrado (EPO) Eucalipto
Vazão (l/s)	200	200
Na (mg/l)	603	625
Ca (mg/l)	8,5	2,6
K (mg/l)	11,8	7,3
Mg (mg/l)	2,2	0,6
Mn (mg/l)	0,10	0,15
Ba (mg/l)	0,07	0,02
Al (mg/l)	0,20	0,26
SiO ₂ (mg/l)	8,2	n.d*
SO ₄ (mg/l)	250,0	n.d*
DQO** (mg/l)	1.890 ± 150	1.600 ± 200
pH	10	10
Cor** (UH)	850 ± 120	640 ± 110
Temperatura (°C)	70	70

*n.d: Não determinado.

** Valor médio.

As características do filtrado (EPO) afetaram diretamente a seleção das membranas para o tratamento. Os fatores que mais podem afetar a estrutura da membrana são temperatura e pH (ZADORECKI, 1987). Estudos reportam que no caso de nanofiltração, a maioria das membranas comerciais podem operar a uma temperatura máxima de 40° C. A alternativa a esta desvantagem é a utilização de materiais inorgânicos (cerâmicos) que podem resistir a maiores temperaturas (Tsuru et al., 2000). O aumento da temperatura de operação no tratamento com nanofiltração pode afetar diretamente a solubilidade de moléculas e a estrutura da membrana. De acordo com estudos, o tamanho de poro pode aumentar durante a operação com alta temperatura (50° C) afetando diretamente a seletividade da membrana (Sharma, 2005).

O pH é outro fator que tem um efeito significativo na seletividade da nanofiltração. A ação do pH pode dissociar grupos funcionais dos constituintes das membranas, além de produzir o efeito de inchaço dos poros, modificando o tamanho médio (Luo, 2013).

Neste caso, a temperatura e o pH são iguais para as duas campanhas, com valores de 70 °C e 10, respectivamente. Neste caso, a nanofiltração requer pré-tratamento do filtrado para ajustar o pH e diminuir a temperatura a 40° C.

4.2. Etapa 1: Seleção do arranjo do sistema

Os resultados da seleção do arranjo da membrana para o tratamento de filtrado de prensa (EPO) são apresentados na Tabela 9. Foi avaliada a utilização de UF, (UF + NF) e NF.

Tabela 8 – Eficiência do tratamento do filtrado (EPO) com diferentes arranjos de membranas

Parâmetro	UF				(UF + NF)	NF	
	ESP04		XP197		FP200 + AFC30	AFC30	
	pH 10		pH 10		pH 10	pH 9	pH 7
	6 bar	21 bar	6 bar	21 bar	2 + 21 bar	21 bar	21 bar
Red. DQO (%)	53,4	64,3	59,1	59,3	91,5	74,3	70,6
Red. Cor (%)	86,9	93,8	87,2	87,1	94,8	93	92,9
Red. AOX (%)	50,8	71,2	39	7,8	88,1	n.d	n.d
FCV final	27,8	20	10	46,7	64,2	26,3	27,5

n.d: Não determinado.

Os melhores resultados, como esperado, foram obtidos com tratamento em duas etapas, ultrafiltração seguido por nanofiltração (92% de DQO, 95% de Cor e 88% de AOX). No entanto, esse tratamento requer um custo de investimento elevado.

Os resultados obtidos no tratamento em uma única etapa, de nanofiltração, apresentaram altas remoções de DQO e cor, 70% e 93%, respectivamente. Já o tratamento de ultrafiltração com membrana ESP04, alcançou uma remoção de 64% de DQO e 87% de cor. A membrana do tipo XP197 possui um diâmetro médio dos poros (MWCO) inferior aos da membrana ESP04, mas não promoveu uma melhor remoção desses parâmetros.

A operação da ultrafiltração possui vantagens sobre a nanofiltração, por ser mais simples e de mais fácil de operação, além de possuir alta resistência a oxidantes e demandar um menor número de equipamentos periféricos. Como foi apresentado anteriormente, as membranas de nanofiltração não suportam pH altos e nem tampouco altas temperaturas. Estudos demonstram que a temperatura e pH afetam a geometria e tamanho médio de poro, modificando a seletividade (Sharma, 2005; Luo, 2013). Portanto, é preciso a neutralização do pH e abaixamento da temperatura, acarretando um aumento de custo e maior complexidade da operação (HO; SIRKAR, 1992).

O uso da nanofiltração para o tratamento de uma corrente alcalina de alto pH precisa de um ajuste prévio de pH, neste caso o pH foi ajustado a 9 e 7, além de precisar um sistema de abaixamento de temperatura a 40°C e abatimento de peróxido residual (NORDIN, 2006).

Por esse motivo, pelo fluxo de permeado obtido e pela seletividade obtida, a seleção do arranjo da membrana para as seguintes etapas foi a ultrafiltração com membrana ESP04.

4.3. Etapa 2: Determinação das condições operacionais

Nesta etapa avaliou-se o efeito da pressão no fluxo, buscando determinar a pressão ótima de operação. Os resultados apresentados na Figura 20 correspondem ao comportamento do fluxo de permeado com o aumento da pressão transmembrana, utilizando ultrafiltração com membrana ESP04.

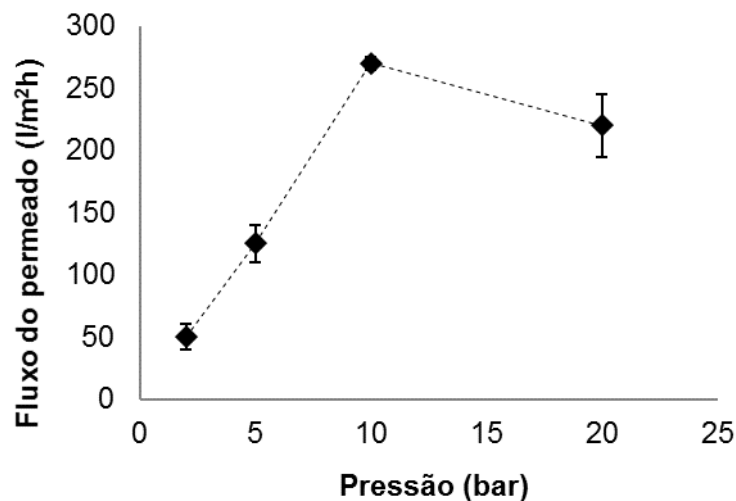


Figura 20 – Fluxo do permeado de UF com membrana ESP04 a diferentes pressões transmembrana

Os dados apresentados na Figura 20 demonstraram que a pressão transmembrana tem um efeito positivo sobre o fluxo do permeado. No entanto, acima de 10 bar, observou-se uma redução do fluxo. Portanto, determinou-se essa pressão como a máxima para operação do sistema. O mesmo teste foi repetido com FCV=5 e os resultados foram os mesmos, a concentração do filtrado não afetou o fluxo de permeado a diferentes pressões.

Os resultados da seleção de pressão transmembrana ótima são similares aos resultados obtidos em estudos de tratamento de efluente de branqueamento com UF de uma fábrica de polpa bisulfito (Stora Enso, Nymolla) (NORDIN, 2006).

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentados os resultados da seleção dos parâmetros operacionais como a temperatura, pressão, vazão tangencial e seu efeito na efetividade do tratamento com dois tipos de membranas de ultrafiltração (ESP04 e EM006).

