

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

**TRATAMENTO DO EFLUENTE ALCALINO DO
BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE PELO
PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS**

Karina Moita de Almeida

Porto Alegre – RS

2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

TRATAMENTO DO EFLUENTE ALCALINO DO BRANQUEAMENTO DA
POLPA DE CELULOSE PELO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANAS

Karina Moita de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de
Processos

Orientadora: Keiko Wada

Co-orientadora: Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre, outubro de 2002

TRATAMENTO DO EFLUENTE ALCALINO DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE PELO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Karina Moita de Almeida

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de *Mestre em Engenharia Química* e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador:

D. Sc. Keiko Wada, UFRGS

Co-orientador:

Ph. D. Isabel Cristina Tessaro, UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Eng. Andréa Moura Bernardes, UFRGS

D. Sc. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, UFRGS

Dr. rer.nat. Mariliz Gutterres Soares, UFRGS

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela iluminação dos meus caminhos e pela força para percorrê-los.

A meus pais, pelo apoio financeiro e espiritual.

Às professoras Keiko Wada e Isabel Cristina Tessaro pela orientação científica, crescimento profissional e amizade.

À empresa Klabin Riocell S. A. e à FAPERGS pelo apoio tecnológico, financeiro e prestatividade.

A Maurício Kipper da Silva, Liliana Amaral Féris, Aline Furlanetto Viero e Sirley Garcia Secchi pelo auxílio profissional e amizade.

A Regis Andriago Lima pela paciência e amor.

E a todos os amigos que me acompanharam durante o mestrado e que, com certeza, contribuíram com um pouco de si e ficaram com uma parte de mim.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 PROCESSO INDUSTRIAL DE BRANQUEAMENTO	4
2.1.1 Cloração.....	7
2.1.2 Extração alcalina	7
2.1.3 Branqueamento com dióxido de cloro	8
2.2 O EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO.....	9
2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	12
2.3.1 Estrutura da membrana	12
2.3.2 Módulos.....	13
2.3.3 Características do processo.....	15
2.3.4 Modos de operação	17
2.4 FLOTAÇÃO.....	18
2.5 OS TRATAMENTOS TRADICIONAIS, COM MEMBRANAS E HÍBRIDOS	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MATERIAIS	25
3.1.1 Membranas.....	25
3.1.2 Soluções e reagentes	26
3.2 EQUIPAMENTOS.....	27
3.2.1 Sistema de flotação.....	27
3.2.2 Sistema de membranas.....	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	30
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	32
3.4.1 Determinação de sólidos totais.....	32
3.4.2 Determinação de condutividade elétrica.....	32
3.4.3 Determinação de pH.....	33
3.4.4 Determinação de turbidez.....	33
3.4.5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)	33
3.4.6 Determinação de cloretos.....	34
3.4.7 Determinação de matéria orgânica halogenada (AOX).....	34
3.4.8 Determinação de ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês	34
3.4.9 Determinação de cor aparente	35
3.4.10 Determinação de alumínio.....	35
3.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
3.5.1 Ensaios com flotação.....	35
3.5.2 Ensaios com membranas.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO.....	42
4.2 EXPERIMENTOS COM MEMBRANAS.....	49
4.2.1 Compactação das membranas.....	50
4.2.2 Membrana UF30.....	50
4.2.3 Membrana UF10.....	54
4.2.4 Membrana UF512.....	60

4.2.5	<i>Membrana NF</i>	62
4.2.6	<i>Membrana ORP</i>	66
4.2.7	<i>Combinação UF5+ORP</i>	68
4.2.8	<i>Membrana ORE: processo em dois estágios</i>	71
4.2.9	<i>Combinação ORE+ORP</i>	74
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	77
5.1	CONCLUSÕES	77
5.2	SUGESTÕES	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	APÊNDICE A	85
	APÊNDICE B	87
	APÊNDICE C	89
	APÊNDICE D	97
	APÊNDICE E	99
	APÊNDICE F	106
	APÊNDICE G	110
	APÊNDICE H	115
	APÊNDICE I	119

RESUMO

O presente trabalho estuda o reaproveitamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa, da indústria de celulose, através de processos de separação com membranas. Para tanto, foram realizados testes com o efluente industrial para diferentes membranas e, simultaneamente, foi pesquisada a aplicação do processo de flotação como pré-tratamento para retirada de fibras do efluente. A avaliação dos resultados foi realizada por meio de determinações analíticas e monitoramento de alguns parâmetros. Os experimentos foram executados em equipamentos de bancada e piloto.

A etapa de separação com membranas envolveu os processos de ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e combinações destas operações. De forma a escolher um processo com retenção e fluxo permeado adequados variou-se durante os testes a pressão através das membranas e a temperatura. As análises realizadas para a caracterização do efluente foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, sólidos totais (ST), demanda química de oxigênio (DQO), compostos organo-halogenados (AOX), ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês. A DQO foi o principal critério utilizado para avaliar a qualidade do permeado.

Os ensaios de flotação foram realizados com e sem adição de compostos químicos auxiliares. A eficiência do processo foi avaliada através das análises de ST, condutividade elétrica, pH, recuperação de fibras, teor de alumínio, turbidez e visualmente.

Os resultados indicaram que todos os processos testados trouxeram uma melhoria nas características do efluente, incluindo reduções de até 90% no valor de DQO em alguns casos. O processo que apresentou a melhor performance foi a combinação UF5+ORP. A investigação preliminar sobre a flotação das fibras mostrou que, apesar de ter atingido uma remoção de fibras de 95% ainda havia a presença de partículas grosseiras, as quais poderiam causar danos aos processos com membranas. Mais estudos devem ser realizados no sentido de otimizar o processo de flotação.

ABSTRACT

The present work is a study of the reuse of alkaline bleaching effluent from the pulp and paper industry by separation membrane processes. Therefore, experimental tests were performed with the industrial effluent using different membranes and, simultaneously, the flotation process was investigated as a pre-treatment for removal of the fibers presented in the effluent. The evaluation of the results was accomplished by analytical determinations and by controlling some parameters. The experiments were carried out in a pilot plant and a laboratory scale equipment.

In the stage of membrane separation different membrane processes were investigated such as: ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis and the combinations of those processes. In order to chose a process with a proper retention and permeate flux the transmembrane pressure and the temperature were varied during the tests. The analysis done to determine the permeate quality were: pH, electrical conductivity, turbidity, total solids contend (TS), chemical oxygen demand (COD), halogen organic compounds, iron, magnesium, calcium, sodium, potassium and manganese. The COD analysis was chosen as the main criteria to evaluate the permeate quality.

The flotation tests were performed with and without addition of auxiliary chemical compounds. The efficiency of the process was determined by the following analysis: TS, electrical conductivity, pH, fibers recovery, aluminum concentration and turbidity, and also visually.

The results indicated that all the tested processes showed an improvement in the effluent characteristics, including reduction up to 90% in the COD values in some cases. The process which seems to have the better performance was the combination UF5+ORP. The preliminary investigation about the fibers flotation showed that, despite of reaching a 95% removal of fibers, there still was some particles which may diminish the membrane process performance. More studies should be done to optimize the flotation process.

Lista de Figuras

Figura 2-1 - Fluxograma de fabricação da polpa de celulose.....	5
Figura 3-1 - Unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizada nos experimentos testados	28
Figura 3-2 - Esquema geral da unidade de membranas utilizada na realização dos experimentos ...	30
Figura 4-1 - Análises de sólidos totais dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum	45
Figura 4-2 - Recuperação de fibras do experimento de FAD com efluente do lote 2	45
Figura 4-3 - Análises de condutividade dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum	46
Figura 4-4 - Análises de pH dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum	47
Figura 4-5 - Análises de turbidez dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum	48
Figura 4-6 - Análises de alumínio dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum	49
Figura 4-7 - Compactação das membranas utilizadas nos experimentos testados.....	50
Figura 4-8 - Teste de permeação da UF30	51
Figura 4-9 - Análises de sólidos totais dos testes de permeação com efluente da UF30.....	52
Figura 4-10 - Análises de condutividade dos testes de permeação com efluente da UF30	52
Figura 4-11 - Análises de pH dos testes de permeação com efluente da UF30.....	53
Figura 4-12 - Análises de turbidez dos testes de permeação com efluente da UF30	54
Figura 4-13 - Teste de permeação da UF10	55
Figura 4-14 - Teste de ultrafiltração da UF10.....	56
Figura 4-15 - Análises de sólidos totais para UF10 (Exp.UF1).....	56
Figura 4-16 - Análises de sólidos totais para UF10 (Exp.UF2).....	56
Figura 4-17 - Análises de condutividade para UF10 (Exp.UF1)	57
Figura 4-18 - Análises de condutividade para UF10 (Exp.UF2)	57
Figura 4-19 - Análises de pH para UF10 (Exp.UF1).....	58
Figura 4-20 - Análises de pH para UF10 (Exp.UF2).....	58
Figura 4-21 - Análises de turbidez para UF10 (Exp.UF1)	59
Figura 4-22 - Análises de turbidez para UF10 (Exp.UF2)	59
Figura 4-23 - Outras análises para UF10 (Exp.UF1).....	59
Figura 4-24 - Teste de ultrafiltração da UF512.....	61
Figura 4-25 - Teste de permeação da NF	62
Figura 4-26 - Teste alcalino de nanofiltração	63

Figura 4-27 - Variação da turbidez, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa.....	64
Figura 4-28 - Variação da cor, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa	64
Figura 4-29 - Teste ácido de nanofiltração	64
Figura 4-30 - Teste neutro de nanofiltração	66
Figura 4-31 - Teste de osmose reversa da ORP	67
Figura 4-32 – Diagrama representativo da combinação UF5+ORP.....	68
Figura 4-33 - Ultrafiltração da UF5.....	69
Figura 4-34 - Teste de osmose reversa realizado com o permeado da UF5	69
Figura 4-35 - Diagrama representativo do processo com a membrana ORE realizado em dois estágios	72
Figura 4-36 - Teste de osmose reversa da ORE (primeira passagem pela membrana)	73
Figura 4-37 - Teste de osmose reversa da ORE (segunda passagem pela membrana)	73
Figura 4-38 - Diagrama representativo da combinação ORE+ORP	74
Figura 4-39 - Teste de osmose reversa da ORE (primeira etapa da combinação ORE+ORP).....	75
Figura 4-40 - Teste de osmose reversa da ORP (segunda etapa da combinação ORE+ORP).....	75
Figura C. 1-Análises de sólidos totais obtidas durante o teste de permeação	89
Figura C. 2-Análises de condutividade obtidas durante o teste de permeação.....	90
Figura C. 3-Análises de pH obtidas durante o teste de permeação.....	91
Figura C. 4-Análises de turbidez obtidas durante o teste de permeação.....	92
Figura D. 1-Análises de condutividade	97
Figura D. 2-Análises de pH.....	98
Figura D. 3-Análises de DQO.....	98
Figura E. 1-Análises de DQO para NF (Exp.NF1 alcalino)	100
Figura E. 2-Análises de DQO para NF (Exp.NF2 alcalino)	100
Figura E. 3-Análises de pH (Exp.NF1 ácido)	102
Figura E. 4-Análises de pH (Exp.NF2 ácido)	102
Figura E. 5-Análises de DQO (Exp.NF1 ácido)	103
Figura E. 6-Análises de DQO (Exp.NF2 ácido)	103
Figura E. 7-Análises de pH (Exp.neutro)	104
Figura E. 8-Análises de DQO (Exp.neutro)	105
Figura F. 1-Análises de condutividade (Exp.ORM1).....	107
Figura F. 2-Análises de condutividade (Exp.ORM2).....	107
Figura F. 3-Análises de pH (Exp.ORM1).....	108
Figura F. 4-Análises de pH (Exp.ORM2).....	108
Figura F. 5-Análises de DQO (Exp.ORM1).....	109
Figura F. 6-Análises de DQO (Exp.ORM2).....	109

Figura G. 1-Análises de condutividade para ORP (Exp.ORP1).....	111
Figura G. 2-Análises de condutividade para ORP (Exp.ORP2).....	111
Figura G. 3-Análises de pH para ORP (Exp.ORP1).....	112
Figura G. 4-Análises de pH para ORP (Exp.ORP2).....	112
Figura G. 5-Análises de DQO (Exp.ORP1)	113
Figura G. 6-Análises de DQO (Exp.ORP2)	113
Figura G. 7-Análises de sódio (Exp.ORP2).....	114
Figura H. 1-Análises de condutividade para a segunda passagem pela membrana de ORE	116
Figura H. 2-Análises de pH para a segunda passagem pela membrana de ORE.....	117
Figura H. 3-Análises de DQO para a segunda passagem pela membrana de ORE.....	118
Figura I. 1-Análises de condutividade para ORP da combinação ORE+ORP	120
Figura I. 2-Análises de pH para ORP da combinação ORE+ORP	121
Figura I. 3- Análises de DQO para ORP da combinação ORE+ORP	122

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Características dos efluentes do branqueamento de eucalipto.....	10
Tabela 2-2 – Processos com membranas e algumas características	14
Tabela 3-1 – Características das membranas utilizadas nos experimentos testados.....	26
Tabela 3-2 – Características das amostras de efluente utilizadas como alimentação nos experimentos testados.....	31
Tabela 3-3 - Parâmetros de temperatura e pressão dos ensaios com membranas	39
Tabela 4-1 – Resultados de formação de flocos dos ensaios de <i>Jar Test</i>	43
Tabela 4-2 – Resultados de flotação das fibras dos ensaios de FAD com efluente do lote 1	43
Tabela 4-3 – Resultados de flotação das fibras dos ensaios de FAD com efluente do lote 2	43
Tabela 4-4 – Resultados das determinações analíticas do teste de ultrafiltração da UF512.....	61
Tabela 4-5 – Resultados médios das determinações analíticas realizadas para os experimentos de NF ácido e NF neutro	66
Tabela 4-6 - Resultados médios das determinações analíticas dos testes de osmose reversa da ORP	68
Tabela 4-7 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento UF5+ORP	71
Tabela 4-8 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento com a membrana ORE realizado em dois estágios.....	74
Tabela 4-9 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento ORE+ORP.....	76
Tabela A. 1–Dados experimentais da Figura 4-7 - Compactação das membranas.....	85
Tabela B. 1–Valores coletados para o experimento de permeação (Figura 4-8)	87
Tabela B. 2–Dados de sólidos totais (Figura 4-9).....	87
Tabela B. 3–Dados de condutividade (Figura 4-10)	87
Tabela B. 4–Dados de pH (Figura 4-11).....	88
Tabela B. 5–Dados de turbidez (Figura 4-12)	88
Tabela C. 1–Dados de fluxo da Figura 4-13-Teste de permeação da UF10.....	89
Tabela C. 2–Dados de sólidos totais da Figura C. 1	90
Tabela C. 3–Dados de condutividade da Figura C. 2.....	90

Tabela C. 4-Dados de pH da Figura C. 3	91
Tabela C. 5-Dados de turbidez da Figura C. 4	92
Tabela C. 6-Dados experimentais da Figura 4-14-Teste de ultrafiltração da UF10.....	93
Tabela C. 7-Dados de sólidos totais da Figura 4-15	94
Tabela C. 8-Dados de sólidos totais da Figura 4-16	94
Tabela C. 9-Dados de condutividade da Figura 4-17	94
Tabela C. 10-Dados de condutividade da Figura 4-18.....	95
Tabela C. 11-Dados de pH da Figura 4-19	95
Tabela C. 12-Dados de pH da Figura 4-20	95
Tabela C. 13-Dados de turbidez da Figura 4-21	96
Tabela C. 14-Dados turbidez da Figura 4-22.....	96
Tabela C. 15-Dados experimentais da Figura 4-23-Outras análises para UF10 (Exp.UF1).....	96
Tabela D. 1-Dados experimentais da Figura 4-24-Teste de ultrafiltração da UF512.....	97
Tabela E. 1-Dados experimentais da Figura 4-25-Teste de permeação da NF.....	99
Tabela E. 2-Dados experimentais da Figura 4-26-Teste alcalino de nanofiltração	99
Tabela E. 3-Dados experimentais da Figura E. 1	100
Tabela E. 4-Dados experimentais da Figura E. 2	100
Tabela E. 5- Dados experimentais da Figura 4-27-Variação da turbidez, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa.....	101
Tabela E. 6- Dados experimentais da Figura 4-28-Variação da cor, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa	101
Tabela E. 7-Dados experimentais da Figura 4-29-Teste ácido de nanofiltração.....	101
Tabela E. 8-Dados experimentais da Figura E. 3	102
Tabela E. 9-Dados experimentais da Figura E. 4	102
Tabela E. 10-Dados experimentais da Figura E. 5	103
Tabela E. 11-Dados experimentais da Figura E. 6	103
Tabela E. 12-Dados experimentais da Figura 4-30-Teste neutro de nanofiltração.....	104
Tabela E. 13-Dados experimentais da Figura E. 7	104
Tabela E. 14-Dados experimentais da Figura E. 8	105
Tabela F. 1-Dados experimentais da Figura 4-31-Teste de osmose reversa da ORP.....	106
Tabela F. 2-Dados experimentais da Figura F. 1	107
Tabela F. 3-Dados experimentais da Figura F. 2	107
Tabela F. 4-Dados experimentais da Figura F. 3	108
Tabela F. 5-Dados experimentais da Figura F. 4	108
Tabela F. 6-Análises experimentais da Figura F. 5.....	109
Tabela F. 7-Análises experimentais da Figura F. 6.....	109

Tabela G. 1-Dados experimentais da Figura 4-33-Ultrafiltração da UF5.....	110
Tabela G. 2-Dados experimentais da Figura 4-34-Teste de osmose reversa realizado com o permeado da UF5	110
Tabela G. 3-Dados experimentais da Figura G. 1	111
Tabela G. 4-Dados experimentais da Figura G. 2	111
Tabela G. 5-Dados experimentais da Figura G. 3	112
Tabela G. 6-Dados experimentais da Figura G. 4	112
Tabela G. 7-Dados experimentais da Figura G. 5	113
Tabela G. 8-Dados experimentais da Figura G. 6	113
Tabela G. 9-Dados experimentais da Figura G. 7	114
Tabela H. 1-Dados experimentais da Figura 436-Teste de osmose reversa da ORE (primeira passagem pela membrana)	115
Tabela H. 2-Dados experimentais da Figura 437-Teste de osmose reversa da ORE (segunda passagem pela membrana)	115
Tabela H. 3-Dados experimentais da Figura H. 1	116
Tabela H. 4-Dados experimentais da Figura H. 2	117
Tabela H. 5-Dados experimentais da Figura H. 3	118
Tabela I. 1-Dados experimentais da Figura 4-39	119
Tabela I. 2-Dados experimentais da Figura 4-40	120
Tabela I. 3-Dados experimentais da Figura I. 1	121
Tabela I. 4-Dados experimentais da Figura I. 2	121
Tabela I. 5-Dados experimentais da Figura I. 3	122

Lista de Símbolos

AOX	Compostos orgânicos- halogenados;
COT	Carbono orgânico total;
CPG	Cromatografia de permeação em gel
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio;
DQO	Demanda química de oxigênio;
E	Efluente alcalino do branqueamento da polpa;
E ₁	Efluente alcalino do branqueamento da polpa do estágio da primeira extração;
ECF	Efluente livre de cloro elementar (<i>elementary chlorine free</i>);
ECF1	Amostra de alimentação do experimento UF30;
ECF2	Amostra de alimentação da repetição do experimento UF30;
ECF3	Amostra de alimentação do experimento UF10;
ECF4	Amostra de alimentação da repetição do experimento UF10;
ECF5	Amostra de alimentação do experimento UF512;
ECF6	Amostra de alimentação do experimento NF alcalino;
ECF7	Amostra de alimentação da repetição do experimento NF alcalino;
ECF8	Amostra de alimentação do experimento NF ácido;
ECF9	Amostra de alimentação da repetição do experimento NF ácido;
ECF10	Amostra de alimentação do experimento NF neutro;
ECF11	Amostra de alimentação do experimento ORP;
ECF12	Amostra de alimentação da repetição do experimento ORP;
ECF13	Amostra de alimentação do experimento UF5+ORP;
ECF14	Amostra de alimentação dos experimentos ORE+ORE e ORE+ORP;
FAD	Flotação por ar dissolvido;
FGD	Flotação por gás dissolvido;
FLR	Filtro lubrificador e regulador de ar;
ICP	Inductividade acoplada com plasma
J	Fluxo de permeado;

LASEM	Laboratório de separação por membranas;
LATEQ	Laboratório de Tecnologias Químicas;
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral;
MF	Microfiltração;
MMC	Massa molecular de corte;
NF	Nanofiltração;
NF ácido	Experimento de nanofiltração realizado em pH ácido;
NF alcalino	Experimento de nanofiltração realizado em pH alcalino;
NF neutro	Experimento de nanofiltração realizado em pH neutro;
OR	Osmose reversa;
ORE	Membrana de osmose reversa espiral;
ORE+ORE	Combinação de duas membranas de osmose reversa espiral
ORE+ORP	Combinação de membrana de osmose reversa espiral com membrana de osmose reversa plana
ORP	Membrana de osmose reversa plana;
P_{atm}	Pressão atmosférica;
P_e	Pressão manométrica de entrada na membrana;
P_m	Pressão média;
$P_{concentrado}$	Pressão do concentrado
$P_{membrana}$	Pressão na membrana;
$P_{permeado}$	Pressão do permeado;
P_s	Pressão manométrica de saída do concentrado;
SBR	Borracha de estireno butadieno (<i>styrene butadiene rubber</i>)
ST	Sólidos totais;
TCF	Totalmente livre de cloro (<i>total chlorine free</i>);
T_m	Temperatura média;
TOX	O mesmo que AOX;
UF	Ultrafiltração;
UF5	Membrana de ultrafiltração com MMC igual a 5.000 Da;
UF10	Membrana de ultrafiltração com MMC igual a 10.000 Da;
UF30	Membrana de ultrafiltração com MMC igual a 30.000 Da;
UF512	Membrana de ultrafiltração com MMC entre 5.000 e 12.000 Da;

UF5+ORP Combinação das membranas de ultrafiltração (5.000 Da) com osmose reversa plana;

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de celulose e papel estão entre as que mais afetam o meio ambiente, pois utilizam grandes quantidades de água, trazendo, como consequência, geração de efluentes que são caracterizados por alta DQO e cor. Geralmente, todos os efluentes destas indústrias são tratados em conjunto numa estação de tratamento, que consiste, basicamente, de tratamento primário, para remoção de sólidos suspensos, tratamento secundário, usualmente biológico, e terciário, utilizado por algumas empresas.