Tabela 9 - Remoção média de DBO, DQO e cor em 15 testes de UF com membrana ESP04 e EM006 com pressão transmembrana de 8 bar

Membrana UF	Remoção de DBO (%)	Remoção de DQO (%)	Remoção de cor (%)
ESP04	52,4	58,0	90,6
EM006	46,4	49,8	67,4

Tabela 10 – Redução de cor e DQO do filtrado (EPO) com tratamento de UF com membrana ESP04 em diferentes condições de vazão tangencial e pressão transmembrana

Vazão Tangencial (l/min)	Pressão (bar)	FCV Final	Cor	DQO
			Redução (%)	Redução (%)
15	1,9	34,0	93	63
	4,7	42,0	88	54
	6,6	32,5	90	57
19	4,4	31,2	89	58
	6,5	71,0	92	55
24	1,7	10,8	93	65
	4,4	95,0	88	54

A membrana EM006, que possui um maior diâmetro médio de poro, permitiu a passagem de uma maior quantidade de contaminantes; apresentando uma menor eficiência de retenção de DQO e cor comparada com a membrana ES04 (Tabela 10).

Como podem ser observadas na Tabela 11, as melhores remoções de cor e DQO da membrana ESP04 foram obtidas sob as condições de uma maior vazão tangencial e baixa pressão transmembrana. Nestas condições é onde a camada limite entre o líquido e a membrana possui uma menor espessura, devido à autolimpeza produzida pela maior vazão tangencial. Nesta condição obteve-se uma remoção de 93% de cor e 65% de DQO. A menor espessura de camada limite permite evitar a incrustação da membrana e diminuir as forças de resistência à passagem das partículas. Estudos confirmam este fenômeno, assim, a vazão tangencial é um parâmetro relevante no controle do fluxo do permeado, que aumenta de forma lineal com o aumento de vazão tangencial, sendo assim, um fator importante para a redução de incrustações em microfiltração e ultrafiltração (Choi et al., 2005).

Alcançaram-se altos valores do fator de concentração (sobre 97x FCV) em membranas ESP04 e EM006. O alto valor do FCV não afetou negativamente a pressão transmembrana no módulo.

4.4. Etapa 3: Otimização das condições operacionais

Nesta etapa avaliaram-se as condições operacionais em testes de 20 horas, mediante a simulação em planta piloto com alimentação contínua de duas etapas, para efluentes originados de campanhas de pinus e eucalipto.

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam o efeito da pressão em diferentes FCV para cada etapa. Em geral, o aumento de pressão transmembrana permitiu o aumento de fluxo de permeado. Os resultados foram obtidos durante a campanha de pinus.

Tabela 11 – Avaliação do efeito da pressão transmembrana no fluxo do permeado da UF nos dos estágios da planta piloto

Fluxo no Estágio 1 (m ³ /m ² h)			Fluxo no Estágio 2 (m ³ /m ² h)		
FCV1	Pressão		FCV2	Pressão	
	7 bar	8 bar		7 bar	8 bar
1,45	146	198	2	84	131
2,14	160	200	5	73	94
2,4	163	174	10	76	69

Observou-se que a uma pressão de 8 bar obteve-se o maior fluxo de permeado em baixos FCV (2), mas, ao aumentar o FVC observou-se uma queda no fluxo.

A Tabela 13 apresenta uma comparação dos fluxos de permeado obtidos em diferentes campanhas de produção da fábrica, para uma pressão de 7 bar.

Tabela 12 - Comportamento dos fluxos de permeado de UF de campanhas de pinus e eucalipto nos dois estágios da planta piloto, em função do FCV

FCV final	Fluxo no Estágio 1 (m ³ /m ² h)		Fluxo na Estágio 2 (m ³ /m ² h)	
	Pinus	Eucalipto	Pinus	Eucalipto
2	189	202	105	119
5	187	151	80	86
10	166	165	68	72
100	164	164	64	60

Os resultados indicam que o fluxo não variou significativamente ao mudar de matéria-prima para a produção de polpa de celulose. Assim, o projeto da estação de tratamento por membranas deve se basear no tipo de efluentes com uma maior carga orgânica. De acordo com os dados obtidos neste estudo e confirmado por dados de literatura, o efluente obtido na produção de polpa utilizando pinus foi o que apresentou maior carga orgânica (SIXTA, 2006).

A retenção de cor com a membrana ESP04 (Tabela 14) foi alta durante todos os testes, com média de 95% de retenção em ambas as etapas. Este valor de retenção foi similar ao obtido nas etapas anteriores. Na Tabela 15 se apresentam a média da remoção de DQO.

Os valores de retenção de cor foram similares para campanha de eucalipto e de pinus, mas a cor do filtrado (EPO) de eucalipto (640 mg/l) foi menor do que o filtrado (EPO) de pinus (850 mg/l). O mesmo ocorreu com a retenção de DQO (Tabela 15), o filtrado de (EPO) de eucalipto contém uma média de 1.600 mg/l e o filtrado de (EPO) em campanha de pinus é 1.890 mg/l.

Tabela 13 – Retenção de cor com UF com membrana ESP04 em períodos longos de operação

Campanha	Retenção de Cor na etapa 1	Retenção de Cor na etapa 2
Pinus	95,1 %	94,8 %
Eucalipto	96,5 %	96,3 %

Tabela 14 - Retenção de DQO com UF com membrana ESP04 em períodos longos de operação

Campanha	Retenção de DQO na etapa 1	Retenção de DQO na etapa 2
Pinus	71,4 %	81,9 %
Eucalipto	79,3 %	85,9 %

A faixa de retenção de DQO pela membrana ESP04 é apresentada na Tabela 16. Observou-se que a retenção pode ser maior se o FCV final é maior; isto pode ser atingido aumentando a recirculação ou aumentando o número de etapas de filtração.

Os resultados de retenção obtidos com alto FCV, som similares aos obtidos no tratamento de efluente de branqueamento com ultrafiltração de uma fábrica de polpa bisulfito de 7 estágios (NORDIN, 2006).

Tabela 15 - Faixa de retenção de DQO

FCV	Retenção de DQO (%)
FCV < 2	52,4 - 88,6
FCV > 10	76,6 - 99,1

4.5. Efeitos da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento biológico

Mediante reatores sequenciais em batelada, simulou-se o tratamento biológico do efluente da fábrica de polpa Kraft em três cenários diferentes. No Cenário 1, utilizado como referência, simulou-se o tratamento biológico de todo o efluente da fábrica sem tratamento com membrana na área de branqueamento. No Cenário 2 simulou-se a condição onde todo o permeado da ultrafiltração (17.280 m³/dia) foi encaminhado conjuntamente com todos os efluentes da fábrica (66.720 m³/dia) para a ETE; o efluente final a ser tratado no tratamento secundário teve uma vazão de (84.000 m³/dia). No Cenário 3 todo o permeado da ultrafiltração foi recirculado dentro do área de branqueamento, assim o efluente total teve uma vazão de 66.720 m³/dia.

Cada cenário foi avaliado para a simulação de uma fábrica em campanha de produção de polpa com matéria-prima de pinus e eucalipto. O resultado da simulação é apresentado na Figura 21 (redução de DQO) e na Figura 22 (cor de efluente tratado) para campanha de pinus e na Figura 23 (redução de DQO) e Figura 24 (cor de efluente tratado) para campanha de eucalipto.

Nas Figuras 21, 22, 23 e 24 são apresentados os resultados de remoção de DQO e cor do efluente tratado (sobrenadante do reator) apenas em 10 ciclos de operação em estado estacionário. Para atingir esta condição, antes foram feitos 20 ciclos por cada cenário. Os dados obtidos antes do estado estacionário não foram considerados neste estudo porque não dependem exclusivamente do tipo de efluente a tratar, mas afetam outras variáveis como a adaptação dos microorganismos ao efluente e as condições ambientais e nutricionais (METCALF & EDDY, 2003).

Cada ciclo do reator em batelada tinha uma duração de 24 horas, 22 horas de reação e 2 horas de sedimentação com controle de temperatura, oxigênio dissolvido, pH e adição de nutrientes (uréia e ácido fosfórico). A

alimentação correspondeu ao efluente de cada cenário, e o lodo ao do ciclo anterior (3.000 mg/l).

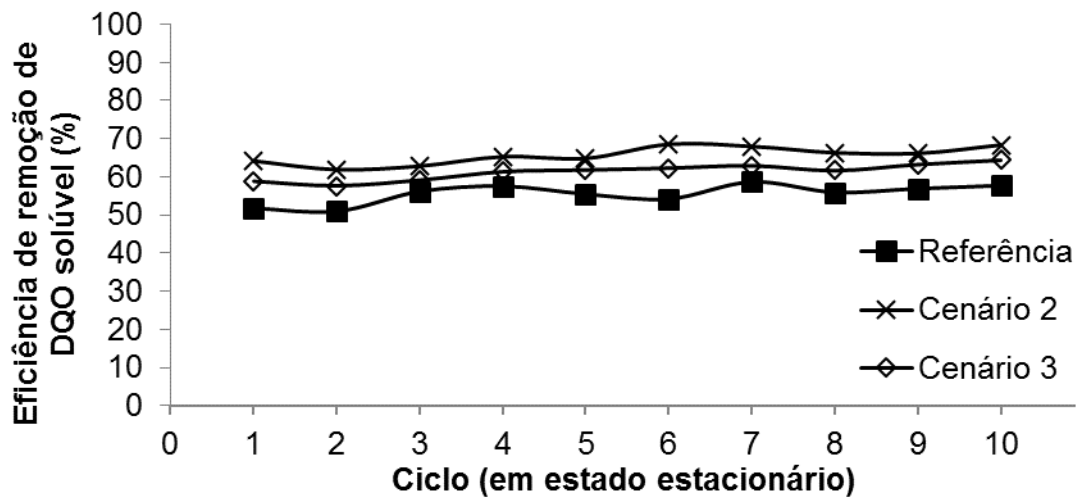


Figura 21 - Remoção de DQO na simulação de tratamento biológico nos três cenários, em campanha de pinus

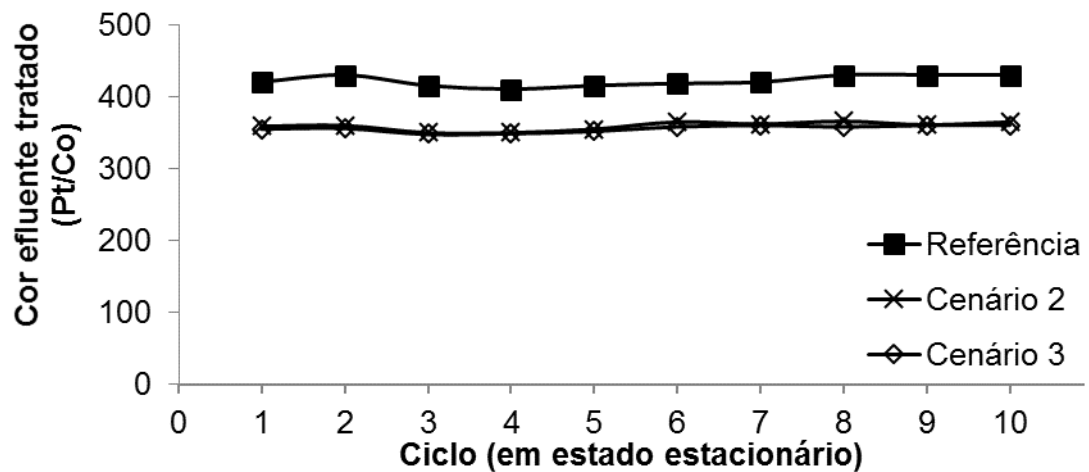


Figura 22 - Cor do efluente final da simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de pinus

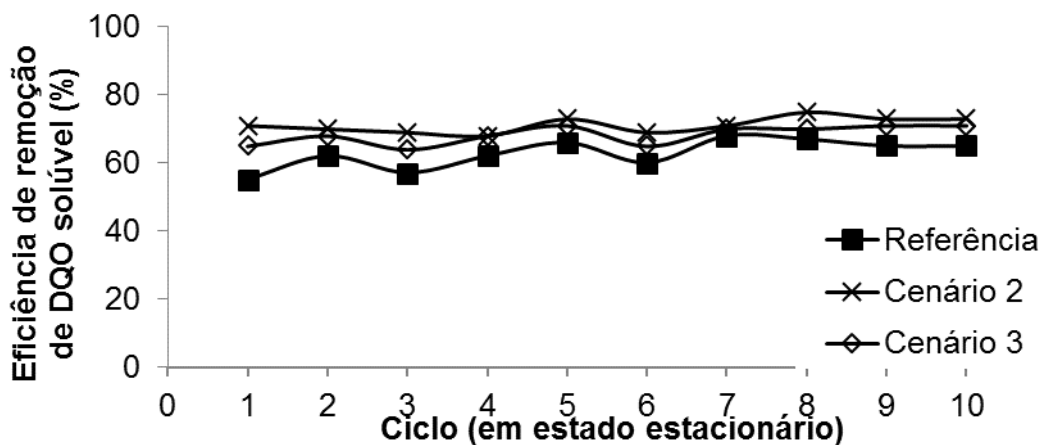


Figura 23 - Remoção de DQO na simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de eucalipto

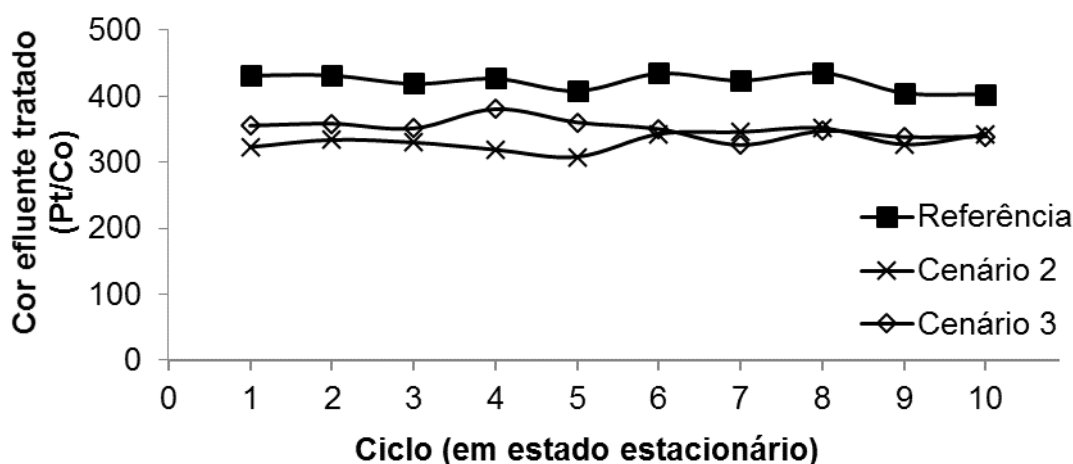


Figura 24 - Cor do final da simulação de tratamento biológico nos três cenários em campanha de eucalipto

Os resultados apresentados demonstram, em relação à redução da DQO, que existe um aumento da eficiência da remoção da DQO, tanto na campanha de pinus como na de eucalipto em ambos cenários. O maior aumento da eficiência na redução foi alcançado no Cenário 2, onde o permeado foi encaminhado para o tratamento secundário. Acredita-se que isto se deve ao fato de que o permeado resultante da filtração possua moléculas de pequeno tamanho, que não foram retidas pela membrana, que são biodegradáveis, ou seja, aumentou-se a relação de matéria orgânica biodegradável em relação à quantidade da parcela recalcitrante (não biodisponível).