O efluente da planta de branqueamento, especialmente do estágio da primeira extração alcalina (E_1), é um dos mais poluentes. Na seqüência de branqueamento, o estágio E_1 produz um efluente escuro com alta DQO, que resulta da madeira utilizada na fabricação da polpa e da adição de compostos químicos durante o processo, os quais acabam por contribuir com a poluição ambiental. Vários meios de remover tais poluentes têm sido estudados, incluindo tratamento biológico, coagulação e precipitação, adsorção, troca iônica, osmose reversa, nano e ultrafiltração.

Atualmente, devido à previsão de taxar a água captada de qualquer recurso, a principal preocupação da indústria de polpa e papel é minimizar o consumo de água fresca e alcançar descarga zero de efluente, já que as normas ambientais cada vez tornam-se mais rigorosas, obrigando as empresas a aperfeiçoarem suas estações de tratamento de efluentes. A troca de reagentes no branqueamento, como a substituição de cloro por dióxido de cloro, denominado processo livre de cloro elementar (*elementary chlorine free* - ECF), é uma alternativa para minimizar a poluição destas indústrias, pois diminui a produção de compostos organoclorados, os quais são extremamente tóxicos ao meio ambiente. A utilização de circuito fechado de águas, pelo tratamento e recirculação de efluentes setoriais, também é uma maneira de diminuir os impactos ambientais, além de trazer economia para a indústria.

Os processos de separação por membranas entram neste contexto como uma tecnologia promissora que vem sendo muito pesquisada nos últimos tempos. Além disso, apresenta alto potencial para remoção de DQO e cor, promovendo o reaproveitamento da água com o uso de circuito fechado.

O efluente E₁ possui grande concentração de substâncias dissolvidas de elevada massa molar, o que é adequado para o tratamento por membranas. Vários são os exemplos de aplicação da tecnologia de membranas na indústria de celulose e papel, entre eles podem ser citados: o emprego da ultrafiltração e nanofiltração no tratamento do efluente alcalino do branqueamento para a remoção de compostos organoclorados e cor (ROSA e PINHO, 1995); aplicação da ultrafiltração e osmose reversa no efluente tratado biologicamente para remoção de DQO, condutividade e cor (KOYUNCU, YALCIN e OZTURK, 1999); recuperação de lignina sulfonada do processo sulfito, recuperação da lignina alcalina no processo sulfato, concentração de licor sulfito esgotado e tratamento da água branca gerada na fabricação do papel (LAGE, 1998); entre outros.

O presente trabalho foi desenvolvido em conjunto com a empresa Klabin Riocell S. A., produtora de celulose e papel, com o objetivo de tratar o efluente alcalino do branqueamento da polpa pelo processo de separação por membranas para posterior fechamento parcial do circuito de águas, através da utilização do permeado na fabricação da polpa branqueada, o que leva a economia de insumos. Para tanto, foram realizados, em escala piloto, ensaios de ultrafiltração, que utilizaram membranas de massa molar de corte (MMC) igual a 30.000 Da, 10.000 Da e 5000-12.000 Da, nanofiltração e osmose reversa, além de combinações entre eles tais como ultrafiltração (MMC=5000 Da) com osmose reversa, processo de osmose reversa realizado em dois estágios com a mesma membrana e processo de osmose reversa realizado em dois estágios com membranas diferentes. Os parâmetros operacionais monitorados foram: pressão, temperatura e fluxo de permeado. As análises realizadas para a caracterização do efluente foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, ST, DQO, AOX, ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês. Com o avanço da pesquisa a análise de DQO foi escolhida como parâmetro de avaliação do permeado para aproveitamento no setor de branqueamento da indústria. O critério de verificação foi o alcance de valores de DQO menores do que 100 ppm para que o fechamento parcial do circuito pudesse ser executado.

O processo de flotação por ar dissolvido foi testado como pré-tratamento ao processo com membranas. Foram realizados, em escala de bancada, testes com e sem adição de compostos químicos auxiliares. A eficiência da operação e o comportamento do processo foram detectados visualmente e através das análises de ST, condutividade, pH, recuperação de fibras, teor de alumínio e turbidez. É uma tecnologia amplamente utilizada na indústria de processamento de alimentos, petroquímica, sistemas de espessamento de lodos industriais e sistemas de tratamento de água potável. Várias são as vantagens em relação aos processos de coagulação e sedimentação tais como menor área requerida para a instalação dos equipamentos e menor sensibilidade a variações de concentração de sólidos (FÉRIS, 2001; KUAJARA, 1983; RUBIO, 1998; SILVA, 1994).

Esta pesquisa apresenta cinco capítulos, onde no segundo são relatados dados e informações científicas obtidas da literatura. Além disso, são apresentados o processo de

branqueamento, os processos de separação por membranas, as características do efluente do branqueamento, o processo de flotação e a indicação de trabalhos já existentes sobre os assuntos. No terceiro capítulo são descritos os equipamentos, os materiais, incluindo reagentes e membranas, e a metodologia experimental utilizada. No quarto capítulo são mostrados os resultados obtidos e as discussões, relacionando-os com os dados da literatura e, finalmente, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões alcançadas com esta pesquisa e as sugestões para os trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os processos utilizados neste trabalho e os pré – tratamentos e tratamentos utilizados para o efluente do branqueamento da polpa. Em vista disto, está dividido em 5 partes, as quais abordarão características do processo de branqueamento, do efluente gerado neste processo, dos processos com membranas, dos processos de flotação e, finalmente, dos tratamentos tradicionais, com membranas e híbridos.

2.1 PROCESSO INDUSTRIAL DE BRANQUEAMENTO

O processo de fabricação da polpa consiste na separação da celulose dos demais compostos da madeira e, segundo VIEIRA (1989) *apud* LAGE (1998), apresenta as etapas de descasque, picagem, cozimento ou digestão, lavagem e branqueamento. A Figura 2-1 mostra o fluxograma de fabricação da polpa de celulose. A descrição das diversas etapas do processo de obtenção de celulose apresentada neste trabalho é baseada principalmente na publicação feita pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do SENAI (SENAI/IPT) no ano de 1988.

A etapa de digestão, também conhecida como polpação ou polpeamento, pode ser definida como sendo um processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. A parte constituída pelas fibras de celulose recebe a denominação de pasta. Quando apenas a energia química é utilizada no polpeamento 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, quimimecânicas, etc.. Entretanto, a classificação das pastas depende do rendimento obtido na transformação madeira-pasta da etapa de cozimento da polpa. Neste trabalho será dado ênfase ao tratamento de pastas químicas, pois o efluente estudado foi gerado na etapa de branqueamento da polpa do processo de fabricação da celulose que utilizou a polpação química na etapa de digestão.

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 no polpeamento, 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 (LAGE, 1998).

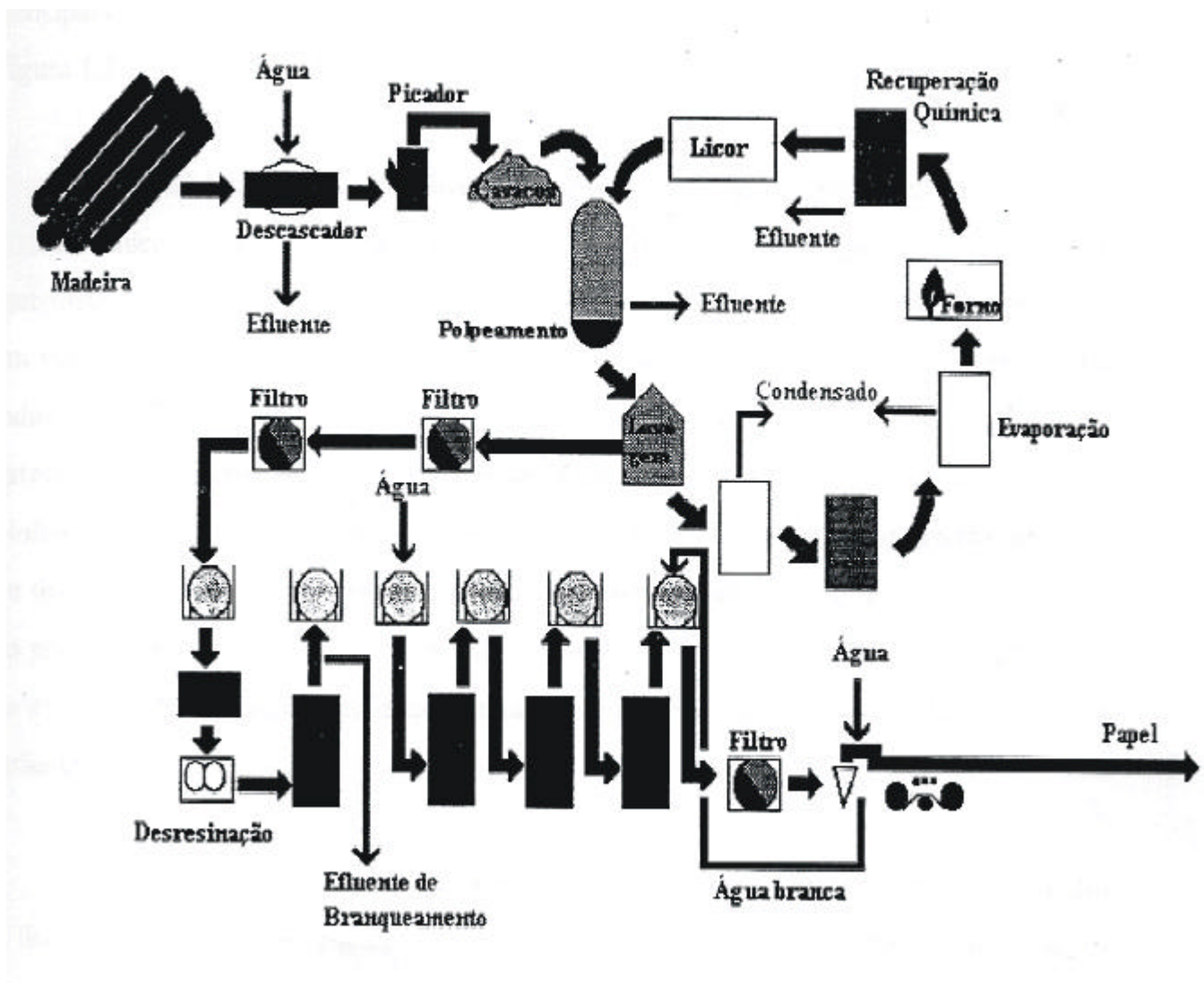


Figura 2-1 - Fluxograma de fabricação da polpa de celulose

Fonte: LAGE (1998)

Basicamente, o polpeamento 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 uma degradação da celulose e hemicelulose, o que diminui o rendimento da digestão. 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 sob 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, o polpeamento e o branqueamento estão intimamente ligados, pois quanto mais deslignificada torna-se a polpa durante a digestão, menos produtos químicos serão necessários para o branqueamento, o que diminui, conseqüentemente, os custos. Todavia, este procedimento aumenta o risco de degradação dos carboidratos da madeira, podendo ocasionar a deterioração das propriedades físicas da pasta celulósica produzida.

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades 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.

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 álcalis. 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. Entretanto, apenas os três primeiros serão descritos adiante, pois foram os utilizados no branqueamento que gerou o efluente alcalino estudado neste trabalho.

Devido ao grande impacto ambiental causado pelos efluentes do branqueamento, muitas indústrias têm empregado processos livres de cloro elementar, denominado ECF (*elementary 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 (LAGE, 1998; SENAI/IPT, 1988).

2.1.1 Cloração

A cloração é, geralmente, o primeiro estágio das seqüências de branqueamento, sendo sua função principal a deslignificação da pasta celulósica e não a redução da cor. O cloro reage rapidamente com a lignina formando a clorolignina, uma substância colorida, parcialmente solúvel em água e facilmente removida por extração com álcalis. O amplo emprego do cloro como agente de branqueamento é devido ao seu baixo custo em relação às outras substâncias de ação similar, tais como o dióxido de cloro. O uso do dióxido de cloro no pré-branqueamento de pastas sulfato tem aumentado significativamente pelas seguintes razões:

- uso de dióxido de cloro adicionado seqüencialmente no estágio de cloração pode diminuir significativamente o consumo total dos reagentes de branqueamento, se comparado com o uso exclusivo de cloro ou de misturas de cloro com pequena fração de dióxido de cloro;
- uma substituição expressiva do cloro por dióxido de cloro no pré-branqueamento reduz a formação de substâncias que podem contaminar o meio ambiente, tais como substâncias cromóforas, mutagênicas e cloradas (fenóis);
- uma vantagem adicional do uso de dióxido de cloro é a diminuição do teor de cloretos do efluente, o que permite o reaproveitamento dos filtrados dos estágios de cloração e extração alcalina, reduzindo o volume dos efluentes.

2.1.2 Extração alcalina

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

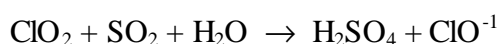
- economia de reagentes de branqueamento;
- melhores propriedades físicas da pasta branqueada.

No estágio de extração alcalina, 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 sulfeto 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.

2.1.3 Branqueamento com dióxido de cloro

O branqueamento com dióxido de cloro (ClO_2) possui a mesma função que o estágio de cloração, porém a diferença está no uso do agente branqueador. A escolha do agente branqueador, normalmente, está baseada na estabilidade de alvura, que o mesmo pode trazer à polpa, na sua solubilidade em água, na velocidade da reação do agente com as substâncias da madeira e no efeito que o mesmo acarreta ao meio ambiente. Além disso, o ideal é que ele reaja seletivamente com a lignina e os extrativos, não prejudicando os carboidratos. O dióxido de cloro é empregado, em geral, quando alvura elevada e boas propriedades mecânicas são exigidas. Apesar de ser mais caro do que outros agentes os melhores resultados justificam um maior custo.

Contudo, após este branqueamento, ainda permanece na polpa um residual de dióxido, o qual deve ser removido devido aos danos que o mesmo pode ocasionar aos equipamentos. A desativação do residual de dióxido de cloro é feita com hidróxido de sódio ou dióxido de enxofre, sendo o SO_2 mais indicado, pois sua reação com o ClO_2 garante que os produtos gerados não sejam prejudiciais à polpa. Desta forma, contribui para uma maior estabilidade da alvura, uma vez que os ácidos formados abaixam o pH e solubilizam os íons metálicos, que serão retirados em lavagens posteriores, o que é conveniente, pois tais íons contribuem com a formação da cor, principalmente a presença de ferro. Além disso, a reação do NaOH com o dióxido de cloro provoca a produção de clorato e clorito, que deixam de ser reativos acima de pH 5, o que orienta a escolha do SO_2 como desativador. As reações são mostradas abaixo:



2.2 O EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO

O efluente do branqueamento é a maior fonte de poluição de águas da indústria de celulose e papel, contribuindo com 85% da cor total e 50% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Em seqüência de branqueamento convencional, os dois primeiros estágios, cloração (C) e extração alcalina (E), são os maiores responsáveis pelo impacto ambiental. No estágio C, existem compostos organoclorados lipofílicos de alta massa molar responsáveis por grande toxidez e mutagenicidade, além de cloretos inorgânicos e derivados clorados da lignina, e dos carboidratos, de difícil caracterização e de massa molar variável. A Tabela 2-1 mostra, como exemplo, as características dos efluentes de cada estágio para duas seqüências de branqueamento de eucalipto, conforme indicado por SENAI/IPT (1988) *apud* D'ALMEIDA *et al.* (1983). Observa-se que a carga poluidora de todos os estágios é bastante elevada e que a maior parte do volume total de efluente é devido ao estágio C. Contudo, a primeira etapa alcalina parece mais fácil de ser tratada, já que apresenta menor vazão.

Várias são as substâncias identificadas nos efluentes C e E. Segundo LAGE (1998) ocorre a presença de fenóis clorados ou clorofenóis, ácidos carboxílicos, ácidos alifáticos, hidrocarbonetos, cloroligninas e outros. Entre os clorofenóis, produzidos durante a degradação da clorolignina e pela cloração dos resíduos fenólicos gerados no polpeamento, os predominantes são os cloroguaiacóis, no estágio de extração alcalina, e os clorocatecóis, no estágio de cloração. Os efeitos tóxicos do efluente do branqueamento são principalmente atribuídos aos fenóis clorados. Já na categoria dos ácidos existem os ácidos graxos, entre os quais encontram-se os ácidos esteárico, epoxi esteárico e palmítico; ácidos resinosos, também responsáveis pela alta toxicidade; hidroxíácidos tais como o ácido glicérico e o 3-hidroxipropanóico que, com exceção destes, são produtos da oxidação de carboidratos; ácidos dicarboxílicos, que podem ser derivados da lignina residual e dos carboidratos; ácidos aromáticos, formados pela oxidação do carbono e da unidade fenila propano ligada à lignina residual, e outros. Ainda conforme LAGE (1998), compostos neutros também estão presentes como o metanol, gerado pela degradação oxidativa dos grupos metoxila da lignina residual, hemiceluloses, cetonas cloradas, clorofórmio, diclorometano, 1,1 diclorometilsulfona, etc..

Tabela 2-1 - Características dos efluentes do branqueamento de eucalipto

Seqüência de Branqueamento	Efluente	Vazão (m ³ .dia ⁻¹)	pH	Sólidos Totais (g.L ⁻¹)	Sólidos Suspensos (g.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Cor (unidades de cor)
CE _H HD	C	13700	1,60	2,1	0,08	1341	2510
	E _H	890	7,25	4,7	0,14	1743	10500
	H	3300	6,20	8,3	0,05	1181	380
	D	5900	-	4,8	0,09	534	255
	A	23790	1,80	3,7	0,08	1131	2416
CH ₁ H ₂ D	C	13700	1,70	1,6	0,02	1738	1000
	H ₁	890	7,05	4,8	0,08	1907	1670
	H ₂	3300	6,60	5,3	0,06	2560	232
	D	5900	-	4,3	0,09	1046	145
	A	23790	2,05	2,7	0,04	1615	920

Fonte: D'ALMEIDA *et al.* (1983) *apud* SENAI/IPT (1988)

Legenda: C – cloração

E_H – extração alcalina com hipoclorito

H – hipocloração

D – dioxidação

A – alimentação

DQO – demanda química de oxigênio

A respeito dos compostos organoclorados, nos quais as cloroligninas se enquadram, SVANBERG e BENGTTSSON (1996) estudaram o impacto ambiental causado pelo efluente do branqueamento enfocando os efeitos biológicos provocados pelo compostos organoclorados biologicamente ativos. Os autores constataram que os danos causados pelo efluente do branqueamento diminuem a biomassa de peixes, modificam espécies pertencentes às comunidades piscianas e afetam a diversidade, biomassa e distribuição dos invertebrados e plantas. Além disso, verificaram a ocorrência e níveis de resíduos organoclorados no ambiente em uma área de impacto local de 0-10 km, efeitos ecológicos e zoofisiológicos em uma área regional de impacto de 0-50 km e níveis de organoclorados na água e em sedimentos, de maneira geral, em uma área de impacto de larga escala.

LAGE *et al.* (1999) pesquisaram a distribuição de massa molar das cloroligninas através das técnicas de cromatografia de permeação em gel (CPG) e ultrafiltração (UF). Os autores descobriram, pela UF do efluente do branqueamento, que a massa molar das cloroligninas é maior do que 10.000 Da, entretanto, pela técnica de CPG o resultado encontrado foi de 200 a 550 Da. Tal antagonismo foi explicado pela forte tendência da lignina em formar agregados de alta massa molecular, os quais são facilmente separados por membranas e que mascaram o valor real de massa molar das cloroligninas. Além disso, a pesquisa também confirmou a existência de repulsão eletrostática entre cloroligninas dissociadas e membranas de polissulfona, em pH alto, explicada por NYSTRÖM e LINDSTRÖM (1988) *apud* LAGE (1999), que citaram que as cloroligninas

dissociam-se totalmente em pH 9,5 tornando-se carregadas negativamente, e por LINDSTRÖM e NYSTRÖM (1987) *apud* LAGE (1999), que escreveram sobre a carga negativa das membranas de polissulfona em pH > 3,5. Sendo assim, a técnica de membranas pode ser uma boa alternativa para a redução dos compostos organoclorados no efluente de branqueamento.