Em relação à cor, no Cenário 2 e no Cenário 3, o efluente tratado apresentou uma menor cor em relação ao efluente de referência. É sabido que

o tratamento biológico não remove a cor do efluente, que só pode ser controlado com tratamentos físico-químicos (METCALF & EDDY, 2003). Acredita-se que a diminuição da cor é produzida só pela ação do tratamento com membranas do filtrado (EPO), corrente que possui uma média de cor de 850 UH e 650 UH para campanhas de pinus e eucalipto, respectivamente.

A produção do lodo biológico diminuiu no Cenário 3, para as campanhas de pinus e eucalipto. Isto se deve ao fato de que no Cenário 3 todo o permeado era recirculado dentro do branqueamento, diminuindo a vazão do efluente a ser tratado pelo tratamento biológico. Assim a carga da DQO (kg/dia) tratada era menor que da referência e no Cenário 2. Considerando que a metade da DQO absorvida pelos micro-organismos era utilizada para divisão celular, é possível calcular a quantidade de lodo produzido em cada cenário para cada campanha. Além disso, foi possível calcular a potência requerida pela aeração, se considerada uma taxa de transferência de oxigênio (TTO) de 1,5 kg/KW.h. Nas Tabelas 17 e 18 são apresentados um resumo dos efeitos no tratamento biológico para o Cenário 2 e Cenário 3, respectivamente.

Tabela 16 – Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento biológico do efluentes no Cenário 2

Parâmetro	Pinus	Eucalipto
	Aumento (%)	Aumento (%)
Eficiência de redução da DQO	10,1	9,8
Cor final	9,8	8,0
Produção de lodo biológico	0,0	0,0
Consumo de energia	0,0	0,0

Tabela 17 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento biológico do efluentes no Cenário 3

Parâmetro	Pinus		Eucalipto	
	Aumento (%)	Diminuição (%)	Aumento (%)	Diminuição (%)
Eficiência de redução da DQO	6,0	-	8,1	-
Cor final	8,3	-	8,0	-
Produção de lodo biológico	-	20,3	-	17,0
Consumo de energia	-	20,3	-	17,0

4.6. Efeito da ultrafiltração dos filtrados (EPO) no tratamento terciário

A simulação do tratamento terciário físico-químico foi realizada com teste de jarras, utilizando o efluente tratado na simulação do tratamento biológico. Os resultados para o Cenário 2 estão apresentados na Tabela 19 e os resultados para o Cenário 3 estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 18 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento terciário do efluentes no Cenário 2

Parâmetro	Pinus Diminuição (%)	Eucalipto Diminuição (%)
Dosagem de coagulante	30	37
Dosagem de floculante	0	0
Produção de lodo terciário	28	35

A dosagem ótima de coagulante ($Al_2(SO_4)_3$) e floculante (polímero) foi feita considerando a forma e tamanho dos flocos e a DQO e cor final. Os resultados apresentados são a média de dosagem para 15 testes após de determinar a dosagem ótima.

Tabela 19 - Efeito do tratamento com UF do filtrado (EPO) no tratamento terciário do efluentes no Cenário 3

Parâmetro	Pinus Diminuição (%)	Eucalipto Diminuição (%)
Dosagem de coagulante	40	40
Dosagem de floculante	16,5	0
Produção de lodo terciário	44,0	46,0

Na Tabela 21 são apresentados os valores do efluente final depois do tratamento secundário e terciário para cada cenário e campanha.

Os resultados mostram que a utilização do tratamento com membranas diminui a dosagem de coagulante (em ambas as campanhas) e floculante (em pinus).

Tabela 20 - Qualidade do efluente final após do tratamento biológico e terciário nos diferentes cenários

Campanha	Cenário	DQO final (mg/l)	Cor Final (UH)
	Referência	46,4	24,7
Pinus	Cenário 2	13,6	27,3
	Cenário 3	19,2	27,1
	Referência	26,9	16,3
Eucalipto	Cenário 2	6,4	16,4
	Cenário 3	4,5	18,4

No Cenário 3, ocorreu uma diminuição de 45% aproximadamente de produção do lodo terciário e no Cenário 2, 30%, devido à menor quantidade de matéria orgânica após tratamento com membranas do filtrado (EPO) e o tratamento biológico. Atualmente na fábrica de polpa de celulose, o lodo terciário é queimado na caldeira de geração de energia, mas o alto conteúdo de umidade (78%) provoca uma queda no potencial calorífico da biomassa.

4.7. Reúso de permeado

Avaliou-se a possibilidade de reusar o permeado dentro da área de branqueamento da fábrica. Os resultados da caracterização elementar do permeado são apresentados na Tabela 22. Conforme a literatura, as madeiras de folhosas possuem maior quantidade de metais do que as coníferas (SIXTA, 2006), mas nesta avaliação não foi possível encontrar nenhuma diferença significativa. Acredita-se que durante o processo de depuração e lavagem da polpa existe uma remoção de metais.

Tabela 21 - Caracterização elementar de permeado resultante da UF com membrana ESP04 do filtrado (EPO)

Parâmetro (mg/l)	Pinus		Eucalipto		Água de processo
	Filtrado	Permeado	Filtrado	Permeado	
Na	603	695	625	666	1,5
Ca	8,5	1,36	2,6	0,95	1,6
K	11,8	9,34	7,3	12,7	0,02
Mg	2,2	0,07	0,6	0,09	1,3
Mn	0,1	-	0,15	-	0,02
Ba	0,07	0,005	0,02	0,01	0
Al	0,2	0,14	0,26	0,2	0,05
Si	8,2	17,5	-	10,3	5,1
SO ₄	250	142,7	-	163,7	30
DQO	1.890	450	1.600	370	-
Carbonato	-	142	-	350	-

Foi determinada o acúmulo de CaCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no estágio (EPO) e no filtrado (EPO), quando a água quente do lavado da prensa (EPO) foi substituída pelo permeado proveniente de filtração com membranas. Na Figura 25 são apresentados os resultados da determinação de acúmulo de CaCO_3 em campanha de pinus, e na Figura 26, se apresentam os resultados da campanha de eucalipto.

No caso de pinus, os valores de Ca foram mais baixos no permeado do que na água de processo, mas o carbonato foi muito mais alto, produzindo assim um potencial aumento na formação de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Acima de 50% de recirculação, existe uma pequena formação de CaCO_3 no filtrado, de acordo a simulação, mas não foi suficiente para ultrapassar o limite de supersaturação. Assim com 100% de substituição de água quente com permeado de ultrafiltração, cálcio e carbonato são mantidos em solução.

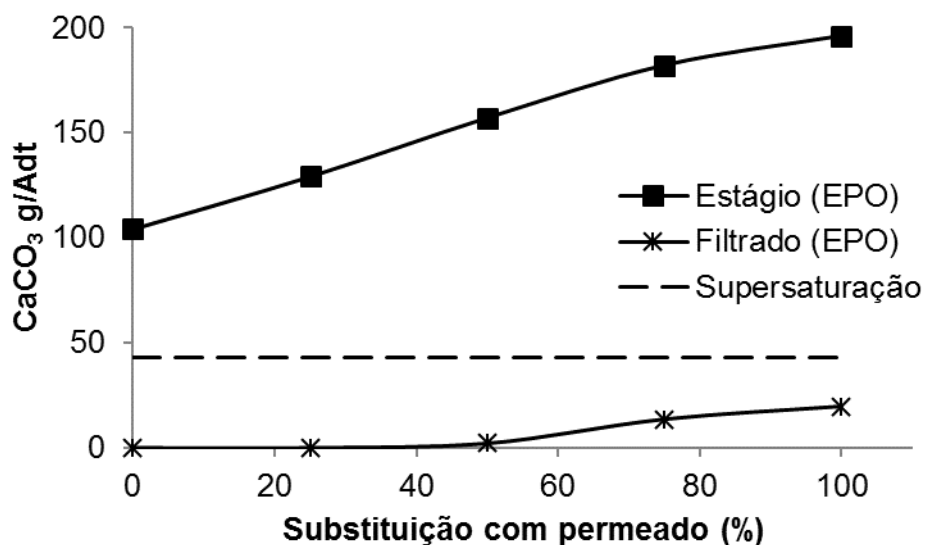


Figura 25 - Formação de CaCO_3 com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha pinus

No caso da campanha com eucalipto como matéria-prima (Figura 22), não existiu formação de CaCO_3 no filtrado com até 100% de substituição. No estágio (EPO) observou-se uma diminuição do CaCO_3 .

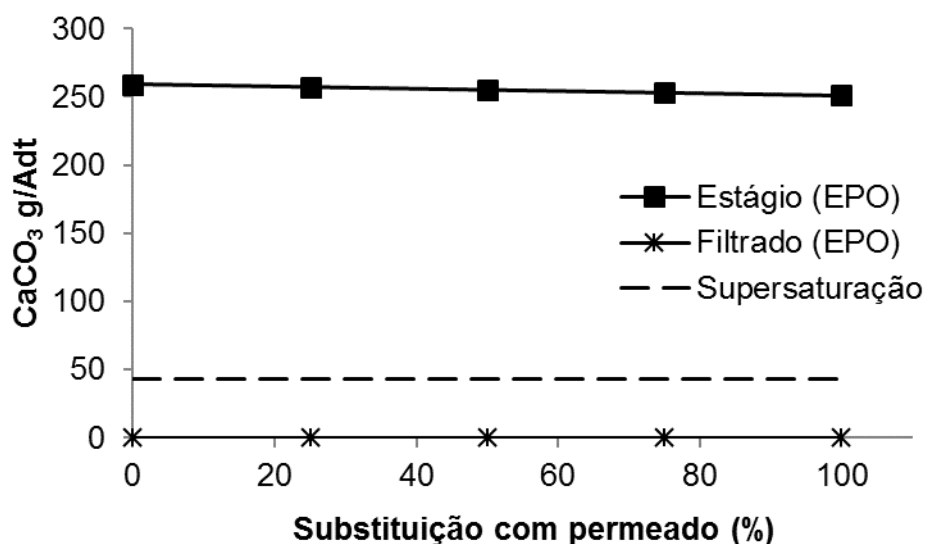


Figura 26 - Formação de CaCO_3 com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha eucalipto

Estudos demonstram que o carbonato de cálcio formado durante o processo de polpação, é considerado o agente mais importante na formação de

incrustações no digestor e evaporadores. A solubilidade está diretamente relacionada com o pH, assim em pH acima de 11, o carbonato de cálcio em alta concentração se encontra em estado solúvel. Após de superar a concentração de supersaturação a precipitação só acontecerá com a diminuição do pH (Prasad et al., 2005).

Nas Figuras 27 e 28, são apresentados os resultados da simulação da substituição de água por permeado referente à formação de $Mg(OH)_2$, nas duas campanhas, eucalipto e pinus. Observou-se uma diminuição de $Mg(OH)_2$ quando se substituiu a água. Isto se deveu ao fato do permeado de ultrafiltração conter uma menor quantidade de Mg do que água de processo.

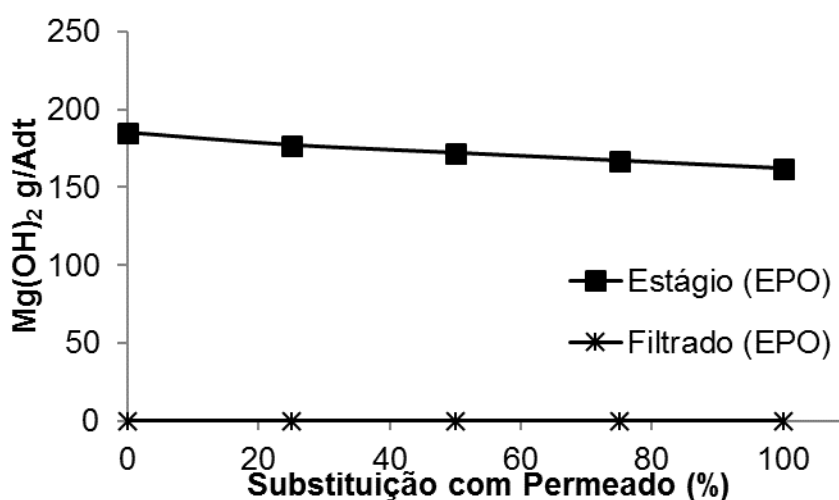


Figura 27 - Formação de $Mg(OH)_2$ com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha pinus

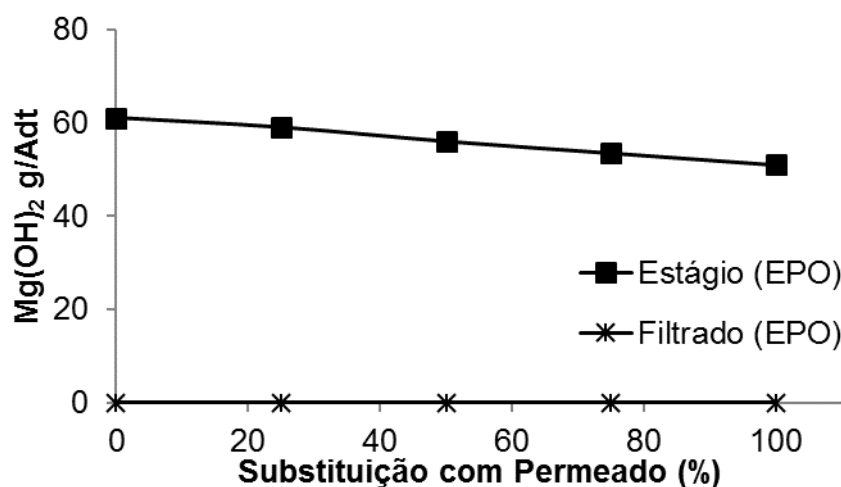


Figura 28 – Formação de $Mg(OH)_2$ com recirculação de permeado da UF na área de branqueamento em campanha eucalipto

A melhor forma de se reusar o permeado da UF na área de branqueamento será na prensa do estágio D₀; assim seria possível diminuir o custo de reagente alcalino para ajuste de pH no estágio (EPO). Neste caso, o reúso foi feito na prensa (EPO) devido ao fato de que este é o ponto de incorporação de corrente de água de processo, além do que o filtrado da prensa (EPO) é utilizado depois para a lavagem da polpa no estágio D₀.