De acordo com JUUTI *et al.* (1996) outras substâncias também foram detectadas no efluente do branqueamento, tais como ácido metil éster dicloroacético, em maior abundância, 2,5 diclorotiofeno e dicloroacetônitrila, além de outros tricloroacéticos e dicloroacéticos, sendo estes últimos em quantidades consideravelmente maiores. Segundo os mesmos autores, a formação dos compostos clorados diminui significativamente quando o processo TCF é usado no lugar do ECF. No efluente E, foram encontrados traços da dioxina octaclorodibenzodioxina por KEMENY e BANERJEE (1997), os quais também constataram que nem toda a lignina residual é degradada no sistema de tratamento de efluentes, sendo que o fato é mais agravante para branqueamentos que incluem cloro livre.

Os efluentes das indústrias de celulose branqueada apresentam coloração extremamente elevada, normalmente na faixa de 150 a 200 kg de platina/tonelada de polpa. Este fato pode causar ao meio ambiente o retardamento ou impedimento da transmissão da luz solar através da água, interferindo na fotossíntese de plantas aquáticas. Outro efeito é a retirada, por complexação, de íons metálicos indispensáveis ao metabolismo normal de organismos dos rios. O efluente do estágio de extração alcalina é responsável por 60 a 90% da cor e os componentes cromóforos são, principalmente, fragmentos poliméricos oxidados de lignina contendo cloro (LAGE, 1998; SENAI/IPT, 1988).

Algumas medidas podem ser tomadas para a diminuição da formação dos compostos prejudiciais ao meio ambiente e que constituem o efluente do branqueamento, as quais são:

- pré-branqueamento com oxigênio, que reduz cerca de 50% a quantidade de lignina a ser clorada;
- pré-branqueamento com dióxido de cloro, que favorece reações de oxidação e fragmentação da lignina, sem substituição de cloro no anel aromático, reduzindo toxidez e mutagenicidade.

Além disso, é possível diminuir a carga poluidora pelo reaproveitamento dos efluentes dentro do processo de fabricação da polpa. Apesar de ser tecnicamente viável o envio do efluente do branqueamento ao ciclo de recuperação, a operação requer diversas medidas para evitar o acúmulo de cloreto de sódio no sistema e traz inconvenientes quanto à corrosão, pois existe a presença de material orgânico clorado e cloretos. Porém, outras formas de recirculação podem ser adotadas como a dos filtrados ácidos e alcalinos separadamente (efluentes C e E), dos filtrados em

contracorrente, dos filtrados em contracorrente combinada e outras formas derivadas destas. Contudo, algumas desvantagens também aparecem como:

- a elevação da temperatura média nos estágios, com possível efeito para a qualidade da pasta na cloração (em presença de dióxido este efeito é minimizado);
- riscos de maior corrosão da planta;
- aumento do teor de matéria orgânica nos filtrados recirculados, com maior consumo de produtos químicos para manter o mesmo grau de branqueamento (SENAI/IPT, 1988).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A técnica de separação por membranas é muito utilizada em várias áreas de pesquisa e de aplicação, como no Oriente Médio, por exemplo, onde todos os dias é produzida grande quantidade de água potável pela passagem de água do mar por uma membrana extremamente fina que permeia água sem praticamente nada de sais dissolvidos. A eletrodialise também é aplicada para a remoção de sais, para a obtenção de água de alta qualidade. Além disso, a purificação de águas por membranas é muito usada na fabricação de *microchips*. Outros exemplos são a purificação de enzimas, a clarificação de vinhos e cervejas, o tratamento de esgotos municipais, a recuperação de íons metálicos, a esterilização de soluções injetáveis, aplicações na área automotiva, têxtil, de combustíveis e o tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel (BAKER *et al.*, 1991; HABERT *et al.*, 1997; MULDER, 1996 e PERRY, 1999).

O uso dos processos de separação com membranas apresenta vantagens que, de acordo com BAKER *et al.* (1991), HABERT *et al.* 1997, MULDER (1996) e PERRY (1999), são que a maioria não envolve mudança de fase, portanto apresentam baixo consumo de energia; podem ser utilizados no fracionamento de termolábeis; as membranas apresentam propriedades variáveis, o que pode ser ajustado para cada aplicação, e são de fácil operação e *scale-up*. Em alguns casos melhoram a separação, mas em geral, são preferíveis pelo baixo custo.

2.3.1 Estrutura da membrana

Nos processos com membranas uma força motriz aplicada às espécies presentes provoca a separação dos componentes. O transporte destes através das membranas depende do tipo de morfologia das mesmas e da força motriz empregada no processo. No caso de estruturas porosas, a seletividade ocorre pela exclusão das moléculas de maior tamanho do que o diâmetro de poro das

membranas e o transporte das espécies pode tanto ser convectivo quanto difusivo, dependendo da força motriz utilizada. Na microfiltração e ultrafiltração, por exemplo, em que a diferença de pressão é a força motriz aplicada, o transporte é fundamentalmente convectivo, mas quando a força motriz é o gradiente de concentração, como no caso da diálise, o transporte é de natureza difusivo. Com membranas densas, a seletividade depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão dos componentes, sendo o transporte difusivo, independente da força motriz empregada, e o mecanismo de separação é conhecido como solução / difusão ou também chamado de sorção / difusão.

De modo geral, as membranas são classificadas em porosas e densas. As membranas compostas são constituídas de materiais diferentes em regiões separadas, mas as características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema definem se a membrana é porosa ou densa. A Tabela 2-2 apresenta os principais processos com membranas utilizados e suas características em relação à força motriz e às morfologias (HABERT *et al.*, 1997).

Em relação à natureza química das membranas, vários são os materiais utilizados em suas fabricações tais como: metais, cerâmicas, filmes homogêneos de polímero ou metal, sólidos heterogêneos como a mistura de polímeros, vidros, estruturas assimétricas, líquidas e até soluções, usualmente de polímeros. Além disso, podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas cerâmicas são de grande importância, pois resistem a altas temperaturas. Podem ser utilizadas nos processos de microfiltração, sendo menos estendidas para a ultrafiltração. As membranas líquidas são muito estudadas, mas sua aplicação comercial é muito restrita. Elas podem ser encontradas emulsificadas ou imobilizadas. Já as membranas poliméricas dominam o comércio, por serem muito bem desenvolvidas, bastante competitivas e econômicas (HABERT *et al.*, 1997; MULDER, 1996; PERRY, 1999).

2.3.2 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 as capilares, fibras ocas, tubulares, placa e 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 ao *fouling*, as características da mistura a ser fracionada, a facilidade de passagem de permeado e a facilidade de limpeza e manutenção (BAKER *et al.*, 1991; HABERT *et al.*, 1997; MULDER, 1996; PERRY, 1999).

Tabela 2-2 – Processos com membranas e algumas características

Processo	MF	UF	NF	OR	ED	PG	PV	LÌQ
Força Motriz	gradiente de pressão através da membrana	gradiente de pressão através da membrana	gradiente de pressão através da membrana	gradiente de pressão através da membrana	diferença de potencial elétrico aplicado entre o cátodo e o ânodo	diferença de pressão parcial	gradiente de potencial químico obtido pela redução da pressão parcial do componente do lado do permeado	gradiente de potencial químico expresso em termos de concentração
Morfologia das Membranas	porosas dp: 0,05-10µm	porosas dp: 0,001-0,01µm	estruturas porosas modificadas quase uma OR	densas, compostas	densas	densas, porosas	densas de baixo fluxo	densas (imobilizadas ou em emulsão)

Legenda: MF – microfiltração
 UF - ultrafiltração
 NF – nanofiltração
 OR – osmose reversa
 ED – eletrodialise
 PG – permeação de gases
 PV – pervaporação
 LÌQ – processo com membranas líquidas

BAKER *et al.*, 1991; HABERT *et al.*, 1997; MULDER, 1996; PERRY, 1999 escreveram que os módulos capilares ou fibras ocas acondicionam membranas de diâmetro externo muito pequeno, da ordem de 93 a 500 μm . 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, mas baixo fluxo 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 ao entupimento e *fouling*, 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. São de fácil controle das condições operacionais e são utilizados em quase todos os processos de separação por membranas, em pequenas e médias escalas. Já os espirais tratam-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.

2.3.3 Características do processo

Para que o andamento das operações com membranas aconteça de forma correta e com monitoramento adequado, algumas variáveis devem ser levadas em consideração. Dentro deste contexto, é dado maior enfoque às características dos processos de UF, NF e OR, pois tais processos foram os estudados durante esta pesquisa.

Nos processos que envolvem membranas de ultrafiltração, existe um parâmetro que indica, aproximadamente, qual o tamanho de molécula a ser retido. Ele é denominado massa molar de corte (MMC), 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 ultrafiltração, 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. FERREIRA (2000) pesquisou em seu trabalho a influência da MMC na variação do fluxo permeado em membranas de ultrafiltração ao comparar duas membranas de iguais características, mas com diferentes MMC. O autor verificou maior fluxo permeado para a membrana de menor MMC, salientando a importância da distribuição de tamanho dos poros de uma membrana. FERREIRA (2000) comenta em seu trabalho que a distribuição de tamanho dos poros se torna importante à medida que o tamanho dos poros de uma membrana se aproxima do

tamanho do soluto, devido à possível deformação das moléculas, que podem causar entupimento e conseqüentemente valores de fluxos menores do que os esperados.

GARDIOL (2000) também pesquisou os processos de ultrafiltração e observou que com o aumento da pressão, a retenção da membrana diminui. Além disso, também constatou que a vazão de alimentação é um parâmetro importante no monitoramento das operações de ultrafiltração, pois pode influenciar na retenção das membranas, porém é dependente das características de cada uma delas.

Nas operações com osmose reversa, BAKER *et al.* (1991), MULDER (1996) e PERRY (1999) explicam que o aumento de pressão melhora a qualidade do produto, porque incrementa a passagem de solvente e não a difusão de soluto. Já com o aumento de temperatura ocorre o contrário, pois aumenta a pressão osmótica e diminui a viscosidade do líquido, reduzindo o fluxo de solvente e, conseqüentemente, diminuindo a qualidade do permeado. Estes efeitos são similares para as membranas de nanofiltração, uma vez que a diferença entre elas não é precisa, apesar de as membranas de nanofiltração apresentarem poros e ficarem entre as de ultrafiltração e as de osmose reversa.

A aplicação de um pré – tratamento às membranas também é uma precaução importante, pois uma unidade sem este cuidado pode prejudicar a produção. De acordo com PERRY (1999) e BYRNE (1995), se metais de transição, tais como o ferro, o manganês, o cobre ou outros, estão presentes na alimentação, mesmo em pequenas quantidades, podem catalisar a degradação das membranas pela ação de algum agente oxidante. Um exemplo é a presença de ferro na alimentação, que catalisa a degradação das membranas de poliamida pela ação do gás cloro. Além disso, se óxidos de ferro precipitam sobre a membrana, o procedimento de limpeza requerido é dispendioso. BAKER *et al.* (1991) comentam que a desinfecção com cloro, normalmente, é utilizada para eliminação de microorganismos, porém quando membranas sensíveis ao cloro são usadas, uma descloração da solução de alimentação é requisitada como pré – tratamento, o que é um fator limitante para o emprego de tais membranas. Ácidos húmicos e outros materiais coloidais também são contaminantes, mas podem ser tratados por floculação convencional ou filtração.

O *fouling* e a polarização por concentração são fenômenos que devem ser controlados e minimizados durante os processos com membranas, pois diminuem o fluxo de permeado, com o tempo, e podem afetar a qualidade do produto. O *fouling*, como relatado por BAKER *et al.* (1991) e PERRY (1999), pode ser irreversível, ocasionado pela interação de componentes na alimentação e membrana. O fluxo não pode ser recuperado apenas pela manipulação das condições de operação, entretanto uma limpeza química pode alcançar recuperação total ou parcial. Contudo, algumas formas de *fouling* são permanentes, como aquelas que modificam a estrutura da membrana. Segundo HABERT *et al.* (1997) e MULDER (1996), alguns exemplos de *fouling* são o bloqueio de poros, a formação de uma camada gel na superfície da membrana, a adsorção de

moléculas e a precipitação de substâncias. Quando a queda do fluxo de permeado é de forma contínua e crescente, há indícios da existência de *fouling*.

Ainda de acordo com HABERT *et al.* (1997) e MULDER (1996), a polarização por concentração é definida como sendo uma retrodifusão dos componentes retidos pela membrana em direção ao seio da solução de alimentação estabelecendo-se, rapidamente, um perfil de concentração destes compostos na região próxima à interface membrana / solução, devido ao aumento de concentração do soluto retido na superfície da membrana. PERRY (1999) caracteriza o fenômeno como uma limitação reversível, porque pode ser controlada pelo monitoramento das condições operacionais. MULDER (1996) e PERRY (1999) indicam que o tipo de módulo escolhido e o uso de promotores de turbulência são fatores que contribuem para um menor efeito de polarização. HABERT *et al.* 1997 e PERRY (1999) explicam que a polarização por concentração depende, basicamente, do fluxo permeado através da membrana e da velocidade tangencial da alimentação. É causada pelo fluxo, quando este é muito alto, pois aumenta a concentração, na superfície da membrana, das substâncias rejeitadas, e pela velocidade tangencial, quando a mesma é bastante baixa, porque aumenta a espessura da camada limite elevando a concentração do rejeito sobre a membrana a níveis indesejados.

2.3.4 Modos de operação

Os experimentos com membranas podem ser realizados em diferentes modos de operação. Entre eles estão a recirculação total, diafiltração, batelada com refluxo total do concentrado, alimentação e purga, estágios simples ou múltiplos estágios, etc.. Na recirculação total, como o próprio nome já diz, o concentrado e permeado são devolvidos ao tanque de alimentação. É uma operação indicada para a caracterização das membranas, além de possibilitar informações superficiais sobre seletividade, interação ou afinidade das membranas com os constituintes do efluente em questão. A diafiltração é uma operação na qual solvente é adicionado ao tanque de alimentação na mesma taxa de retirada do permeado, enquanto o retido, ou concentrado, apresenta recirculação total. É adequado para a lavagem e purificação de soluto retido. Quando o objetivo é economizar energia, o modo alimentação e purga deve ser utilizado, pois a recirculação do retido em um ponto anterior à bomba faz com que a mesma necessite menos potência para exercer sua função. Como o permeado é retirado do sistema, é preciso que, em intervalos de tempo, uma sangria de concentrado seja realizada, para que a viscosidade na entrada da membrana não aumente de forma a influenciar no fluxo de permeado, provocando o seu decréscimo. Nas operações com estágio simples o fluido passa apenas uma vez pela membrana, sem ciclo do retido, o que resulta em baixa recuperação da solução, por isso, quando este critério é requerido, a área da membrana deve ser elevada. Já em múltiplos estágios, a área de membrana é pequena e, geralmente, são usados de 3 a 10 estágios. Para a finalidade de concentrar partículas, o modo de operação em

batelada com refluxo total do concentrado pode ser empregado, por isso, também é chamado, neste trabalho, de experimento de concentração.

Na execução das operações, o escoamento da corrente de alimentação pode ser configurado de maneira transversal ou tangencial à membrana, podendo ocorrer a formação de uma torta e/ou de polarização por concentração. Na configuração transversal, prevalece a formação de uma torta, pelo acúmulo de substâncias que não passam pela membrana, e o processo é em batelada. Já na configuração tangencial, ocorre, predominantemente, a formação de polarização por concentração, a operação pode ser realizada continuamente e o decaimento do fluxo de permeado pode ser mais suave, o qual, em qualquer situação, depende da membrana utilizada, da aplicação escolhida e das condições de operação. Na realização deste trabalho foi utilizada a configuração tangencial para o escoamento da corrente de alimentação para que a produção de permeado fosse contínua.

2.4 FLOTAÇÃO

O processo de flotação é crescentemente utilizado como uma operação de separação sólido – líquido. Consiste na separação, individual ou coletiva, de substâncias, de diferentes origens, por meio da injeção de gás em pequenas bolhas que atravessam o seio de um líquido. As bolhas carregam os sólidos para a superfície da solução e a seletividade das partículas que flutam é determinada pelas características de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade das mesmas. Os sólidos presos às bolhas de gás formam agregados de baixa densidade e por isso flutam, mas o contato permanente entre a partícula e a bolha de gás é o ponto principal da teoria de flotação. Os sólidos flotados, unidos às bolhas de gás, se agregam na superfície do líquido e formam uma camada de espuma, que pode ser removida mecanicamente (GAUDIN, 1957; LYNCH *et al.*, 1981; SCHULSE, 1984; SUTULOV, 1963).

Existem processos de flotação que não utilizam uma fase gasosa, como é o caso da flotação oleosa, em que o óleo faz a função das bolhas de ar. Na flotação por filme, as partículas sólidas hidrofóbicas flutam diretamente na superfície do líquido, não existindo a formação de espuma. Outros tipos de flotação são: flotação de precipitados iônicos, flotação a vácuo, etc. (GAUDIN, 1957; SCHULSE, 1984; SUTULOV, 1963).

A eficiência da flotação pode ser atingida ou aumentada pela adição de químicos à solução de alimentação. O uso de coletores auxilia no mecanismo de adesão partícula/bolha, pois são compostos bipolares, conseqüentemente, podem melhorar a hidrofobicidade das partículas. A adsorção dos coletores sobre os sólidos pode ser facilitada pela aplicação dos modificadores, ou ativadores, que diminuem o potencial elétrico das partículas ou invertem seu sentido. Outros

auxiliares também são utilizados, como espumantes, corretores de pH, inibidores, coagulantes e floculantes (LYNCH *et al.*, 1981; SCHULSE, 1984; SUTULOV, 1963).

A flotação por ar dissolvido (FAD) ocorre pela retirada de sólidos, de uma solução aquosa, por bolhas de ar, que se direcionam para a superfície do líquido carregando as partículas. O sistema compreende, basicamente, um saturador, que utiliza pressões de 3 a 6 atmosferas, uma válvula do tipo venturi ou agulha e uma célula de flotação. A operação ocorre pela constrição do fluxo de fluido, proveniente do tanque de saturação, através da válvula, que provoca a formação das bolhas de ar, resultantes da cavitação do líquido induzida pela redução de pressão. O ar rompe a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação e forma microbolhas de aproximadamente 50 a 100 μm .

Existem soluções em que o material suspenso presente não flota sem a adição de auxiliares, como floculantes e coagulantes. Nestes casos, a realização de testes de jarros é bastante útil, para que um ponto ótimo entre quantidade de substância adicionada e formação de floco possa ser alcançado. Nas unidades de flotação, a etapa de floculação pode ser realizada juntamente com a saturação do ar, como no caso de sistemas com compressão total de efluente. Na mesma linha são colocados o gás e o floculante, os quais são direcionados para o tanque de saturação e, em seguida, para a célula de flotação. O inconveniente é que os flocos podem ser destruídos na etapa de bombeio ao saturador, dentro do saturador e na etapa de despressurização, porém tem a vantagem de utilizar menores pressões, mas se torna caro quando o volume a ser tratado é muito grande. Outro método empregado na dissolução do ar é a compressão parcial do fluido a tratar. Ao efluente é adicionado floculante e uma parte desta mistura é enviada à câmara de floculação. À outra fração adiciona-se gás, num saturador e, posteriormente, à célula de flotação. Quando a floculação é requerida anteriormente ao processo, o modo de compressão de reciclo é o mais indicado, pois o efluente passa pela adição de floculante, câmara de floculação, célula de flotação e o fluido clarificado é recirculado ao saturador, voltando para a célula de flotação (KUAJARA, 1983; SILVA, 1994).

A performance da flotação por gás dissolvido (FGD) em termos da qualidade do efluente, é caracterizada pela fração massa de ar / massa de sólido (A/S) e definida, segundo ECKENFELDER (1989) *apud* PINHO *et al.* (2000), como:

$$\frac{A}{S} = \frac{saR}{SaQ} \left(\frac{fP}{Pa} - 1 \right)$$

Onde: sa – solubilidade mássica do gás em água pura à pressão atmosférica

P – pressão absoluta

Pa – pressão atmosférica

Sa – concentração total dos sólidos suspensos do efluente na entrada do sistema

f – fator de correção de solubilidade ($f < 1$), já que a solubilidade no efluente pode ser menor do que em água

A razão R/Q representa a porção de reciclo pressurizado e é igual ao volume de fluido libertado do saturador dividido pelo volume de efluente que enche a coluna de flotação. Se uma quantidade de gás insuficiente é aplicada, apenas uma flotação parcial será alcançada, o que poderá causar baixas remoções, quando comparadas com uma flotação mais eficiente (PINHO *et al.*, 2000).

A utilização da FAD apresenta algumas vantagens em relação aos outros processos de separação sólido – líquido mais comumente empregados como a coagulação, sedimentação, decantação ou filtração. Entre elas estão a alta eficiência na remoção de sólidos, maior concentração de sólidos no produto separado, menor área requerida para a instalação dos equipamentos devido à rápida cinética de tratamento que acarreta baixo tempo de residência, menor sensibilidade a variações de temperatura e de concentrações de sólidos, melhor qualidade de água, rápido *start-up*, etc.. A desvantagem da FAD está no gasto de energia, inexistente nas plantas de coagulação – sedimentação – filtração, que acarreta alto custo de operação. Por este motivo, os custos de operação da FAD são maiores do que para os processos convencionais, mas isto, geralmente, depende da carga hidráulica a tratar (FÉRIS, 2001; KUAJARA, 1983; RUBIO, 1998; SILVA, 1994; ZABEL, 1992). Cinquenta por cento do total dos custos de energia gastos com a FAD estão incluídos na saturação do fluido com ar para a formação das bolhas. Contudo, FÉRIS e RUBIO (1999) pesquisaram o desenvolvimento da FAD a baixas pressões, pelo decréscimo da tensão superficial entre ar e água. Para tal, utilizaram surfactantes e coletores no tanque de saturação, o qual foi capaz de operar a cerca de 2 atmosferas, com alta eficiência, sem considerar que os custos que envolvem os surfactantes foram baixos.

O processo de flotação pode ser amplamente empregado em vários setores da indústria. Segundo FÉRIS (2001), RUBIO (1998) e SUTULOV (1963), a FAD é um processo adequado para a clarificação de efluentes, separação de sólidos ultrafinos e coloidais, redução de DBO, DQO e espessamento de lodos. Na literatura, existem vários trabalhos que aplicam os processos com flotação. Entre eles, estão a pesquisa de RODRIGUES (1999) que usou a FAD em escala laboratorial como ensaios preliminares para utilização posterior da FGD em planta piloto para a separação/remoção de petróleo emulsificado em água, como alternativa ao método de separação gravitacional. Os melhores resultados da FAD trouxeram uma eficiência de separação de aproximadamente 94,5%. A eficiência de remoção de óleo, dos experimentos com FGD dentro das condições estudadas, atingiu 90%, contra 50% obtido pelo método gravimétrico. A separação de óleos emulsificados em água por flotação também foi pesquisada por MUÑOZ (1998), que aplicou as flotações por ar dissolvido, por ar induzido, a jato convencional e a jato modificada, utilizando coagulantes, floculantes e sólidos sorventes (transportadores) do óleo, atingindo remoções de 80% a 97%.

Em outro trabalho, MUNÕZ (1993) estudou detalhadamente a utilização de uma coluna de flotação modificada na concentração de sulfetos metálicos de cobre e molibidênio. Foram empregadas amostras representativas de minério de 5 jazidas e os dados alcançados indicaram que a coluna, em questão, apresenta características especiais para o enriquecimento, com alta seletividade para a concentração de sulfetos de cobre em todas as amostras testadas. POUET e GRASMICK (1994) combinaram a flotação com os processos de separação por membranas. Eles estudaram a minimização de *fouling* na microfiltração pelo uso de um pré – tratamento com flotação e eletrocoagulação, alcançando um aumento do fluxo permeado de $0,02 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para $0,35 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

2.5 OS TRATAMENTOS TRADICIONAIS, COM MEMBRANAS E HÍBRIDOS

Na maioria das indústrias de celulose e papel, o principal tratamento utilizado nos efluentes gerados é uma clarificação primária, como sedimentação ou flotação, e em alguns casos, seguida de tratamento secundário, sendo o biológico mais comumente usado. Raras são as empresas que empregam tratamento terciário (THOMPSON *et al.*, 2001). SARAIVA (1998-1999) relata que um pré – tratamento por gradeamento, anterior ao primário, também é aplicado no tratamento de efluentes das empresas de fabricação da celulose, com o intuito de remover sólidos grosseiros e areia, para que o desgaste prematuro dos equipamentos possa ser evitado.

Ainda segundo THOMPSON *et al.* (2001), os tratamentos secundários utilizados na indústria de polpa e papel são os aeróbios, anaeróbios ou outros mais alternativos como a pré-ozonização, a qual pode prevenir falhas ocorrentes nos processos com lodo ativado, porque estes produzem sedimentos com propriedades muito variáveis, limitando a remoção de substâncias tóxicas biodegradáveis. A respeito dos terciários, vários são os tratamentos usados, tais como os processos com membranas; os processos físico - químicos, como ozonização e adsorção, muitas vezes em combinação com a coagulação para remoção de materiais tóxicos e redução de parâmetros tais como cor e DQO; a flotação por ar dissolvido para remoção de óleos; entre outros.

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.

Dentro deste contexto, pode-se citar o trabalho de STEPHENSON e DUFF (1996), que pesquisaram a aplicação dos processos de coagulação e precipitação no efluente combinado do

branqueamento quimtermomecânico / termomecânico. Os autores verificaram que os sais de ferro e de alumínio foram capazes de remover cerca de 88% do carbono total e de 90-98% da cor e da turbidez. O efeito do pH foi extremamente importante na redução destes parâmetros, apresentando uma faixa ótima diferente para cada coagulante testado.

SINGH, MATSUURA e RAMAMURTHY (1999) aplicaram a ultrafiltração no efluente procedente da planta de papel tingido. Com sua pesquisa conseguiram recuperar quase 100% de compostos químicos valiosos para o processo, como o SBR (*styrene butadiene rubber*) e a argila, além de obterem um permeado claro e apto para reutilização.

Na literatura, são vários os trabalhos que aplicam a combinação de processos que envolvem flotação, membranas, tratamentos anaeróbios e até estudos que averiguam qual os parâmetros mais econômicos e eficientes das operações. Entre eles estão a integração da flotação com a ultrafiltração (UF), pesquisada por PINHO *et al.* (2000), para a remoção de alguns parâmetros como condutividade, sólidos suspensos, cor e outros do efluente do estágio da primeira extração alcalina do branqueamento. Os autores utilizaram ar e CO₂, separadamente, para a saturação e descobriram que a flotação por gás dissolvido melhorou o processo de ultrafiltração. O efluente passou, primeiramente, pela flotação, com ar dissolvido ou com CO₂, após por uma microfiltração (MF), por filtro de cartucho, e, em seguida, pela membrana de ultrafiltração. Quase todos os parâmetros apresentaram remoção similar para ambas as seqüências FAD/MF/UF e flotação com CO₂ dissolvido/MF/UF. Além disso, os processos de flotação trouxeram uma melhora relativa, quando comparados apenas com os processos de MF/UF, principalmente em relação a remoções de condutividade e de carbono orgânico total.

LAGE (1998) também estudou o efluente do branqueamento retirado do estágio de extração alcalina e utilizou uma combinação dos processos de separação com membranas e processos biológicos, além de pesquisar a oxidação química via reagente de Fenton. A autora constatou que o efluente do branqueamento pode ser tratado pela separação com membranas, para exclusão dos compostos recalcitrantes e cromóforos, sendo o concentrado tratado por oxidação de Fenton e, em seguida, enviado ao processo biológico juntamente com a corrente permeada. Embora seu trabalho sobre a oxidação química no efluente tenha sido de caráter preliminar, LAGE (1998) alcançou bons resultados em relação às remoções de cor e de carbono orgânico total, sendo, respectivamente, de 70% e 73%, sem qualquer otimização das condições operacionais. Em adição, verificou que houve um aumento da biodegradabilidade do efluente.

Além disso, LAGE (1998) constatou que a massa molar aparente dos aglomerados de cloroligninas não é o único fator responsável pela resistência à degradação do efluente alcalino do branqueamento, pois mesmo após a retirada destes compostos pela separação por membranas não se obteve um nível de remoção de DQO superior a 70%. Porém, o acoplamento dos processos

membranas/biológicos atingiu remoção conjunta de cor e DQO acima de 90%, com valores próximos de 100 ppm para a análise de DQO e permeado levemente amarelado.

LAGE (1998) comenta que a oxidação de Fenton não acarreta a formação de sub – produtos, por isso, quando comparada com uma possível incineração do efluente com formação de dioxinas e furanos, é mais adequada em termos ambientais. Portanto, a junção dos processos de oxidação química aos de membranas / biológicos é uma alternativa ao desenvolvimento de uma tecnologia limpa.

Outro trabalho que utilizou processos híbridos para o tratamento de efluentes da planta de branqueamento foi o desenvolvido por EKENGREN *et al.* (1991). A proposta foi realizar a otimização da água tratada em relação à diminuição de organoclorados, estabilidade, toxicidade e compostos bioacumuláveis. A ultrafiltração foi combinada com membranas de osmose reversa ou técnicas de sorção. Os experimentos com ultrafiltração mostraram que aproximadamente 50% dos efluentes totais do branqueamento puderam ser tratados e as eficiências de remoção para AOX (compostos orgânicos-halogenados) e DQO ficaram entre 60-70% e 50-70% respectivamente. A ultrafiltração resultou num decréscimo em toxicidade de 2 a 5 vezes, pelo método Microtox descrito por BULICH (1982) *apud* EKENGREN *et al.* (1991). Os outros parâmetros de toxicidade obtidos com embriões/larvas de peixe zebra mostraram um decréscimo de toxicidade de 50%. Nos ensaios de ultrafiltração combinados com técnicas de sorção a remoção de carbono orgânico total (COT), DQO e AOX do efluente da planta de branqueamento foi levemente aumentada pela adição do processo de sorção, obtendo valores em torno de 68%, 72% e 86%, respectivamente. Para os compostos clorofenólicos analisados o melhoramento foi igualmente maior. A tecnologia de sorção em combinação com a ultrafiltração removeu 93% de tetracloroguaiacol e mais do que 99% de 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 4,5-dicloroguaiacol e 3,4,5-triclorocatecol. Foi encontrado um decréscimo em toxicidade de 50-80% e uma alta remoção de substâncias com potencial de bioacumulação (≈90%). A combinação de ultrafiltração com o tratamento por osmose reversa trouxe alta remoção de DQO, AOX e íons cloro (98,8-99,9%).

ROSA e PINHO (1995) pesquisaram o uso de ultrafiltração e nanofiltração (NF) no efluente do branqueamento do estágio de extração alcalina para a remoção de compostos organoclorados e cor em duas seqüências de branqueamento, uma que utilizava cloro e dióxido de cloro e outra que excluía o uso de cloro. A constatação dos autores foi que a substituição de cloro por dióxido de cloro na seqüência trouxe uma redução de 82% dos compostos organoclorados (TOX), ou também denominados de orgânicos-halogenados (AOX), e 72% de cor, entretanto, para que baixos níveis de TOX fossem atingidos foi necessário o uso de nanofiltração em ambos os efluentes. Além disso, alcançaram um máximo de 72% de redução de TOX e 92% de cor com a ultrafiltração e remoção total de cor com a nanofiltração, que atingiu mais do que 90% de remoção de TOX.

A aplicação dos processos com membranas também foi pesquisada por KOYUNCU *et al.* (1999), que utilizaram uma combinação de ultrafiltração com osmose reversa (OR) para tratar o efluente da indústria de polpa e papel proveniente do tratamento biológico. Os autores chegaram, após a UF, a reduções de DQO, cor e condutividade de 83-90%, 80-90% e 10-20%, respectivamente. Com a combinação de UF+OR, eles alcançaram remoções de 85-98%, 90-95% e 80-95%, respectivamente, para as mesmas análises.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo compreende a descrição dos materiais, equipamentos, métodos analíticos e experimentais utilizados para a realização desta pesquisa. São detalhados os sistemas de flotação e de membranas, bem como os testes preliminares necessários para cada teste, além da caracterização do efluente alcalino do branqueamento.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Membranas

A Tabela 3-1 apresenta as membranas utilizadas durante os experimentos, juntamente com suas respectivas características. Cada uma delas recebeu uma sigla para facilitar a citação no decorrer do trabalho.

Tabela 3-1 – Características das membranas utilizadas nos experimentos testados

Membrana Sigla	MMC (Da)	Material	Área (cm ²)	Módulo	Faixa de pH	Temp Máx.	Fabricante
UF30	30.000	polietersulfona	59,89	plano	1 a 14	NI	Ultrassep, Osmonics ^a
UF10	10.000	polietersulfona	59,89	plano	1 a 14	NI	Ultrassep, Osmonics ^a
UF5	5.000	polietersulfona código: KPN: 0700101 S2-HFK-328- VYV SS083547-6001	2800	espiral	2,5 a 10,5	54 ^o C	Koch Membrane System Inc. ^c
UF512	5.000-12.000	código: JY01	59,89	plano			Osmonics Inc.
NF	350 – 450 aniônica	código: BQ01	59,89	plano	2 a 11	60 ^o C	Osmonics Inc. ^b
ORP	carregada negativamente	poliamida, suporte de polissulfona	59,89	plano	4 a 11	45 ^o C	Trisep ^d
ORE	carregada negativamente	poliamida, suporte de polissulfona código: BW30-2514	7000	espiral	2 a 11	45 ^o C	Filmtec ^d

Fonte: ^aOSMONICS (2000), ^bOSMONICS (2001), ^cFERREIRA (2000), ^dSILVA (2001)

Legenda: NI – Não Indicado

3.1.2 Soluções e reagentes

Os reagentes utilizados nas determinações analíticas são apresentados na literatura que descreve os métodos aplicados na avaliação das amostras, sendo a metodologia indicada na seção 0. Quanto às soluções utilizadas nos experimentos, segue abaixo uma listagem:

- limpeza das membranas:
 - água destilada
 - solução de NaOH, marca Synth, pureza de 97%, concentração ajustada pelo pH \cong 11
 - detergente comercial *Ultraclean 2*, da empresa WGM Equipamentos
- sanitização da membrana de UF5:

- solução comercial de NaClO, 10 a 12%, da empresa LABORPEQ
- solução de NaOH, para correção de pH
- teste de NF ácido e neutro:
 - solução de H₂SO₄, marca Nuclear, pureza 95-98%, concentração ajustada pelo pH \cong 4
- flotação:
 - floculante: polímero aniônico em pó, marca Mafloc 2880A, fornecido pela Master Química e preparado a partir das instruções do fabricante
 - coagulante: sulfato de alumínio misto comercial

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Sistema de flotação

Esta unidade está localizada no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS e é composta por um tanque de saturação, com volume de 2,2 L, que utiliza como difusor (borbulhador) uma placa porosa. A célula de flotação é construída de acrílico, com volume de 1 L para o efluente e 500 mL para a adição de fluido saturado. Além disso, conta com um manômetro e válvulas de alívio e de agulha, sendo que esta última possui a função de provocar a constrição do fluxo com ar dissolvido. O esquema do equipamento de flotação está representado na Figura 3-1.

3.2.2 Sistema de membranas

Os experimentos de UF com as membranas UF30 e UF10 foram realizados em unidade de bancada construída com válvulas e acessórios em aço inox, mangueiras de plástico resistentes à pressão, com diâmetro de 1/2", e módulo de membrana plana. A bomba utilizada é

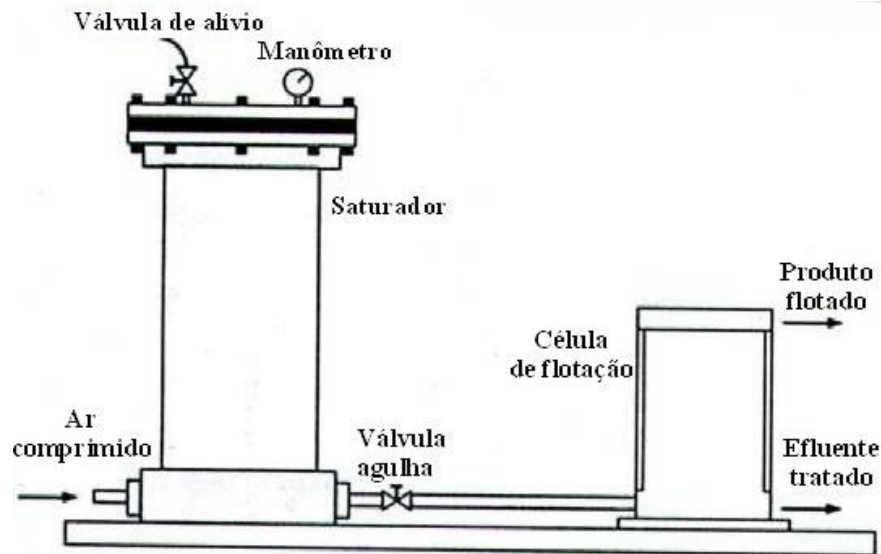


Figura 3-1 - Unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizada nos experimentos testados

de diafragma, com vazão ajustável entre 0 e 53 Lpm, deslocamento/golpe de 0,11 L e pressões de 0 a 7 bar. O sistema de bombeamento é acompanhado por um kit FLR (filtro, lubrificador e regulador de ar). O pré-filtro de cartucho, de acetato de celulose, retém partículas de até 5 μm e está contido em uma carcaça de aço inox, marca CUNO, que suporta pressões de até 21 bar. A unidade ainda comporta um termopar do tipo J, com indicador digital e precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$, e manômetros tipo Bourdon, na faixa de 0 a 7 bar com internos de aço inox, que foram instalados a montante e a jusante do módulo de membrana para medição da perda de carga. As válvulas do pré-filtro, do *bypass* e de alimentação são do tipo esfera e a de contrapressão, situada na saída de concentrado, é do tipo agulha. A diferença de pressão aplicada sobre a membrana é a média aritmética entre a pressão manométrica de entrada (P_e) e a pressão manométrica de saída (P_s) do concentrado, pois:

$$P_{\text{membrana}} = P_{\text{concentrad}} - P_{\text{permeado}}$$

$$\text{Onde } P_{\text{concentrad}} = \frac{(P_e + P_{\text{atm}}) + (P_s + P_{\text{atm}})}{2} \text{ e } P_{\text{permeado}} = P_{\text{atm}}, \text{ então:}$$

$$P_{\text{membrana}} = \frac{P_e + P_s}{2}$$

O módulo de membrana plana é construído de aço inox e permite a instalação de membranas com área útil de 59,89 cm². Do mesmo material são formados os tanques de alimentação, um com capacidade de 12 L e o outro de aproximadamente 60 L. O primeiro possui uma serpentina de aquecimento ligada a um banho termostático, marca Lauda, o qual possui controle analógico de temperatura. O segundo possui sistema próprio de aquecimento para controle termostático e de agitação. A escolha de um tanque ou outro foi feita de acordo com a quantidade de efluente a ser tratada. O volume morto da unidade é de aproximadamente 2 L quando o tanque de 12 L é utilizado e cerca de 4 L quando o tanque de 60 L é usado. Esta diferença se deve ao fato de que o tanque de 60 L é mais afastado da unidade do que o de 12L. O volume morto é a quantidade de efluente utilizada para ambientar o sistema.

Na realização dos experimentos com as membranas UF512, UF5, NF, ORP e ORE, a unidade de bancada utilizada foi a mesma descrita acima, porém com algumas modificações. A bomba empregada é de engrenagem, com cabeçote de bronze, e alcança pressões de até 17 bar. Houve a adição de um sistema de recirculação de efluente, com válvula, em aço inox, do tipo agulha. O elemento filtrante do pré-filtro é de polipropileno, resistente a faixas mais largas de pH do que o de acetato de celulose, e retenção de partículas de até 1 µm. Este elemento filtrante foi utilizado nos ensaios com as membranas UF5, ORP e ORE. A carcaça que contém o módulo da membrana UF5 em espiral é de aço inox 316 e possui diâmetro nominal de 0,3 m² e o de ORE possui carcaça de fibra de vidro, com 2,4” de diâmetro. O termopar utilizado foi do tipo J, de haste flexível, com indicador digital e precisão de ±0,1°C. Devido ao uso de maiores pressões para estas membranas, os manômetros usados apresentam escala de 0 a 14 bar. Um esquema simplificado da unidade é apresentado na Figura 3-2.

Durante a pesquisa, além dos testes com membranas individuais, também foram realizados ensaios que empregaram o uso de duas membranas em série, com processo em batelada para cada membrana. Nestes casos, o sistema utilizado foi o mesmo dos experimentos com OR, apenas realizando-se a troca de módulos quando necessário. Todos os módulos baseiam-se no princípio da filtração tangencial.

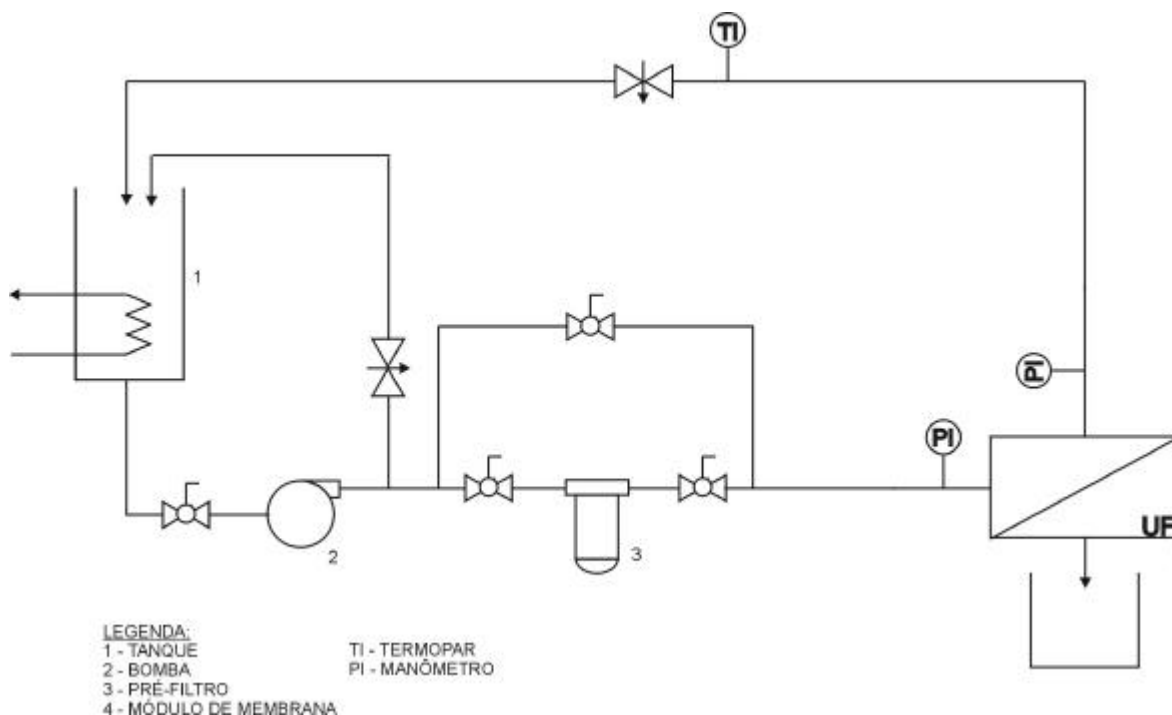


Figura 3-2 - Esquema geral da unidade de membranas utilizada na realização dos experimentos

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Tendo em vista a preocupação das empresas em minimizar o impacto ambiental, escolheu-se por tratar o efluente do processo de branqueamento da polpa, livre de cloro elementar denominado ECF, o qual é proveniente do primeiro estágio de extração alcalina. Este efluente, fornecido pela Klabin Riocell S. A., foi coletado na temperatura do processo ($T \cong 60^{\circ}\text{C}$), sendo resfriado ao ar livre e posteriormente armazenado em refrigerador ($T \cong 3^{\circ}\text{C}$) para conservação. O período de validade do efluente foi estabelecido igual a uma semana, pois durante este intervalo as principais características são mantidas e, desta forma, os resultados de caracterização são confiáveis.