4.8. Disposição de concentrado

Os concentrados obtidos na ultrafiltração do filtrado (EPO), de acordo a os resultados apresentados na Tabela 23, podem ser queimados na caldeira de recuperação. Os resultados de análises elementares permitem fazer o cálculo de carga de cada elemento no permeado de pinus e eucalipto. Quando se faz a comparação de carga de cada elemento no licor negro fraco com a carga do filtrado, pode se calcular a proporção do elemento do filtrado que está presente no licor negro fraco. Assim o elemento que contem maior quantidade em comparação é o manganês e magnésio com 1,96% e 2,59% para eucalipto e pinus, respectivamente.

Tabela 22 - Comparação de cargas de elementos no licor negro fraco e concentrado resultante da UF com membrana ESP04

Parâmetro	Eucalipto				Pinus			
	Licor negro fraco		Concentrado UF		Licor negro fraco		Concentrado UF	
	t/h	mg/l	t/h	% do LNF*	t/h	mg/l	t/h	% do LNF*
Na	26380	1.428	10,28	0,04%	35596	1.630	11,74	0,03%
Ca	65	59,9	0,43	0,66%	33	51,0	0,37	1,13%
K	361	39,2	0,28	0,08%	3379	41,0	0,29	0,01%
Mg	25,5	47,0	0,34	1,33%	36,6	132	0,95	2,59%
Mn	8,0	21,7	0,16	1,96%	4,0	7,0	0,05	1,24%
Ba	1,59	0,39	0,003	0,18%	0,22	0,12	0,001	0,39%
Al	12,7	30,5	0,22	1,72%	8,8	32,0	0,23	2,63%
Si	76,3	14,9	0,11	0,14%	40,2	46,7	0,34	0,84%
P	55,0	7,7	0,06	0,10%	16,1	8,0	0,06	0,34%
Cl	239	115,6	0,83	0,35%	576	173	1,25	0,22%
SO ₄	7415	492	3,55	0,05%	4147	248	1,79	0,04%

*LNF = Licor negro fraco.

5. CONCLUSÕES

Foi avaliado o uso de membranas para o tratamento do filtrado (EPO) em uma fábrica produtora de polpa de celulose Kraft.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o melhor arranjo, de acordo com fatores técnicos e econômicos, para o tratamento de filtrado (EPO) com membranas foi a membrana de ultrafiltração que possui MWCO de 4.000 g/mol denominada comercialmente por PCI-ESP04. As melhores condições de operação de ultrafiltração com membrana ESP04 foram: alta vazão tangencial (24 l/min) e baixa pressão transmembrana (2 bar), quando se obteve as remoções de DQO e cor de 65% e 93%, respectivamente.

A reutilização do permeado resultante da filtração dentro da área de branqueamento foi a melhor opção para dispor a corrente. Permitiu aumentar a eficiência de redução de DQO em 6% e 8% em campanhas de pinus e eucalipto, respectivamente, além de reduzir em 20% a geração de lodo biológico, 45% de lodo terciário e 40% na dosagem de coagulante.

O permeado pode ser reutilizado substituindo água quente de processo para lavar a polpa na prensa (EPO). O reúso não gera acumulação de elementos não processáveis e incrustações de CaCO_3 ou Mg(OH)_2 .

A queima do concentrado na caldeira de recuperação é possível, no entanto esperasse uma perda de eficiência de evaporação, devido ao alto conteúdo de água do concentrado

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AFONSO, M. D. Nanofiltration removal of chlorinated organic compounds from alkaline bleaching effluents in a pulp and paper plant. **Water Research**, v. 26, n. 12, p. 1639-1643, 1992.

BINDOFF, A. The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping. **Desalination**, v. 67, n. 0, p. 455-465, 1987.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Taylor & Francis, 1998. ISBN 9781566765985.

CHOI, H., K. ZHANG, et al. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension. **Journal of Membrane Science**, v.248, n.1-2, 2/15/, p.189-199. 2005.

DENCE, C. W. et al. **Pulp bleaching: principles and practice**. TAPPI, 1996. ISBN 9780898520637.

FUHRMANN, A. et al. TCF bleaching in closed and open systems. 2000. p.207-214.

GERALDES, V. Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process. **Journal of Membrane Science**, v. 102, n. 0, p. 209-221, 1995.

GUO, W. A mini-review on membrane fouling. **Bioresour Technol**, v. 122, p. 27-34, 2012.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane handbook**. Chapman & Hall, 1992. ISBN 9780412988714.

JONSSON, A. S. Ultrafiltration applications. **Desalination**, v. 77, p. 135-179, 1990.

JÖNSSON, A. S. The application of membrane technology in the pulp and paper industry. **Desalination**, v. 53, n. 1–3, p. 181-196, 1985.

KASHER, R. Membrane-based water treatment technologies: Recent achievements, and new challenges for a chemist. **Israel Chemical Society**, n. 24, p. 9, December 2009 2009.

KHRISTOVA, P. et al. Totally chlorine-free bleaching of flax pulp. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 1, p. 79-85, 2002.

KOLTUNIEWICZ, A. - Integrated Membrane Operations in Various Industrial Sectors. In: EDITOR-IN-CHIEF: ENRICO, D. e LIDIETTA, G. (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. Oxford: Elsevier, 2010. p.109-164. ISBN 978-0-08-093250-7.

MÄNTTÄRI, M.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. Comparison of nanofiltration and tight ultrafiltration membranes in the filtration of paper mill process water. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 131-136, 2002.

MCDONOUGH, T. et al. Effects of washer efficiency on characteristics of effluents from D(EPO)D bleaching of a softwood kraft pulp. TAPPI/CPPIA-TS International Environmental Conference, 1997. Vancouver, British Columbia, Canada. Georgia Institute of Technology, December 1997.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. McGraw-Hill Education, 2003. ISBN 9780070418783.

MONTGOMERY. **Water treatment principles and design.** Wiley, 1985.
ISBN 9780471043843.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.** Second edition.
Kluwer, 1990. ISBN 9780792342489.

MURO, C. R., F. **Membrane separation process in wastewater treatment of food Industry.** InTec, 2012. ISBN 978-953-307-905-9.

NORDIN, A. J., AS. Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill. **Desalination**, v. 201, n. 1–3, p. 277-289, 2006.

LUO, J. Y. WAN. Effects of pH and salt on nanofiltration - a critical review. **Journal of Membrane Science**, v.438, n.0, 7/1/, p.18-28. 2013.

OLSEN, O. Membrane technology in the pulp and paper industry. **Desalination**, v. 35, n. 0, p. 291-302, 1980.

PRASSAD, Y. Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters. **TAPPI Journal**, v 80, N 9, 2005

PURO, L. Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water. **Journal of Membrane Science**, v. 368, n. 1–2, p. 150-158, 2011.