As análises executadas para a caracterização do efluente foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, sólidos totais (ST), teor de alumínio, demanda química de oxigênio (DQO), teor de fibras, compostos orgânicos halogenados (AOX), ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês. Conforme o desenvolvimento do trabalho, a necessidade das análises foi sendo avaliada. A Tabela 3-2 apresenta as características das amostras de efluente utilizadas como alimentação em cada experimento, além de indicar as combinações dos processos com membranas. As amostras de alimentação foram denominada ECF1, ECF2 e assim por diante. Cada uma delas representa um lote diferente de efluente alcalino produzido pela empresa Klabin Riocell S. A.. Cada lote foi composto pelo volume aproximado de 100 L e foram

Tabela 3-2 – Características das amostras de efluente utilizadas como alimentação nos experimentos testados

	FAD	UF30	UF10	UF512	NF alcalino	NF ácido	NF neutro	ORP	UF5 + ORP	ORE + ORE	ORE + ORP						
Amostras:	ECF1	ECF2	ECF3	ECF4	ECF5	ECF6	ECF7	ECF8	ECF9	ECF10	ECF11	ECF12	ECF13	ECF14	ECF15	ECF16	ECF16
Análises:																	
Sólidos Totais (ppm)	8375	6800	6725	7101	7030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutividade (ms/cm)	8,44	8,06	7,78	8,85	8,48	9,27	-	-	-	-	-	-	12,10	7,60	-	8,62	-
Turbidez (NTU)	127,0	25,40	22,10	30,30	14,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cloretos (ppm)		-	-	1136	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fibras (ppm)	322																
Al (ppm)	0,04																
pH	9,45	9,27	9,34	10,09	8,80	8,84	-	-	4,09	4,00	6,98	11,20	9,48	-	9,97	-	-
DQO (ppm)		-	-	1214	-	1300	1276	1138	1111	1307	1599	1560	1223	1257	1530		
Na (ppm)		-	-	2002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2990	-	-
Mg (ppm)		-	-	94,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca (ppm)		-	-	28,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AOX (ppm)		-	-	14,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe (ppm)		-	-	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K (ppm)		-	-	6,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn (ppm)		-	-	0,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda:

NF alcalino: membrana de nanofiltração, experimento realizado em pH alcalino

NF ácido: membrana de nanofiltração, experimento realizado em pH ácido

NF neutro: membrana de nanofiltração, experimento realizado em pH neutro

coletados em dias e horas diferentes, por isso apresentaram características semelhantes, mas não idênticas, como consequência das variações advindas do processo de branqueamento.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para caracterizar tanto o efluente a ser tratado quanto o permeado obtido diversos métodos analíticos foram utilizados, os quais são apresentados a seguir.

3.4.1 Determinação de sólidos totais

O valor de ST é o parâmetro adotado para a verificação da concentração total de matéria seca não volátil do efluente. Amostras com altos valores de ST podem indicar efluentes altamente mineralizados, os quais são inadequados em muitas aplicações industriais por causarem incrustações nos equipamentos.

Esta análise foi feita através de técnica gravimétrica. Dois foram os métodos utilizados para a determinação de sólidos totais: a descrita no *Standard Methods 19th 2540-B* (APHA, 1995) e a do Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA, 1981), Portaria 001/81. A precisão dos métodos é de $\pm 5\%$.

3.4.2 Determinação de condutividade elétrica

A presença de substâncias com carga nas amostras líquidas é detectada pela medida de condutividade. Soluções que apresentam grande quantidade de compostos inorgânicos conduzem eletricidade, enquanto que substâncias orgânicas não dissociadas conduzem pobremente a corrente elétrica. Sendo assim, a análise de condutividade auxiliou na avaliação da retenção de sais dos processos estudados.

Dois foram os equipamentos utilizados para esta análise: condutivímetro Digimed DM-31, localizado na UFRGS, e condutivímetro Inol AB, da empresa Klabin Riocell S. A.. A metodologia é a apresentada no manual do equipamento ou segundo *Standard Methods 19th 2510B* (APHA, 1995) e a incerteza é de $\pm 3,16\%$, de acordo com a indicação do fabricante, para o primeiro condutivímetro citado e 1% para o segundo.

3.4.3 Determinação de pH

Este parâmetro é importante como medida de precaução em relação à faixa de pH permitida pelas membranas e pelos filtros de pré-tratamento. Além disso, proporcionou a observação do comportamento do efluente, em relação ao pH, após passagem pelos módulos.

As análises de pH foram realizadas por dois equipamentos: pHmetro Digimed modelo DM20, localizado na UFRGS, e pHmetro Metronal modelo E120, localizado na indústria Klabin Riocell S. A.. O primeiro apresenta eletrodo DME CV4 com ponte eletrolítica de KCl e é provido de termo compensador DMF-NI, com precisão de $\pm 1,97\%$, e o segundo apresenta incerteza de $\pm 0,1$ e confiança de 95%. A metodologia utilizada foi a indicada no manual do equipamento ou do *Standard Methods 19th 4500-H⁺-B* (APHA, 1995).

3.4.4 Determinação de turbidez

A medida de turbidez detecta a presença de material coloidal e em suspensão na amostra analisada. Foi um parâmetro medido durante os processos de separação pesquisados neste trabalho porque o controle da turbidez monitora a variação da concentração de sólidos e pode auxiliar na prevenção de entupimento dos equipamentos.

Foram utilizados três turbidímetros para esta determinação: turbidímetro nefelométrico Policontrol modelo AP-2000, localizado no Laboratório de Tecnologias Químicas (LATEQ), turbidímetro nefelométrico Hach modelo 2100N, do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), ambos na UFRGS e turbidímetro Merck (*Turbiquant*) modelo 1500T, da empresa Klabin Riocell S. A.. O método de medição é o indicado no manual dos equipamentos ou pelo *Standard Methods 19th 2130-B* (APHA, 1995). A precisão das medidas foi de aproximadamente 2%.

3.4.5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A quantidade de matéria orgânica é proporcional à de DQO encontrada numa dada amostra. A partir desta determinação é possível quantificar o oxigênio requerido pela matéria orgânica para que a mesma seja oxidada. A redução deste parâmetro foi importante porque a alta concentração de matéria orgânica pode prejudicar o funcionamento dos equipamentos e dos processos, além de provocar a mortalidade de organismos vivos importantes ao ecossistema.

Este método foi realizado segundo *Standard Methods 19th 5220-C* (APHA, 1995), na Klabin Riocell S. A.. Consiste em oxidar a matéria orgânica através de uma mistura de cromo e

ácido sulfúrico. Um excesso conhecido de dicromato de potássio é usado para que a quantidade não reduzida reaja com o titulante, sulfato ferroso amoniacal, e o ponto de viragem seja atingido, com a ajuda do indicador ferroína. A incerteza da metodologia é de $\pm 4,8\%$.

3.4.6 Determinação de cloretos

A determinação de cloretos é importante, uma vez que altas concentrações podem prejudicar as estruturas metálicas dos equipamentos e o crescimento de plantas. Além disso, a análise de cloretos também serviu para avaliação dos compostos presentes no efluente alcalino do branqueamento da polpa, já que o mesmo é extremamente complexo.

A técnica utilizada foi de titulação potenciométrica, baseada no *Standard Methods 19th 4500-Cl-D* (APHA, 1995). Consiste em aplicar um potencial elétrico sobre a amostra e titulá-la com solução de nitrato de prata. O ponto de viragem é alcançado quando a diferença de potencial atinge um pico, levemente constante, pela pequena adição de titulante. A precisão é de aproximadamente 5%.

3.4.7 Determinação de matéria orgânica halogenada (AOX)

A maior parte dos compostos organohalogenados presentes no efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose são substâncias ligadas quimicamente ao cloro. Tais compostos são responsáveis por grande parte da toxidez e mutagenicidade do efluente, além de afetarem gravemente as comunidades piscianas, invertebradas e de plantas. Em vista de tais considerações, optou-se por realizar a determinação de AOX.

Este método utiliza coluna de carbono ativado e é realizado em vários passos, sendo extremamente sensível a variações, com etapas de titulação, pirólise e adsorção. A metodologia utilizada foi a do *Standard Methods 19th 5320-B* (APHA, 1995), entretanto, a incerteza da análise não foi avaliada. Como ilustração, APHA (1998) indica que na recuperação do 2,4,6 – triclorofenol, em efluente com 1000 μg de cloreto orgânico, o erro da metodologia foi de $\pm 2\%$.

3.4.8 Determinação de ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês

A análise destes componentes foi realizada através da tecnologia que utiliza plasma. O método usado foi de Indutividade Acoplada com Plasma (ICP), descrita no *Standard Methods 19th 3120-B* (APHA, 1995). APHA (1998) apresenta que o desvio padrão desta metodologia é

11,5% para ferro, 3% para cálcio, 4% para potássio e 4% para manganês. Para o magnésio e sódio, o desvio não pôde ser avaliado.

A determinação de sódio também foi realizada pelo método Fotométrico de Emissão de Chama, do *Standard Methods 19th 3500Na-B* (APHA, 1995), ao final dos experimentos de UF5+ORP descritos na seção 3.2.2 e 3.3. A incerteza da metodologia é de ± 4 . Neste caso, a análise de sódio serviu de parâmetro na avaliação do tamanho das moléculas que passam pelas membranas de OR.

3.4.9 Determinação de cor aparente

A determinação de cor aparente foi realizada para investigação da relação entre cor aparente e pH. Esta análise foi realizada através do método Espectrofotométrico descrito no *Standard Methods 19th 2120-C* (APHA, 1995). A precisão não foi avaliada.

3.4.10 Determinação de alumínio

A realização desta análise teve como objetivo verificar a quantidade de alumínio presente no efluente que poderia estar contribuindo com o valor de ST. Além disso, de acordo com SILVA (2001) o alumínio em presença de cloro livre pode catalisar a oxidação de membranas constituídas de poliamida. Sendo assim, a preocupação com a concentração de alumínio previamente à entrada do efluente na unidade de separação por membranas é fundamental.

A determinação de alumínio foi realizada com base na metodologia *Spectroquant 1.14825.0001 Alumínio* do equipamento fornecido pela Merck KgaA. O *kit* de reagentes utilizados, materiais e espectrofotômetro modelo Nova 60 estão localizados no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) da UFRGS. A incerteza da análise é de $\pm 3\%$.

3.5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.5.1 Ensaio com flotação

O processo de flotação pesquisado neste trabalho foi a flotação por ar dissolvido. Os experimentos foram iniciados com ensaios de *Jar Test* e seguidos por ensaios com flotação. A avaliação dos flocos e a eficiência da flotação foram detectadas visualmente. Dois lotes de efluente

foram testados: lote 1, representado pela amostra de alimentação ECF1, e lote 2, pela amostra ECF2.

Os ensaios de *Jar Test* foram realizados apenas para o efluente do lote 1. O objetivo foi investigar a concentração de coagulante e floculante que pudesse auxiliar na formação dos flocos e, conseqüentemente, no processo de flotação. Estas concentrações serviriam de parâmetro razoável para outros lotes de efluente, uma vez que o enfoque principal da pesquisa do processo de FAD foi investigar a possibilidade de flotação das fibras de celulose, sem enfatizar a otimização do processo.

Os testes de jarros foram conduzidos de forma a alcançar boa formação de flocos e minimizar a quantidade de floculante e coagulante a ser adicionada ao sistema, o que se denominou de ponto ótimo. Primeiramente o floculante foi adicionado e posteriormente o coagulante. Segundo a *American Water Works Association* (A.W.W.A.) em 1964, a presença de coagulantes naturais nos efluentes pode propiciar a formação de flocos quando ativada com tratamento adequado. Neste caso, os ensaios de *Jar Test* aqui pesquisados necessitariam apenas da adição de floculante e por isso, o mesmo foi adicionado em primeiro lugar.

A velocidade de rotação dos agitadores foi de 70 rpm, na etapa lenta, e 120 rpm na etapa rápida. O floculante utilizado foi o polímero aniônico em pó Mafloc 2880 A e o coagulante foi o sulfato de alumínio. Na etapa de adição de floculante, a fase de mistura rápida durou 30 segundos e a lenta 1 minuto. Quando o coagulante foi adicionado, as fases de mistura rápida e lenta tiveram duração de 1 minuto cada uma. Tal metodologia foi empregada porque de acordo com a A.W.W.A. (1964), a *DREW* Produtos Químicos em 1979 e NETTO (1966), o processo de coagulação pode ser dividido em duas fases distintas: mistura, onde o coagulante é dissolvido e dispersado no efluente a ser tratado por meio de agitação rápida, e floculação, que inclui agitação mais moderada e por períodos mais longos, na qual as partículas aglomeram-se em flocos de tamanho suficiente para decantação. Na etapa de adição de coagulante optou-se por aumentar o tempo de mistura rápida, quando comparado com o da etapa de adição de floculante, para compensar a desintegração de flocos frágeis talvez formados pela adição de floculante anteriormente.

Nos ensaios de *Jar Test* foram realizados testes sem e com adição de coagulante. Neste último caso, apenas a concentração de 400 ppm de sulfato de alumínio foi testada, pois a formação de flocos foi logo atingida com este valor quando na presença do floculante. Outras concentrações de coagulante, 300, 500, 600 ppm e inclusive 400 ppm, foram usadas nos ensaios de flotação com efluente do lote 1 para confirmação do ponto ótimo encontrado nos testes de jarros. A concentração de 400 ppm de coagulante foi escolhida inicialmente com base nos dados alcançados no trabalho de TESSELE (1998), que atingiu boa formação de floco e remoção de cor, para o efluente total da indústria de celulose, numa faixa de concentração de floculante AH912 aniônico e coagulante sulfato de alumínio, respectivamente, de 0,5-5,0 ppm e 350-400 ppm.

Os experimentos com flotação foram executados à pressão de saturação de 3 atm. O fluido utilizado para a dissolução do ar foi o próprio efluente, previamente filtrado em papel filtro para a retirada de fibras. O tempo requerido para a saturação foi de aproximadamente 30 minutos. O volume liberado, para a flotação das fibras, ao recipiente de acrílico foi de 200 mL, os quais se misturaram ao volume de 1 L de efluente a ser flotado, o que resulta em uma fração de reciclo igual a 20%. Não houve recirculação de efluente e apenas uma flotação foi realizada para cada par de concentração de floculante e coagulante testado. Cada experimento de flotação foi executado em batelada de forma que o líquido subnadrante da célula de flotação foi sempre inteiramente recolhido para análises ao final de cada teste. A ordem de adição de floculante e coagulante foi igual a utilizada nos testes de jarros para que as condições de operação fossem mantidas.

A escolha de uma pressão de saturação igual a 3 atm e de uma fração de reciclo igual a 20% foi baseada no trabalho de FÉRIS (1998). A autora pesquisou a FAD no tratamento de efluentes sintéticos contendo íons Cu, Zn e Ni e verificou que pressões de saturação menores do que 3 atm não são suficientes na geração de microbolhas que permitem flotar totalmente os sólidos. Além disso, constatou que, para o seu sistema, frações de reciclo menores do que 20% não são suficientes para a flotação de grandes flocos, pois os mesmos tornam-se pesados, havendo sedimentação do produto floculado. O mesmo poderia ocorrer com o efluente alcalino do branqueamento, uma vez que as próprias fibras de celulose são decantáveis, podendo o valor de 20% para a fração de reciclo ser um valor razoável para provocar a flotação das fibras.

Nos ensaios de FAD com efluente proveniente do lote 2, o resultado obtido não foi o mesmo do ensaio com efluente do lote 1. Neste caso, realizou-se a variação das concentrações de floculante para a pesquisa de um novo ponto ótimo.

Em todas as situações, não foi realizada a correção de pH, pois optou-se pela mínima adição de produtos químicos, uma vez que o efluente apresenta características bastante variáveis e a mistura de substâncias químicas poderia modificar a retenção das membranas utilizadas posteriormente. As análises realizadas antes e após os experimentos de flotação foram: ST, condutividade, turbidez, pH e teor de alumínio. Estas análises foram realizadas na condição de 25 ppm de Mafloc e 400 ppm de sulfato de alumínio, que foi a condição ótima do experimento de FAD com efluente do lote 2. Quando o teste com efluente do lote 1 foi executado, o objetivo inicial foi apenas provocar a flotação das fibras, porém adiante, com a realização do ensaio com efluente do lote 2, também focalizou-se o estudo na remoção ou não de outros componentes.

As análises de ST, condutividade, pH, turbidez e concentração de alumínio foram determinadas para as amostras de efluente sem remoção de fibras, de efluente filtrado com papel de filtro rápido e de efluente após a FAD. A recuperação de fibras foi obtida pela filtração comum, de 300 mL de efluente bruto e 300 mL de efluente resultante da flotação, seguida de pesagem em

balança analítica. O cálculo da diferença entre os resultados indicou o quanto de fibras foram removidas por flotação.

3.5.2 Ensaio com membranas

Estes ensaios são constituídos por testes de compactação, permeação hidráulica e permeação do efluente, com o objetivo de preparar e caracterizar as membranas para os ensaios de UF, NF e OR. Alguns experimentos apresentaram repetição, porém para outros não se tornou necessária tal execução, devido à confirmação obtida com os anteriores. As medidas de fluxo de permeado foram realizadas através do método volumétrico direto com imprecisão de no máximo 2%. O método consiste em calcular os dados de fluxo a partir da medida do tempo que um fluido leva para encher o volume fixo de uma proveta.

Em todos os ensaios o efluente foi previamente filtrado em papel de filtro rápido, para retirada de fibras, pois o estudo sobre a flotação por ar dissolvido ainda não havia sido concluído. Com o objetivo de minimizar os efeitos de diluição, a unidade de membranas foi ambientada pelo descarte de 2 a 4 litros de efluente, o que equivale a uma vez o volume morto da unidade.

A Tabela 3-3 apresenta os parâmetros operacionais dos experimentos com membranas. Os valores de temperatura foram escolhidos de forma que se aproximassem o máximo possível da temperatura em que o efluente sai do primeiro estágio de extração alcalina do processo de branqueamento da polpa ($T \cong 60^{\circ}\text{C}$), levando-se em consideração a temperatura limite de cada membrana. As pressões de operação utilizadas nos testes de concentração do efluente foram selecionadas com base nos dados de fluxo alcançados durante os experimentos de permeação do efluente, levando-se em consideração os seguintes critérios: fluxos permeados aceitáveis; baixas pressões, a fim de minimizar os custos de energia, e facilidade de operação. Além disso, cada PSM apresenta uma faixa de pressão de trabalho, o que é fator limitante para a escolha da pressão de operação. Normalmente, a pressão de operação utilizada nos experimentos aumenta dos processos de UF para NF e de NF para OR, porém as faixas de pressão de trabalho podem se sobrepor. Os valores de pressão utilizados nos testes de compactação foram selecionados considerando-se a faixa de pressão existente para o PSM testado. Todas as amostras foram coletadas durante os testes de concentração do efluente. Somente para as membranas de UF30 e UF10 retiraram-se alíquotas durante a permeação. Nas combinações, as amostras para análise foram coletadas apenas na segunda etapa, porém uma alíquota antes e outra depois da primeira fase também foram retiradas. A seguir, são indicados os ensaios realizados com cada membrana.

Tabela 3-3 - Parâmetros de temperatura e pressão dos ensaios com membranas

Membrana Utilizada	Compactação		Permeação Hidráulica		Permeação do Efluente		Concentração do Efluente			Análises Realizadas
	Pm (bar)	Tm (°C)	Teste	Tm (°C)	Teste	Tm (°C)	Teste	Pm (bar)	Tm (°C)	
UF30	2,55	41,0	Teste1	39,0	Teste1	41,0	-	-	-	ST, condutividade Turbidez e pH
			Teste2	40,0	Teste2	40,0				
UF10	3,95	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	UF1	1,82	40,0	ST, condutividade Turbidez, pH, DQO cloretos, AOX, ferro magnésio, cálcio, sódio potássio e manganês
							UF2	1,85	41,0	
UF512	11,40	43,0	-	-	-	-	13,25	43,0	Condutividade, pH DQO	
NF	11,70	42,0	40,0	41,0	41,0	41,0	NF alcalina			DQO, pH
							NF1	7,40	42,5	
							NF2	7,90	40,7	
							NF neutra	8,00	41,5	
							NF ácida			
							NF1	7,40	44,0	
NF2	7,80	42,0								
ORP	-	-	-	-	-	-	ORP1	10,80	41,1	Condutividade, pH DQO
							ORP2	10,80	40,3	
UF5+ORP	-	-	-	-	-	-	UF5	0,87	45,5	condutividade, pH DQO e sódio
							ORP1	10,80	41,8	
							ORP2	10,90	41,2	
ORE+ORE	-	-	-	-	-	-	1ª ORE	10,90	40,3	condutividade, pH DQO
							2ª ORE	5,90	40,4	
ORE+ORP	-	-	-	-	-	-	ORE	10,90	40,4	condutividade, pH DQO
							ORP	10,80	40,4	

Legenda:

Pm – pressão média

Tm – temperatura média

Testes de compactação. São executados através da imposição da pressão até que o fluxo de água torne-se constante com o tempo. O objetivo é realizar o adensamento da microestrutura das membranas, para que durante os ensaios posteriores tal fenômeno não aconteça (ou ocorra de forma insignificante), o que poderia levar a conclusões errôneas sobre *fouling*, por exemplo. A pressão utilizada para a compactação de uma membrana deve ser maior do que aquela escolhida para realização dos testes posteriores, a fim de que o adensamento da microestrutura possa ser garantido, levando-se em consideração a faixa de pressões utilizada pelo PSM que está sendo testado. Geralmente, membranas densas não necessitam de compactação, pois o adensamento que ocorre na microestrutura é insignificante. A compactação das membranas será maior ou menor dependendo das características das mesmas e do valor de pressão utilizado.

As membranas que sofreram compactação foram: UF30, UF10, UF512 e NF. A membrana de UF5 não sofreu compactação porque já havia sido usada, anteriormente, em outro projeto. As membranas de OR, por serem densas, não necessitaram de compactação.

Testes de permeação hidráulica. Têm como enfoque principal avaliar o comportamento das membranas em relação à água com respeito aos valores de fluxo de permeado, obtidos em diferentes pressões. Ademais, serve de referência para a avaliação do estado das membranas após a passagem de efluente, ou outro fluido, pelas mesmas.

A permeação hidráulica foi realizada para as membranas UF30, UF10 e NF. Para a membrana UF512 os ensaios de permeação não foram realizados, visto que no experimento de compactação o fluxo de água permeada alcançado apresentou-se extremamente baixo à alta pressão. Para as membranas de OR e suas combinações o teste de permeação hidráulica não foi realizado, apenas algumas medidas de fluxo de água permeada foram feitas, antes e após os ensaios com efluente, para efeito de avaliação do estado das membranas.

Testes de permeação do efluente. São realizados da mesma forma que os testes de permeação hidráulica, porém o fluido é o efluente. O objetivo é analisar a influência da pressão no fluxo de permeado. Nestes ensaios, também é possível a observação da existência ou não de um fluxo limite dentro do intervalo de tempo testado. O fluxo limite é o valor de fluxo permeado que não se modifica mais com o aumento de pressão.

Os testes de permeação do efluente foram realizados para as membranas UF30, UF10 e NF. Não foram realizados para as membranas de OR e suas combinações porque, de acordo com os testes anteriores realizados com as outras membranas, observou-se que o fluxo de água permeada é suficientemente próximo ao de efluente para servir como uma aproximação razoável, levando-se em consideração que o fluxo de água é maior do que o de efluente. Além disso, o fluxo

de efluente permeado foi testado em algumas pressões, previamente aos testes de concentração, para confirmação deste fato. Portanto, escolheu-se a pressão dos ensaios de concentração em função das medidas de fluxo de água permeada.

Testes de concentração do efluente. Como comentado na seção 2.3.4, os testes de concentração são empregados para a finalidade de concentrar. Foram executados à pressão constante, em batelada, com refluxo total do concentrado e retirada de permeado.

A concentração do efluente foi realizada com todas as membranas testadas neste trabalho, exceto com a UF30. O motivo foi a baixa redução de ST e condutividade obtidas nos ensaios de permeação com a UF30. O mesmo ocorreu com a membrana UF10, entretanto, o teste de concentração foi realizado para esta membrana porque durante o teste de permeação com efluente observou-se uma pequena diferença de coloração entre as amostras de concentrado e permeado coletadas. O fluxo atingido com a UF512 foi baixo mesmo em uma pressão bastante elevada. Em função disto, realizou-se apenas uma coleta para as análises. A pressão de operação do teste de concentração foi maior do que no de compactação, devido ao fato de que o fluxo de efluente permeado alcançado foi muito menor do que o esperado.

Uma avaliação do efeito do pH na mudança de cor e de turbidez do efluente foi realizada após os ensaios com a membrana de NF em pH alcalino. Por isso, em função dos resultados, o trabalho foi conduzido de forma que os experimentos de NF apresentaram três etapas de concentração do efluente: alcalina, neutra e ácida.

Limpeza e sanitização. Após os experimentos com efluente, as membranas foram submetidas à limpeza com água quente, com temperatura aproximada de 45⁰C, e pressão de aproximadamente 1 bar. Foram realizadas 3 a 4 lavagens, cada uma com duração de 15 minutos. Quando a redução de fluxo permeado foi significativa, realizou-se uma limpeza alcalina. O procedimento consistiu da adição de solução de soda cáustica à alimentação até pH≅11. Em seguida, a mistura é recirculada na unidade durante 30 minutos, na temperatura de 40⁰C, aproximadamente, e baixa pressão. O critério de avaliação da eficiência das limpezas foi a comparação entre as medidas dos fluxos de água permeada antes e depois das lavagens.

A membrana de UF5 sofreu, antes dos testes, uma sanitização, devido a possibilidade de contaminação por microorganismos, pois já havia sido usada, anteriormente, em outro projeto a algum tempo. O procedimento consistiu da passagem pela membrana de uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO), na concentração de 50 a 100 ppm de cloro livre, pelo tempo de aproximadamente 30 minutos, com controle de pH na faixa de 10 a 10,5, e adição da solução de hipoclorito de sódio à alimentação quando necessário, para manutenção da concentração de NaClO, conforme instruções do fabricante da membrana.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com os ensaios de flotação e com membranas. Os ensaios de flotação foram comparados com a filtração em papel de filtro rápido. As conclusões basearam-se nas análises realizadas e na detecção visual dos flocos e das fibras. Os testes com membranas foram avaliados com base nas análises realizadas para cada membrana e, principalmente, quanto aos valores de fluxo de permeado e DQO. Os testes de compactação e permeação são apresentados como forma de caracterização das membranas testadas.

4.1 EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO

O ensaio de flotação foi, primeiramente, realizado com o efluente alcalino do branqueamento (amostra ECF1) sem a adição de quaisquer substâncias. Porém, o resultado atingido mostrou que não houve separação das fibras com as bolhas de ar, não ocorrendo o processo de flotação. Por este motivo, resolveu-se recorrer à adição de floculante e coagulante ao sistema, pois segundo LYNCH *et al.* (1981), SCHULSE (1984) e SUTULOV (1963) a eficiência de flotação pode ser atingida pela adição de químicos à solução de alimentação.

Portanto, partiu-se para a realização de testes de jarros, os quais auxiliaram na determinação das concentrações de floculante e coagulante mais adequadas para uso posterior na FAD. Os resultados alcançados com os testes de jarros, de FAD com efluente do lote 1 (amostra ECF1) e de FAD com efluente do lote 2 (amostra ECF2) estão representados na Tabela 4-1, Tabela 4-2 e Tabela 4-3, respectivamente. A Tabela 4-1 apresenta resultados de formação de flocos e a Tabela 4-2 e a Tabela 4-3 apresentam resultados de flotação das fibras.

Tabela 4-1 – Resultados de formação de flocos dos ensaios de *Jar Test*

Concentração de floculante (ppm)	Concentração de coagulante (ppm)	Floco
0	400	NO
0,2	0	NO
0,4	0	NO
0,6	0	NO
0,8	0	NO
1,0	0	NO
2,0	0	NO
3,0	0	NO
4,0	0	NO
5,0	0	NO
10	0	NO
10	400	Ruim
15	400	Bom
20	0	NO
30	0	NO
40	0	NO
50	0	NO
50	400	Muito bom
60	0	NO
60	400	Muito bom
70	0	NO
70	400	Muito bom

NO=não observado

Tabela 4-2 – Resultados de flotação das fibras dos ensaios de FAD com efluente do lote 1

Concentração de floculante (ppm)	Concentração de coagulante (ppm)	Flotação das fibras
15	300	Ruim
15	400	Boa
15	500	Boa
15	600	Boa

Tabela 4-3 – Resultados de flotação das fibras dos ensaios de FAD com efluente do lote 2

Concentração de floculante (ppm)	Concentração de coagulante (ppm)	Flotação das fibras
15	400	Ruim
25	400	Boa
50	400	Boa
60	400	Boa
70	400	Boa

Na Tabela 4-1 é possível verificar que o ponto ótimo encontrado foi na concentração de 15 ppm de floculante e 400 ppm de coagulante, uma vez que houve boa formação de flocos e mínima adição de substâncias. O mesmo ponto ótimo foi encontrado nos experimentos de FAD com efluente do lote 1, como pode ser observado na Tabela 4-2. Já nos testes de FAD com efluente do lote 2 outro ponto ótimo foi encontrado, sendo este de 25 ppm de floculante e 400 ppm de coagulante (Tabela 4-3). Como o efluente estudado é industrial, está sujeito a variações advindas do processo de produção da polpa. Sendo assim, a flotação poderá ser alcançada dentro de uma faixa de concentrações de floculante e coagulante, com ponto ótimo diferente para cada lote de efluente. Como afirmam GAUDIN (1957), LYNCH *et al.* (1981), SCHULSE (1984) e SUTULOV (1963) o contato permanente entre a partícula e a bolha de gás é dependente do mecanismo de adesão entre elas e é o ponto principal da teoria de flotação. Desta forma, a variação nas características de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade dos componentes sólidos do efluente influenciam na seletividade das partículas que irão flotar e interferem na eficiência de flotação das fibras.

As análises de ST, condutividade, pH, turbidez e concentração de alumínio foram determinadas para as amostras de efluente sem remoção de fibras e sem adição de substâncias, de efluente filtrado com papel de filtro rápido e de efluente após a FAD, denominados “Alimentação”, “Papel Filtro” e “FAD”, respectivamente. Para as medidas de recuperação das fibras as amostras com indicação de “flotado” e “solução da FAD” representam, respectivamente, a fração de solução sobrenadante, ou seja, que flutuou e a subnadante. Os dados são mostrados da Figura 4-1 até a Figura 4-6.

Como o enfoque principal desta pesquisa são os ensaios com membranas, não foi dado maior aprofundamento sobre os melhores parâmetros a serem empregados nos experimentos com FAD. O objetivo foi investigar a possibilidade de flotar as fibras do efluente alcalino do branqueamento e o que poderia ser removido além de tais partículas. A Figura 4-1 e a Figura 4-2 apresentam as determinações de sólidos totais e a recuperação das fibras, respectivamente.

Pela observação da Figura 4-1, é possível notar que a remoção dos sólidos totais para a filtração em papel de filtro rápido foi de 3%, enquanto que com a flotação a redução atingida foi de 2%, o que indica remoções baixas. Entretanto, no efluente resultante da filtração comum não foram detectadas, visualmente, fibras no efluente, enquanto que após a FAD, elas aparecem claramente. A Figura 4-2 mostra que quase toda a fibra foi retida com as bolhas de ar após passagem do efluente pela FAD, apresentando uma remoção de aproximadamente 95%, porém quando comparada com a filtração comum, no caso em papel de filtro rápido, a FAD torna-se menos eficaz na remoção de fibras.

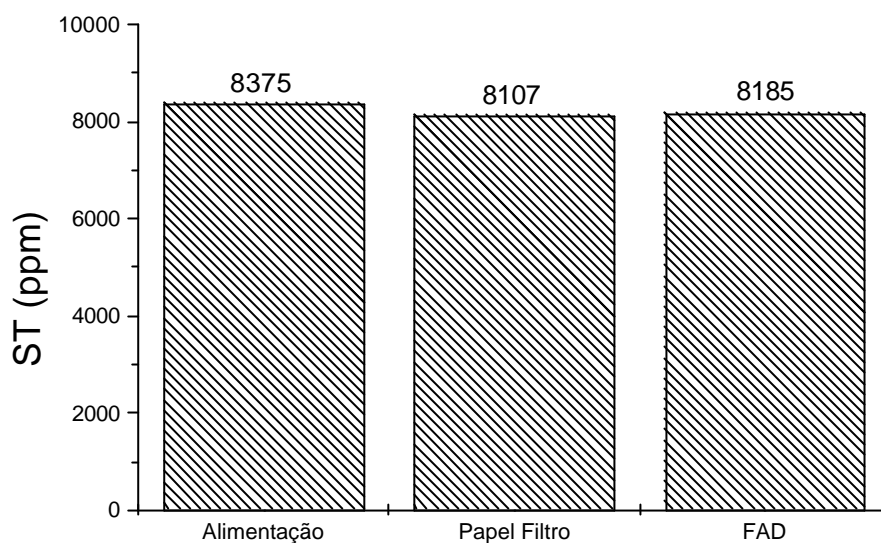


Figura 4-1 - Análises de sólidos totais dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum

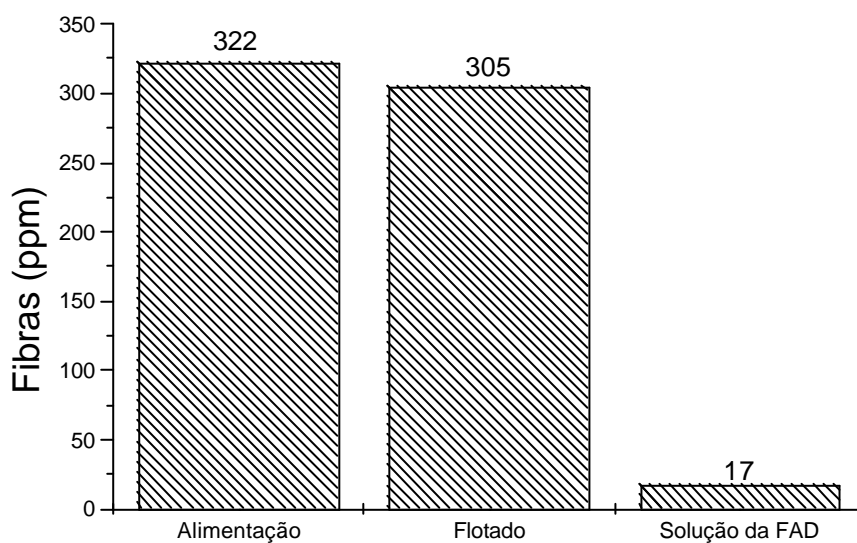


Figura 4-2 - Recuperação de fibras do experimento de FAD com efluente do lote 2

Desta forma, pode-se concluir que as fibras foram removidas pela filtração comum, contudo o valor de ST continua bastante alto para esta amostra, o que indica que as fibras são uma parcela pequena dos sólidos totais analisados. PINHO *et al.* (2000) confirmam esta constatação em seu trabalho que combina flotação com ultrafiltração no tratamento do efluente alcalino do

branqueamento da polpa. Os autores afirmam que a maior parte do material orgânico presente no efluente encontra-se na forma dissolvida e não suspensa. Entretanto, como o objetivo principal foi encontrar um pré-tratamento para os processos com membranas, a fim de evitar o entupimento das mesmas pelas fibras, não foi dada ênfase à análise do que poderiam ser os outros compostos que estariam trazendo valores altos às análises de ST.

Na Figura 4-3 são apresentadas as determinações de condutividade. Pode-se constatar que houve uma redução de aproximadamente 2% na medida de condutividade do efluente, após o mesmo ter passado pelo processo de flotação, e 1% depois da filtração em papel de filtro rápido. Isto indica que não houve remoção significativa em nenhum dos dois processos. Todavia, PINHO *et al.* (2000) alcançaram redução de 26% para a condutividade após passagem do efluente alcalino do branqueamento pela FAD, porém os autores utilizaram uma fração pressurizada igual a 40% e sistema com recirculação de efluente, sendo que neste trabalho a razão R/Q utilizada foi de 20%, sem recirculação de efluente.

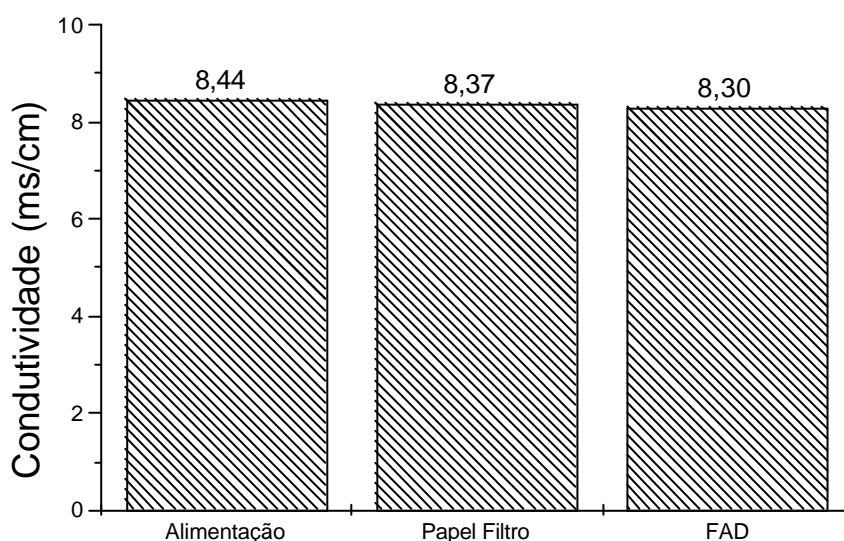


Figura 4-3 - Análises de condutividade dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum

Na seqüência, a Figura 4-4 mostra os valores encontrados para as análises de pH. Observa-se que o pH das amostras baixou após a passagem do efluente pelo processo de flotação. A justificativa pode ser dada pelo fato de que o sulfato de alumínio, adicionado à solução, dissociou-se em Al^{+3} e SO_4^{-2} . Entretanto, o alumínio foi carregado pelas fibras, juntamente com as bolhas de ar, e o sulfato permaneceu em solução, estando suscetível a combinações com outras

substâncias e, conseqüentemente, provocar acidez. Já com a filtração comum não foi verificada alteração em relação ao pH.

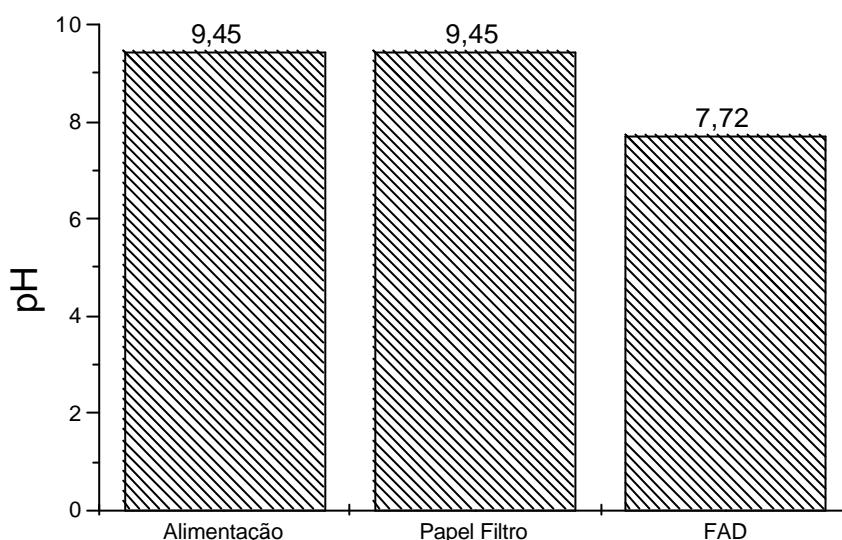


Figura 4-4 - Análises de pH dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum

A Figura 4-5 apresenta os dados alcançados para as medidas de turbidez. Nota-se que a redução de 75% atingida com a filtração comum foi mais eficiente do que com a flotação, que removeu 62% de turbidez. No entanto, é conhecido que fibras ou outros materiais em suspensão causam turbidez, portanto, é justificado o fato de que o efluente resultante da flotação apresente maior valor de turbidez, já que as fibras não foram totalmente removidas.

A análise de alumínio foi realizada para verificar o quanto este componente poderia estar contribuindo com o valor de sólidos totais, já que sulfato de alumínio é colocado para auxiliar a formação dos flocos. A Figura 4-6 apresenta o resultado das análises de alumínio e mostra que a influência deste componente é pequena. Os teores de alumínio presentes nas amostras de “alimentação”, “papel filtro” e “FAD” são extremamente baixos quando comparados com os obtidos na análise de ST. Além disso, é possível observar que quase 100% do alumínio foi removido com as fibras que flotaram, uma vez que a concentração adicionada à solução foi de 63,11 ppm de alumínio.

A determinação de alumínio também teve como objetivo detectar a concentração de alumínio antes da inserção do efluente na unidade de separação por membranas. Segundo SILVA

(2001), o alumínio em presença de cloro livre pode catalisar a oxidação de membranas constituídas de poliamida. O autor testou as concentrações de 500 ppm de cloro livre com 0,05-0,26 ppm de alumínio, a partir de soluções de sulfato de alumínio e hipoclorito de sódio, e constatou que quanto maior a concentração do metal, maior é a degradação da membrana. No entanto, o efluente alcalino utilizado neste trabalho é proveniente do branqueamento ECF da polpa de celulose, portanto, não deve apresentar cloro livre em sua constituição. Porém, variações no processo devem ser levadas em consideração e, sendo assim, é importante o cuidado quanto à combinação alumínio / cloro livre, já que após a FAD a concentração de alumínio de 0,19 ppm, como mostrado na Figura 4-6, é relevante nesta situação.