ROSA, D. P. The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 102, n. 0, p. 155-161, 1995.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes.** Elsevier Science Limited, 1995. ISBN 9781856172332.

SENIOR, D. J. et al. Interaction of hydrogen peroxide and chlorine dioxide stages in ECF bleaching. **Tappi Journal**, v. 81, n. 6, p. 170-178, 1998.

SHARMA, R. R. E S. CHELLAM. Temperature Effects on the Morphology of Porous Thin Film Composite Nanofiltration Membranes. **Environmental Science & Technology**, v.39, n.13, 2005/07/01, p.5022-5030. 2005.

SHON, H. K. **Membrane technology and environmental application**. American Society of Civil Engineers, 2012. ISBN 9780784476895.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Wiley and son, 2006. ISBN 9783527309993.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Angus Wilde Publications, 1992. ISBN 9780969462811.

TOMANI, P. S., A. Separation methods for closed-loop manufacture of bleached kraft pulp - overview of an EU project. **Desalination**, v. 124, n. 1, p. 217-223, 1999.

TSURU, T., S. IZUMI, et al. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes. **AIChE Journal**, v.46, n.3, p.565-574. 2000.

WAGNER, J. **Membrane filtration handbook: practical tips and hints**. Wagner Publishing, 1996.

ZADORECKI, P. Selection of Membranes for Treatment of Bleaching Effluent. **Desalination**, n. 62, p. 10, 1987.

APENDICE A

Tabela 1A - Resultados de Etapa 1 da seleção de membrana

Teste	Membrana	Fluxo (l/m ² h)	Temperatura (°C)	Pressão trans membrana (bar)	FCV final	Remoção (%)		
						AOX	Cor	DQO
1	ESP04	186-277	60	6,2	27	50	87	53
2	ESP04	169-227	60	20	10	45	94	52
3	FP200	407-548	40	1,6	40	88	94	91
4	AFC30	51-216	60	21	13	88	94	91
5	FP200	160-348	60	1	40	30	89	40
6	FP200	176-318	40	1	40	-	98	74
7	AFC30	199-339	60	41	10	-	98	74
8	FP200	293-491	60	3,4	64	-	86	79
9	AFC30	133-175	40	19,8	16	39	87	-
10	XP197	98-113	60	5,5	10	-	87	43
11	XP197	75-175	60	19,8	47	60	84	3
12	XP197	68-172	60	19,8	68	-	97	42
13	FP200	205-399	60	3,4	60	-	97	-
14	AFC30	122-197	40	19,8	13	-	-	-
15	FP200	179-347	60	3,4	-	98	70	-
16	AFC30	11-173	40	20,3	-	98	70	-
17	FP200	271-368	60	3,6	71	99	66	63
18	AFC30	95-166	40	20,3	71	99	66	3
19	FP200	214-292	60	3,8	-	99	55	-
20	AFC30	133-158	40	20,3	-	99	55	-
21	FP200	208-276	60	3,8	-	99	79	-
22	AFC30	93-139	40	200,3	-	99	79	-
23	FP200	181-234	60	3,8	71	93	74	70
24	AFC30	129-150	40	20,3	71	93	74	70
25	AFC30	70-138	40	20,5	85	93	71	63
26	AFC30	67-152	40	-	-	99	71	-

Tabela 2A - Resultados de Etapa 2 da seleção de membrana

Membrana	Vazão tangencial (l/min)	Pressão (bar)	FCV Final	Cor (mg/l)	DQO (mg/l)
				Redução (%)	Redução (%)
ESP04		1,9	34,0	93	63
ESP04	15	4,7	42,0	88	54
ESP04		6,6	32,5	90	57
ESP04		4,4	31,2	89	58
ESP04	19	6,5	71,0	92	55
ESP04		1,7	10,8	93	65
ESP04	24	4,4	95,0	88	54
EM006		1,9	52	65	42
EM006	19	4,7	45	17	40
EM006		6,6	45	70	60

APENDICE B

Tabela 1B - Resultados de simulação de tratamento biológico em campanha de pinus

Ciclo	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3	
	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)
1	62,5	724	65,8	640	63,1	642
2	61,8	690	66,6	696	68,2	584
3	62,0	762	68,0	650	79,0	726
4	63,3	740	71,0	640	70,7	632
5	61,6	758	65,7	716	68,0	728
6	59,4	832	73,3	714	71,7	664
7	60,7	756	71,7	640	72,1	652
8	44,3	748	62,6	587	63,6	634
9	50,7	702	68,6	554	60,2	634
10	55,9	614	67,5	522	64,5	606
11	50,6	601	56,7	542	49,0	644
12	56,5	573	59,1	563	54,6	632
13	47,9	578	57,6	550	54,1	650
14	50,9	588	62,5	490	55,8	578
15	50,7	576	63,6	569	57,7	652
16	55,2	562	67,1	582	64,4	658
17	58,7	472	65,9	539	62,8	510
18	52,9	552	63,8	546	59,7	548
19	50,9	560	67,6	544	60,2	612
20	51,7	420	64,1	359	58,8	355
21	50,9	430	61,9	360	57,6	356
22	56,1	415	62,8	350	59,1	348
23	57,5	410	65,2	350	61,4	349
24	55,4	415	64,8	355	61,8	352
25	54,2	418	68,4	365	62,3	358
26	58,6	420	67,9	362	63,0	360
27	55,9	430	66,2	366	61,7	358
28	56,9	430	66,1	361	63,3	360
29	57,7	430	68,2	365	64,5	360

Tabela 2B - Resultados de simulação de tratamento biológico em campanha de eucalipto

Ciclo	Cenário 1		Cenário 2		Cenário 3	
	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)	Remoção DQO (%)	Cor final (UH)
1	62,5	724	65,8	640	63,1	642
2	61,8	690	66,6	696	68,2	584
3	62,0	762	68,0	650	79,0	726
4	63,3	740	71,0	640	70,7	632
5	61,6	758	65,7	716	68,0	728
6	59,4	832	73,3	714	71,7	664
7	60,7	756	71,7	640	72,1	652
8	44,3	748	62,6	587	63,6	634
9	50,7	702	68,6	554	60,2	634
10	55,9	614	67,5	522	64,5	606
11	50,6	601	56,7	542	49,0	644
12	56,5	573	59,1	563	54,6	632
13	47,9	578	57,6	550	54,1	650
14	50,9	588	62,5	490	55,8	578
15	50,7	576	63,6	569	57,7	652
16	55,2	562	67,1	582	64,4	658
17	58,7	472	65,9	539	62,8	510
18	52,9	552	63,8	546	59,7	548
19	50,9	560	67,6	544	60,2	612
20	55,0	585	71,0	534	65,0	626
21	62,0	588	70,0	618	68,0	685
22	57,0	628	69,0	649	64,0	752
23	62,0	485	68,0	560	68,0	616
24	66,0	537	73,0	517	71,0	644
25	60,0	532	69,0	478	65,0	610
26	68,0	518	71,0	496	70,0	609
27	67,0	537	75,0	534	70,0	603
28	65,0	514	73,0	522	71,0	580
29	65,0	523	73,0	528	71,0	590

APENDICE C

Tabela 1C - Resultados da avaliação com testes de jarros de efluente de campanha de pinus