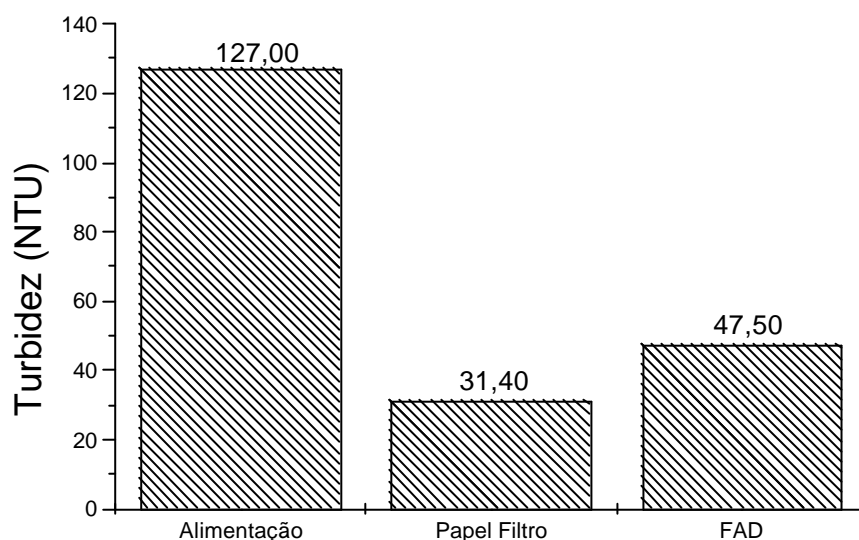


Figura 4-5 - Análises de turbidez dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum

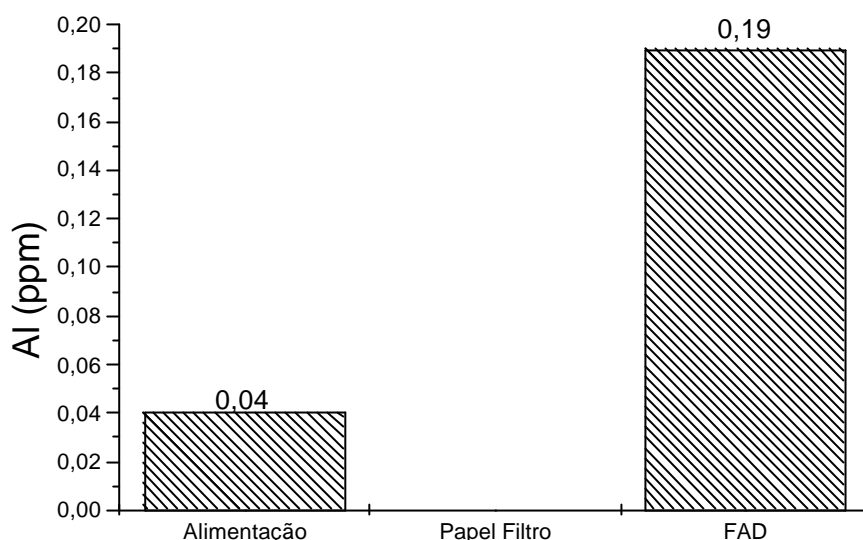


Figura 4-6 - Análises de alumínio dos experimentos de FAD com efluente do lote 2 e de filtração comum

A avaliação do processo de FAD como pré-tratamento aos PSM indicou que, dentro das condições testadas e com exceção da determinação de turbidez, a eficiência dos processos de FAD e de filtração com papel de filtro rápido foi semelhante, contudo, a análise global das determinações analíticas orienta a escolha do processo para o uso da filtração com papel de filtro rápido. Apesar de a flotação ter atingido uma remoção de fibras de 95%, ainda havia a presença de partículas grosseiras, as quais, provavelmente, causariam danos às membranas utilizadas nos ensaios posteriores. Cabe salientar que, em termos industriais, não é possível afirmar qual a opção mais viável entre a FAD e a filtração em papel de filtro rápido, pois optando-se pela filtração comum, como indicado acima, deve-se levar em consideração que a medida que os filtros tornam-se saturados é necessária a limpeza dos mesmos, o que pode ser um processo dispendioso.

4.2 EXPERIMENTOS COM MEMBRANAS

Nestes ensaios, as análises realizadas foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, ST, DQO, AOX, ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio e manganês. As medidas de pH alcançadas não foram conclusivas, mas serviram de parâmetro importante na prevenção de danos às membranas e aos filtros de pré-tratamento. Os resultados obtidos são apresentados nesta seção.

4.2.1 Compactação das membranas

As membranas que sofreram compactação foram: UF30, UF10, UF512 e NF. O gráfico está apresentado na Figura 4-7, onde J é o fluxo de permeado e P é a pressão de compactação.

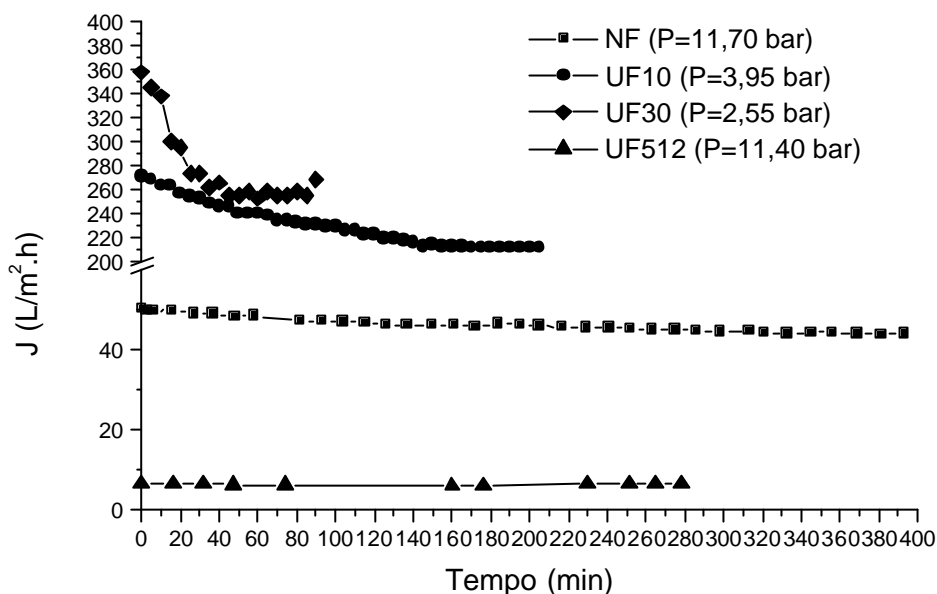


Figura 4-7 - Compactação das membranas utilizadas nos experimentos testados

O comportamento das membranas UF30 e UF10 apresentou, claramente, o decaimento do fluxo de permeado com o tempo. Este declínio foi mais acentuado para a UF30 do que para a UF10, contudo, esta última requereu maior tempo para compactar e maior valor de pressão. Para a membrana UF512 não houve adensamento da microestrutura porosa, mostrando que a mesma não necessita de compactação nas condições testadas. Desta forma, apresentou comportamento similar ao de membranas de osmose reversa e, além disso, fluxo de permeado muito baixo. Já com a membrana de NF o decréscimo do fluxo de permeado com o tempo foi pequeno. De acordo com BAKER *et al.* (1991), MULDER (1996) e PERRY (1999) a diferença entre as membranas de nanofiltração e osmose reversa não é precisa, apesar de a nanofiltração ser mais aberta e ficar entre a ultrafiltração e a osmose reversa.

4.2.2 Membrana UF30

A avaliação da permeabilidade para a membrana UF30 é mostrada na Figura 4-8. O experimento foi realizado com a amostra ECF3 e a repetição do teste com a amostra ECF4, caracterizadas na seção 3.3 do Capítulo 3. Observa-se que a repetição do ensaio, teste 2,

apresentou valores de fluxo permeado menores do que no primeiro teste, para a faixa de pressão entre 1,5 e 4,0 bar. Este comportamento é normal, considerando que a lavagem da membrana após os experimentos com efluente foi realizada apenas com água quente. Porém, nas pressões inferiores a 1,5 bar, verifica-se que os fluxos do teste 2, para água e efluente, são maiores do que os obtidos para o primeiro teste. O fato pode ser atribuído à uma pequena descompactação da membrana UF30, ocorrida durante o intervalo de tempo entre os testes 1 e 2.

Na Figura 4-9 estão apresentados os resultados das análises de ST. Estes mostram que a separação foi pequena, pois os valores alcançados para as amostras de permeado foram muito altos. Além disso, não se verificou diferença de coloração visual entre as amostras de permeado e concentrado, o que é indício de remoção insignificante.

A condutividade é causada por sais ou íons que conduzem a eletricidade. Geralmente estes compostos são moléculas muito pequenas que não são removidas por outras membranas que não sejam de NF ou de OR. Porém, a análise de condutividade foi realizada para confirmação deste fato e o gráfico da Figura 4-10, que apresenta os resultados de condutividade obtidos, mostra esta constatação, indicando que não houve diferença significativa entre as amostras de concentrado e permeado.

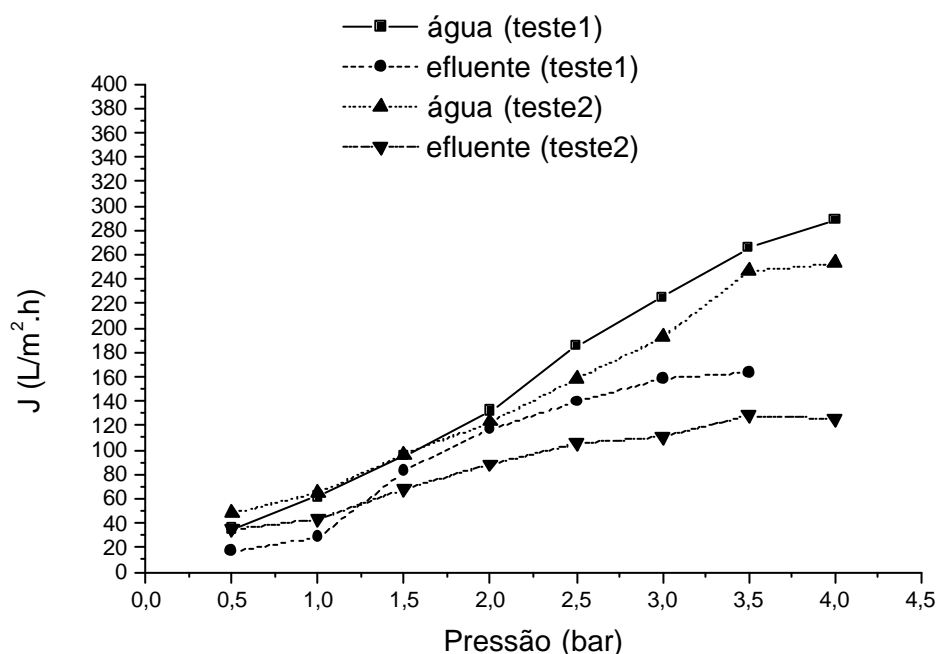


Figura 4-8 - Teste de permeação da UF30

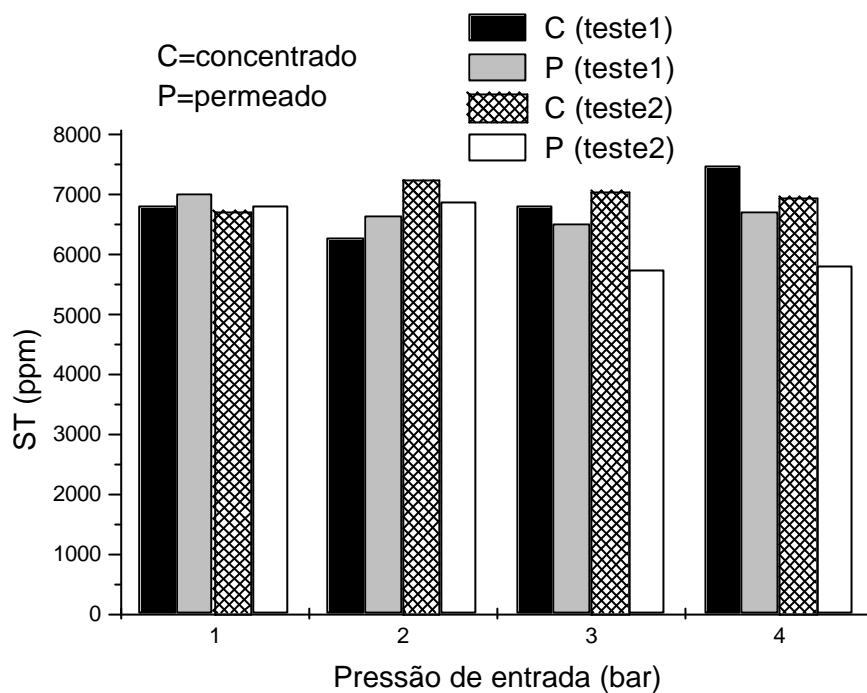


Figura 4-9 - Análises de sólidos totais dos testes de permeação com efluente da UF30

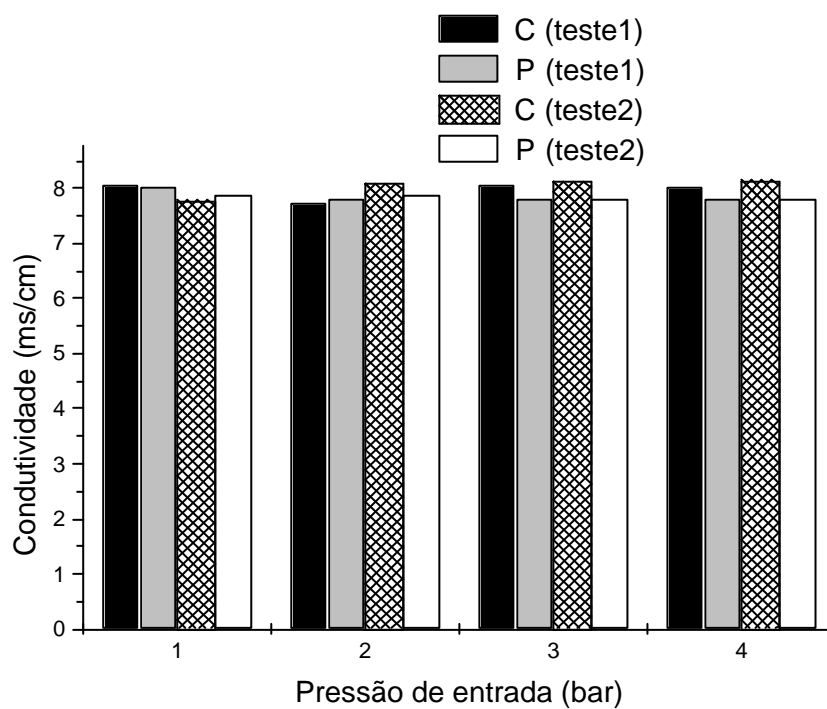


Figura 4-10 - Análises de condutividade dos testes de permeação com efluente da UF30

A Figura 4-11 apresenta os resultados das medidas de pH para as amostras de concentrado e permeado. É possível notar que no teste 1 o pH do permeado foi um pouco maior do que do concentrado. Contudo, no teste 2, permeado e concentrado apresentaram os mesmos valores. Portanto, o comportamento do efluente em função do pH, com a pressão, não é conclusivo.

As medidas de turbidez estão representadas na Figura 4-12. Comparando-se os valores obtidos entre as amostras de concentrado e de permeado, observa-se que houve grande redução da turbidez, que variou de 59% a 89%.

A avaliação da membrana UF30 mostrou que apenas a redução de turbidez do efluente alcalino foi significativa, considerando-se que as análises realizadas foram ST, condutividade, pH e turbidez. No entanto, de acordo com a empresa Klabin Riocell S. A., tal redução não torna o permeado apto para utilização no processo de branqueamento da polpa. Sendo assim, com o objetivo de melhorar os resultados partiu-se para os testes com a membrana UF10, a qual apresenta menor MMC do que a membrana UF30 e que poderia alcançar maiores reduções das determinações analíticas, já que a seletividade das membranas porosas ocorre pela exclusão das moléculas de maior tamanho do que o diâmetro de poro das membranas.

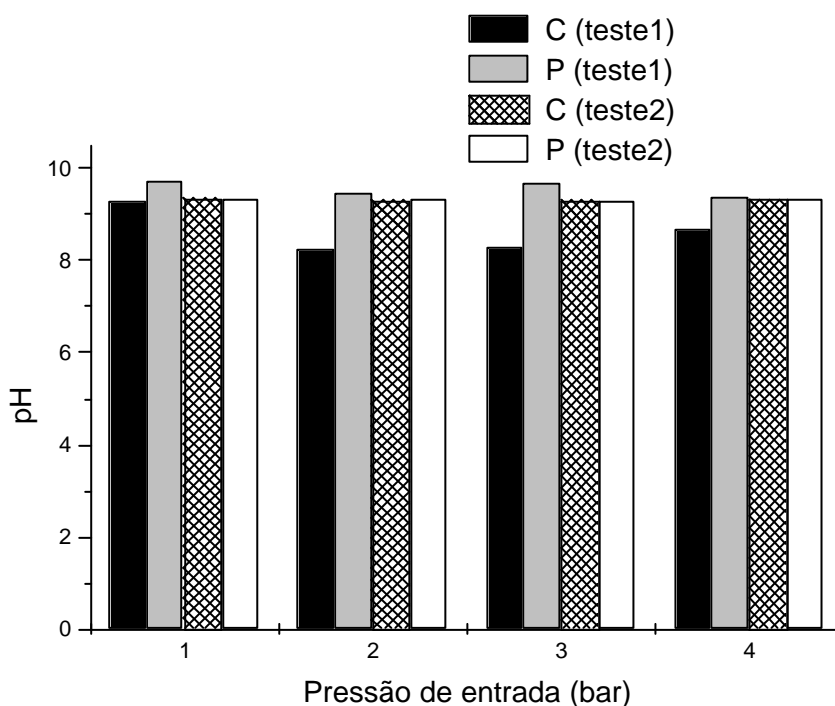


Figura 4-11 - Análises de pH dos testes de permeação com efluente da UF30

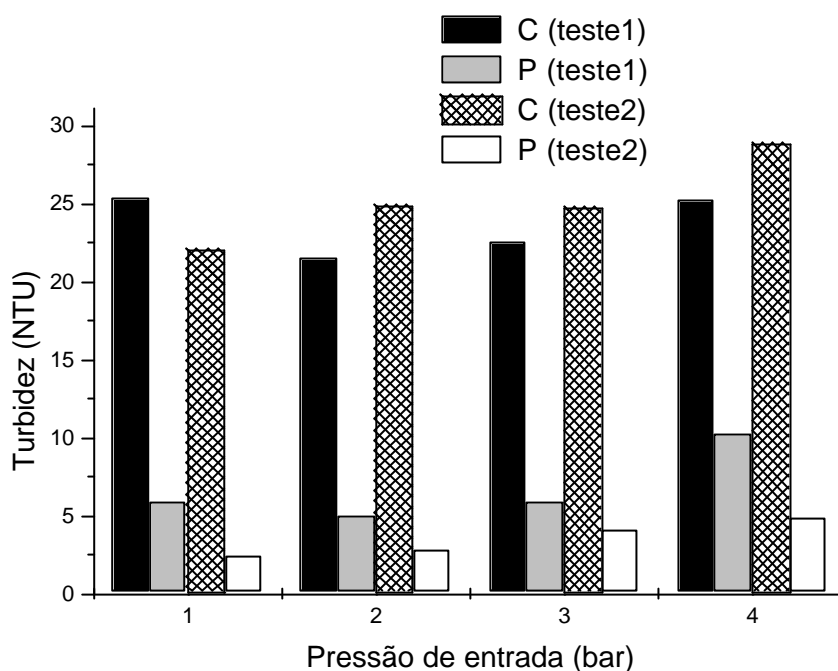


Figura 4-12 - Análises de turbidez dos testes de permeação com efluente da UF30

4.2.3 Membrana UF10

Para a membrana UF10, a Figura 4-13 apresenta os resultados dos testes de permeação, nos quais a amostra de efluente utilizada foi a ECF5. O fluxo de efluente permeado foi aproximadamente igual ao da água até 2,0 bar e acima desta pressão os valores obtidos foram menores. Nota-se que o fluxo limite foi quase alcançado, pois a partir de 3 bar o fluxo permeado, praticamente, não se modificou.

Nos ensaios de permeação da membrana UF10, algumas amostras foram colhidas e analisadas em termos de ST, condutividade, pH e turbidez. Os resultados atingidos foram similares aos alcançados com a membrana UF30. As reduções de ST e condutividade foram insignificantes, o comportamento do efluente em função do pH com a pressão não foi conclusivo e as análises de turbidez apresentaram redução relevante. Os gráficos são mostrados no Apêndice C.