Cenário 1																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,44	0,46	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Cor (Pt-Co)	24	24	22	15	12	15	14	31	24	28	26	27	31	27	28	28	25	15	15	16	21	18
Turbidez (NTU)	119	54	42	6,1	7,8	10,2	13,6	24,3	22,6	14,6	24,7	15,7	18,9	23	19,8	23,8	17,7	11,7	12,7	10,4	12,2	9,4
DQO sol (mg/l)	152	145	122	47	61	54	54	72	66	67	70	57	67	50	58	50	51	18	19	14	17	21
SST (mg/l)	670	690	600	346	456	443	457	351	366	450	321	342	285	324	277	382	329	381	396	381	355	392
Condutividade (µS/cm)	2570	2560	2550	257	255	256	255	248	254	260	259	257	260	259	256	258	258	254	256	256	260	256
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cenário 2																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,30	0,34	0,35	0,32	0,34	0,35	0,37	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Color (Pt-Co)	32	29	16	23	22	20	24	19	20	20	20	20	30	30	31	31	31	32	29	26	35	30
Turbidez (NTU)	22	25	36,1	61,5	61,8	7,7	7,5	6,8	4,0	5,7	5,0	6,4	1,9	2,4	2,4	1,7	2,8	2,5	2,1	2,5	3,1	2,3
DQO sol (mg/l)	166	144	122	22	25	19	19	14	9	16	14	15	18	16	1,7	12	12	2	20	9	18	12
SST (mg/l)	670	690	600	366	391	347	298	258	314	238	316	275	264	275	276	282	274	293	266	242	241	270
Condutividade (µS/cm)	2560	2580	2550	251	251	252	253	258	252	253	254	254	255	254	252	254	252	253	252	254	254	252
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cenário 3																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,28	0,30	0,36	0,20	0,25	0,30	0,35	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Color (Pt-Co)	50	24	25	31	32	47	0,49	25	24	34	22	23	19	22	23	30	34	29	33	36	29	24
Turbidez (NTU)	71,5	31,3	51,8	8,8	4,6	3,2	3,1	3,4	2,7	3,2	3,5	5,8	3,3	3,6	2,4	4,3	4,2	4	3,5	3,2	4,6	3,7
DQO sol (mg/l)	167	145	155	21	34	26	29	25	17	24	14	3	20	13	17	29	24	23	21	27	18	14
SST (mg/l)	670	690	600	383	344	338	333	312	311	312	321	279	350	341	296	356	269	279	266	298	285	250
Condutividade (µS/cm)	2570	2580	2600	278	227	257	251	260	259	259	266	256	267	259	259	258	256	259	260	259	258	255
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 2C - Resultados da avaliação com testes de jarros de efluente de campanha de eucalipto

Cenário 1																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,35	0,4	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Cor (Pt-Co)	24	24	22	15	12	15	14	17	16	18	16	16	15	17	18	17	18	14	16	16	15	17
Turbidez (NTU)	119	54	42	6,1	7,8	10,2	13,6	2,7	2,4	3	2,6	3,1	3,9	2,5	2,6	2,8	2,7	4,4	3,3	3	3,4	3,4
DQO sol (mg/l)	122	121	102	47	61	54	54	14	8	13	17	4	8	5	14	8	13	17	11	4	7	1
SST (mg/l)	340	321	322	346	456	443	457	165	165	167	162	160	173	169	168	165	169	188	176	179	181	177
Condutividade (µS/cm)	2570	2560	2550	257	255	256	255	193	193	193	193	193	219	216	217	216	216	218	217	217	216	216
				0	0	0	0	0	9	9	6	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cenário 2																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,10	0,20	0,25	0,1	0,2	0,3	0,4	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Color (Pt-Co)	31	25	16	23	20	22	24	17	16	18	16	16	15	17	18	17	18	14	16	16	15	17
Turbidez (NTU)	22	25	36,1	61,5	7,7	61,8	7,5	2,7	2,4	3	2,6	3,1	3,9	2,5	2,6	2,8	2,7	4,4	3,3	3	3,4	3,4
DQO sol (mg/l)	110	90	90	22	19	25	19	1	5	14	5	9	12	4	17	8	13	17	11	4	7	1
SST (mg/l)	330	328	310	366	347	391	298	165	165	167	162	160	173	169	168	165	169	188	176	179	181	177
Condutividade (µS/cm)	2560	2580	2550	251	252	251	253	193	193	193	193	193	219	216	217	216	216	218	217	217	216	216
				0	0	0	0	0	9	9	6	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cenário 3																						
Parâmetro	Dosagem coagulante (ml)			Dosagem polímero (ml)				Repetição 1					Repetição 2					Repetição 3				
	0,20	0,25	0,30	0,1	0,2	0,3	0,4	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5	J1	J2	J3	J4	J5
Color (Pt-Co)	30	24	25	32	31	47	0,49	18	18	17	17	18	20	21	20	22	21	15	17	18	16	24
Turbidez (NTU)	71,5	31,3	51,8	4,6	8,8	3,2	3,1	2,1	2	1,8	2,0	2,1	1,5	1,4	1,8	1,6	1,5	3	2,3	2,3	2,2	3,7
DQO sol (mg/l)	91	80	80	34	21	26	29	5	14	9	12	4	5	13	9	12	4	2	3	1	1	14
SST (mg/l)	322	319	3001	344	383	338	333	167	168	173	174	174	156	153	160	150	146	161	137	192	161	250
Condutividade (µS/cm)	2570	2580	2600	227	278	257	251	222	223	223	222	221	197	196	196	196	195	198	198	198	198	255
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	7	7	6	7	5	7	1	0	0

APENDICE D

Tabela 1D – Resultado de caracterização de filtrados de área de branqueamento da fábrica.

Campanha	Parâmetro Unidades	Na mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Ba mg/l	Al mg/l	Si mg/l	P mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l
	Permeado da UF (198 l/s)	666	0,95	12,7	0,09		0,01	0,2	4,83			163,72
	Concentrado da UF (2 l/s)	1428	59,9	39,18	47	21,71	0,391	30,5	14,91	7,69	115,61	492,82
Eucalipto	Filtrado prensa D0	575	26	33	3,1	1	0,05	0,37	-	-	-	-
	Filtrado prensa EPO	625	2,6	7,3	0,6	0,15	0,02	0,26	-	-	-	-
	Filtrado prensa D1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,004	-	-	-	-
	Filtrado prensa D2	381	5,25	4,5	1,1	0,08	0,04	0,31	-	-	-	-
	Água de processo	150	1,2	1,6	0,3	0,01	0,01	0,31	-	-	-	-
	Permeado da UF (198 l/s)	694,5	1,36	9,34	0,07		0,005	0,14	8,17			142,7
	Concentrado UF (2 l/s)	1630	51,4	40,56	131,8	6,94	0,119	32	46,69	7,6	173,01	248,36
Pinus	Filtrado prensa D0	95,2	31,9	31,1	10,5	0,51	0,33	0,45	7,2	-	-	790
	Filtrado prensa EPO	103	8,51	11,8	2,2	0,1	0,07	0,2	8,2	-	-	250
	Filtrado prensa D1	89,7	32,5	34,6	15,9	0,45	0,36	0,69	25,3	-	-	370
	Filtrado prensa D2	105	15,1	5,1	4	0,09	0,06	0,21	9,3	-	-	230
	Água de processo	162	3,22	0,6	0,5	0,03	0,01	0,22	4,3	-	-	-