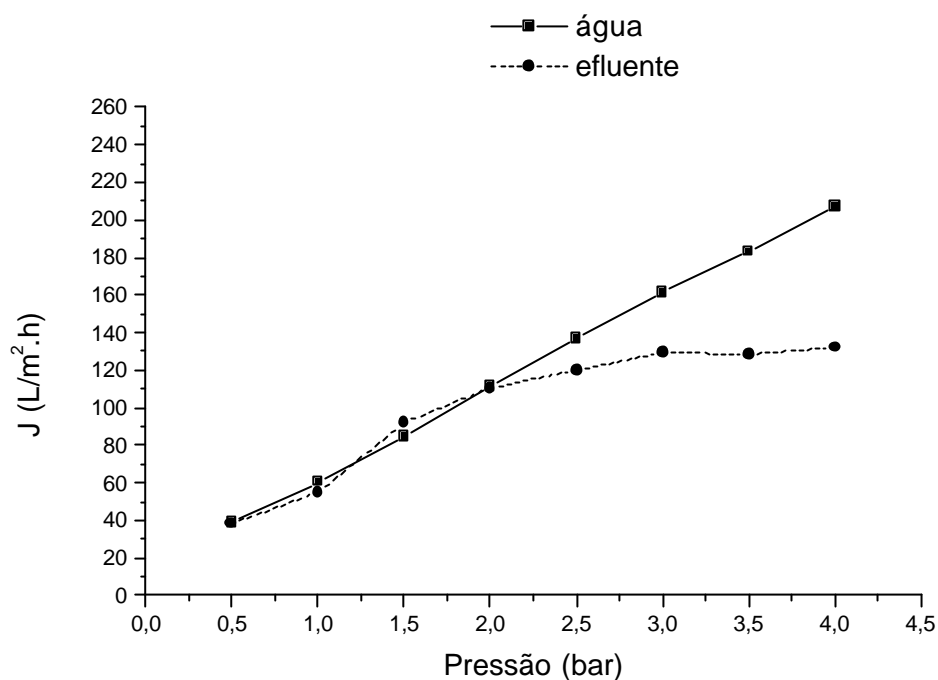


Figura 4-13 - Teste de permeação da UF10

Para a membrana UF10 observou-se uma pequena diferença de coloração entre as amostras de concentrado e permeado coletadas no teste de permeação. Em virtude disto, o experimento de concentração foi realizado, com a finalidade de conhecer-se mais sobre o comportamento do efluente, quando submetido a pressão constante em função do tempo. A Figura 4-14 mostra a variação do fluxo de permeado com o tempo. Chamou-se de UF1 o primeiro teste, realizado com a amostra ECF5, e UF2 o segundo, executado com a amostra ECF6. Observa-se que os dois apresentaram aproximadamente os mesmos valores e mantiveram-se praticamente constantes até o final dos experimentos, indicando que não houve formação significativa de *fouling*. O fluxo médio de permeado alcançado foi de $109,43 \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, na pressão média de $1,84 \text{ bar}$ e temperatura média de $40,5^{\circ}\text{C}$.

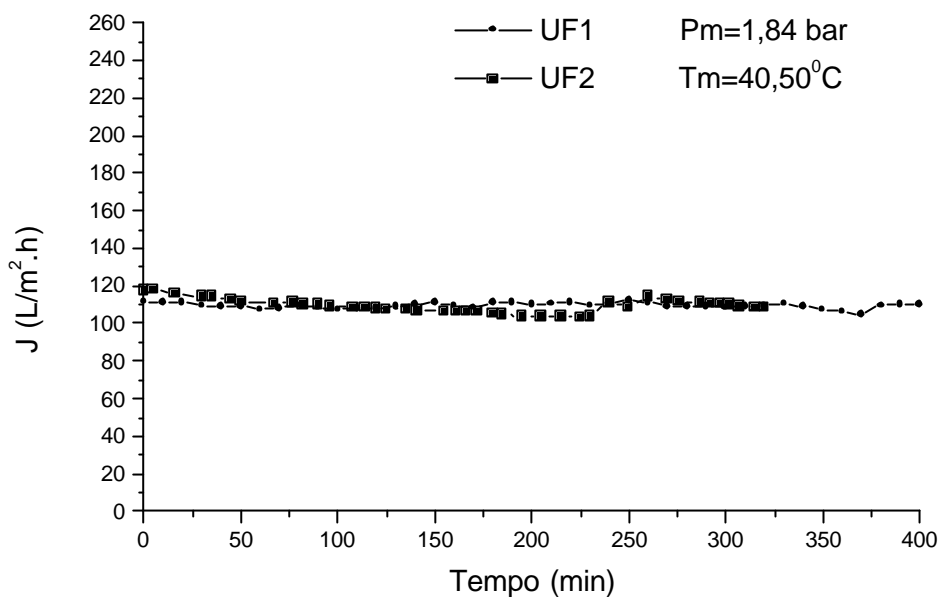


Figura 4-14 - Teste de ultrafiltração da UF10

A Figura 4-15 e a Figura 4-16 apresentam os valores de ST encontrados para as amostras coletadas durante o experimento de concentração. Pode-se afirmar que a separação, em termos de ST, continuou sendo ineficiente, como percebido anteriormente no teste de permeação com o efluente, apesar de a coloração entre concentrado e permeado apresentar leve diferença de intensidade. Não foi constatado, em nenhum dos dois testes, variação significativa dos dados de ST em função do tempo, porém a redução média foi de aproximadamente 5%.

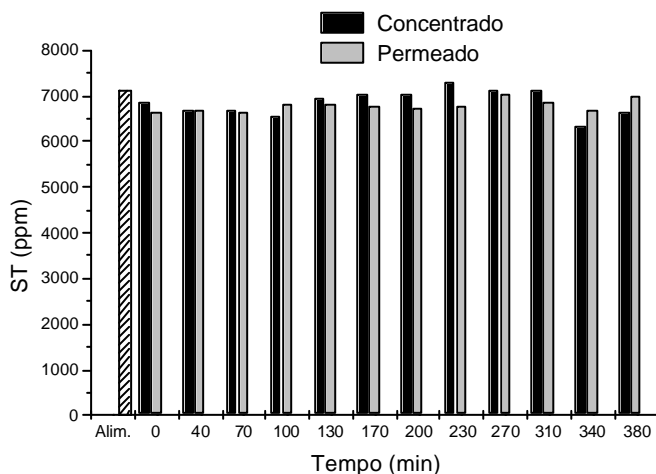


Figura 4-15 - Análises de sólidos totais para UF10 (Exp.UF1)

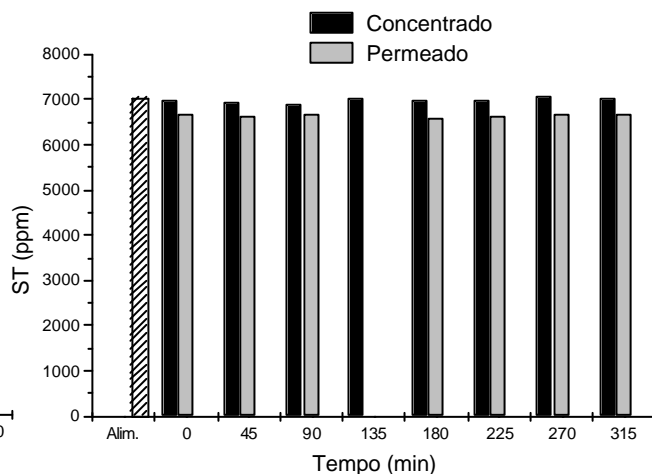


Figura 4-16 - Análises de sólidos totais para UF10 (Exp.UF2)

Na Figura 4-17 e na Figura 4-18 estão representadas as análises de condutividade elétrica realizadas durante o teste de concentração do efluente com a UF10. Pode ser observado que a redução de condutividade foi por volta de 4%, mostrando baixa separação. Além disso, as amostras de concentrado continuaram praticamente iguais ao longo do tempo, ocorrendo o mesmo com os permeados. ROSA e PINHO (1995) alcançaram retenção de 15% para a condutividade após passagem do efluente E_1 por uma membrana de UF com MMC igual a 10.800 Da. O material constituinte da membrana não foi mencionado e a temperatura média utilizada foi de 25°C. Embora a seletividade das membranas de ultrafiltração dependa basicamente da MMC, MULDER (1996) indica que a escolha do material polimérico influencia nos efeitos de superfície, como adsorção, e na resistência química e térmica das membranas. O aumento de temperatura modifica as propriedades físicas e químicas dos polímeros, podendo ocasionar a dilatação dos poros das membranas e comprometer a separação. Outros fatores também devem ser levados em consideração como a influência da temperatura de operação nas propriedades da solução, a diferente distribuição de tamanho dos poros para as membranas de igual MMC e o fato de que as características do efluente utilizado por ROSA e PINHO (1995) em seu trabalho não são as mesmas do efluente usado nesta pesquisa. No teste de concentração com a membrana UF10, a temperatura utilizada foi de 40°C, pois o efluente saía do processo de branqueamento da polpa por volta de 60°C. Considerou-se que a temperatura máxima admissível para as membranas é de 45°C e, assim, a temperatura de 40°C foi escolhida para o ensaio de concentração.

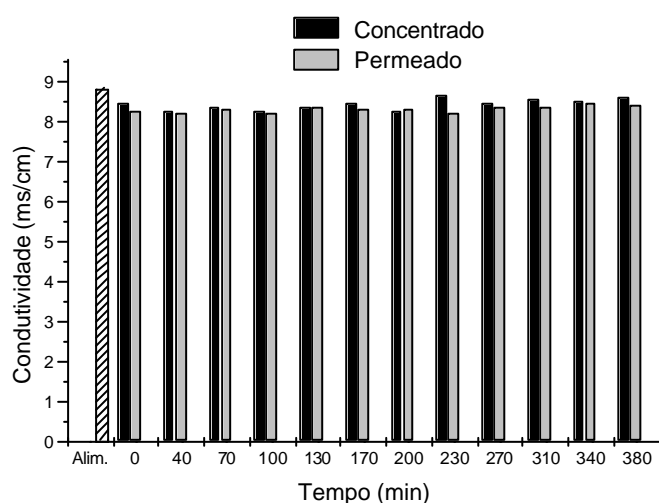


Figura 4-17 - Análises de condutividade para UF10 (Exp.UF1)

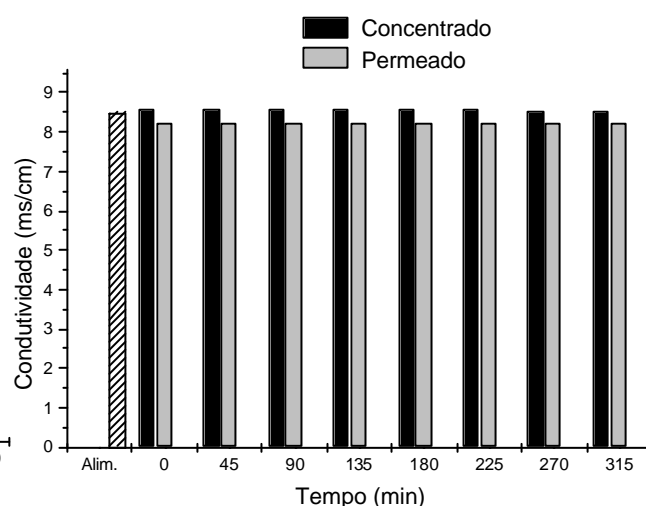


Figura 4-18 - Análises de condutividade para UF10 (Exp.UF2)

A respeito do pH, a Figura 4-19 e Figura 4-20 mostram os resultados alcançados com o ensaio de concentração que utilizou a UF10. As figuras indicam que a maioria dos valores de pH obtidos para as amostras de permeado apresentaram pequeno aumento em relação as de concentrado, entretanto, a diferença entre elas ainda é pequena.

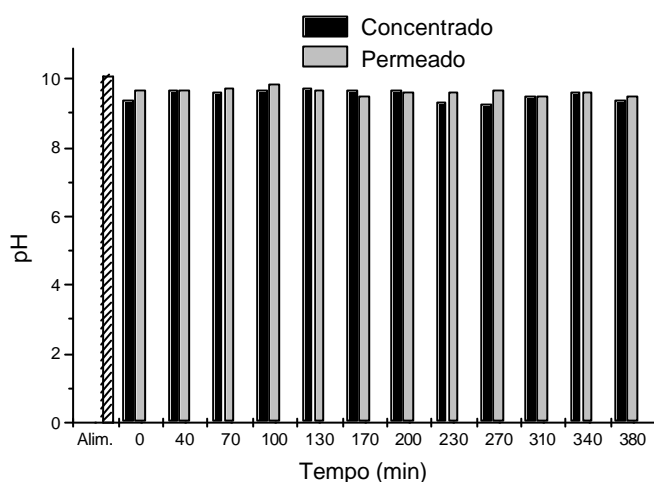


Figura 4-19 - Análises de pH para UF10 (Exp.UF1)

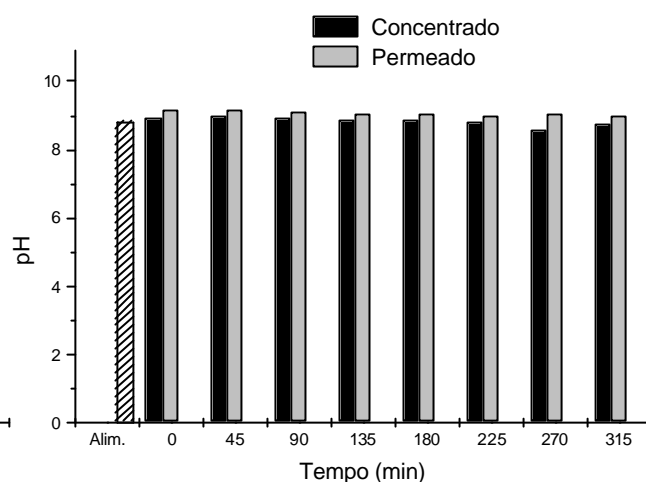


Figura 4-20 - Análises de pH para UF10 (Exp.UF2)

As análises de turbidez, representadas na Figura 4-21 e na Figura 4-22, indicam que houve uma redução de aproximadamente 92%. Com esta membrana, a remoção de turbidez foi maior do que para a UF30, o que era esperado, uma vez que a membrana UF10 é mais fechada.

Para a primeira amostra de concentrado e permeado coletada do teste 1, da membrana UF10, foram realizadas as seguintes análises: sódio, cloretos, DQO, magnésio, cálcio, AOX, potássio e manganês. A Figura 4-23 mostra os valores alcançados para estas determinações. Elas foram realizadas com o intuito de conhecer-se mais sobre quais compostos estão presentes no efluente em questão. Verificou-se que a maior concentração é atribuída aos íons sódio, que não há vestígios de manganês e que os valores de DQO apresentaram-se altos, com uma redução de 23%.

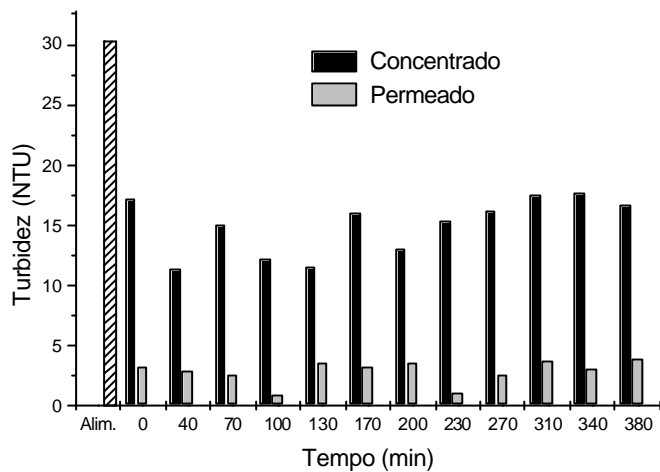


Figura 4-21 - Análises de turbidez para UF10 (Exp.UF1)

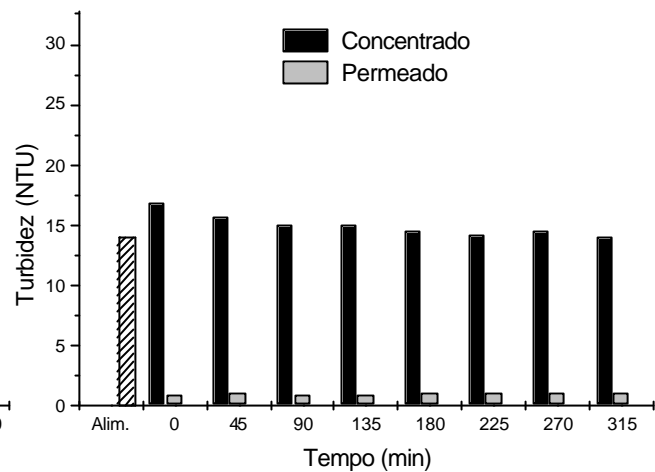


Figura 4-22 - Análises de turbidez para UF10 (Exp.UF2)

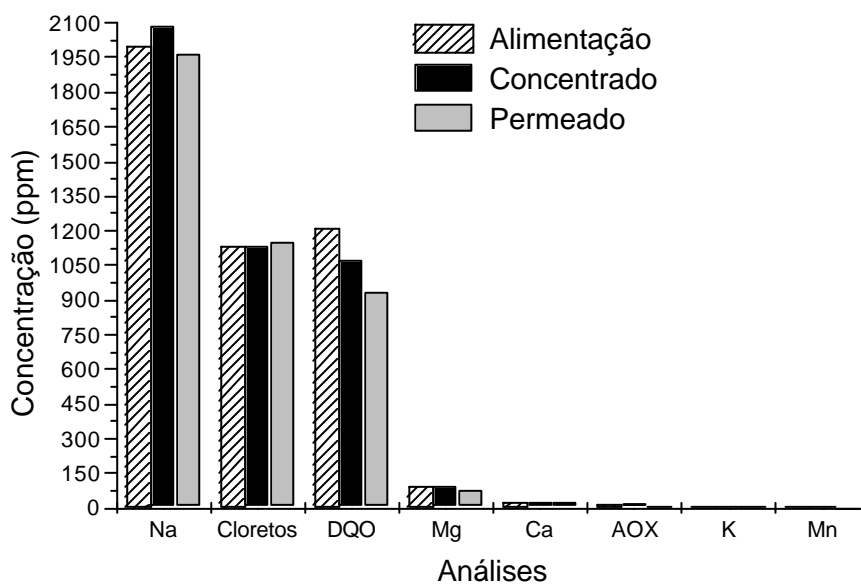


Figura 4-23 - Outras análises para UF10 (Exp.UF1)

De modo geral, a membrana UF10 apresentou comportamento similar ao da membrana UF30, durante os testes de permeação do efluente, apresentando redução significativa apenas para as análises de turbidez. Ademais, os experimentos de concentração confirmaram os resultados atingidos durante a permeação do efluente quanto às determinações de ST, condutividade, pH e turbidez. O fluxo permeado médio atingido para as membranas UF30 e UF10 também foi semelhante, sendo de 102,58 L.m⁻².h⁻¹ para a UF30 na pressão de 2,00 bar e de 109,43 L.m⁻².h⁻¹ para a UF10 na pressão de 1,84 bar. Não houveram problemas de *fouling* e/ou de polarização por concentração durante os testes de ultrafiltração, em módulo plano, com a membrana UF10. A título de melhor esclarecimento sobre os compostos presentes no efluente em questão, as determinações de sódio, cloretos, DQO, magnésio, cálcio, AOX, potássio e manganês foram realizadas apenas para a primeira amostra de concentrado e permeado coletada durante o teste UF1 e, por isso, necessitam de maior confirmação.

Apesar de a remoção de turbidez atingida com a membrana UF10, de 92% na pressão de 1,84 bar, ter sido maior do que a alcançada com a membrana UF30, que apresentou redução máxima de 89% dentro da faixa de 2,00 a 4,00 bar, o permeado obtido não foi classificado apto para utilização no processo de branqueamento da polpa. Desta forma, novos experimentos foram realizados, com a mudança da membrana UF10 para UF512, em busca de melhores resultados.

4.2.4 Membrana UF512

A partir desta etapa do trabalho a análise de DQO foi escolhida como parâmetro de avaliação do permeado para aproveitamento no setor de branqueamento da indústria Klabin Riocell S. A.. O critério de verificação foi o alcance de valores de DQO menores do que 100 ppm para que o fechamento parcial do circuito pudesse ser executado.

O experimento de concentração é mostrado na Figura 4-24. A amostra de alimentação utilizada foi a ECF7. O fluxo médio alcançado foi de aproximadamente 4,12 L.m⁻².h⁻¹ e o permeado obtido, visualmente, não apresentou coloração.

As análises realizadas, para a UF512, são referidas à única amostra coletada, já que o fluxo alcançado foi muito baixo, tornando difícil a retirada de várias alíquotas. Esta amostra foi composta pela retirada de todo o permeado do processo. Os resultados estão apresentados na Tabela 4-4 e os gráficos são mostrados no Apêndice D. A redução de condutividade e DQO foi de, respectivamente, 96% e 83%. O pH baixou após passagem do efluente pela membrana.

Esta membrana apresentou comportamento similar ao de membranas de osmose reversa tanto no ensaio de compactação quanto no de concentração. No primeiro, não houve adensamento da microestrutura porosa, mostrando que a membrana não necessita de compactação e, no segundo

teste, a pressão utilizada é característica de membranas de osmose reversa. No entanto, não foi realizado teste para confirmação de tal argumento, já que o fluxo de efluente permeado alcançado no teste de concentração foi extremamente baixo.

A membrana UF512 alcançou reduções bastante elevadas quanto à condutividade, DQO e cor. Porém, de acordo com a Tabela 4-4, o valor de DQO alcançado para amostra de permeado foi de 215 ppm, o que não foi suficiente para aproveitamento no setor de branqueamento da empresa Klabin Riocell S. A., pois o valor atingido para a DQO não foi menor do que 100 ppm como requerido a partir desta etapa do trabalho. Além disso, o fluxo permeado atingido durante o teste de concentração foi extremamente baixo, sendo de aproximadamente $4,12 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, a uma pressão bastante elevada de aproximadamente 13,25 bar, o que poderia dificultar a implantação deste processo dentro da indústria.

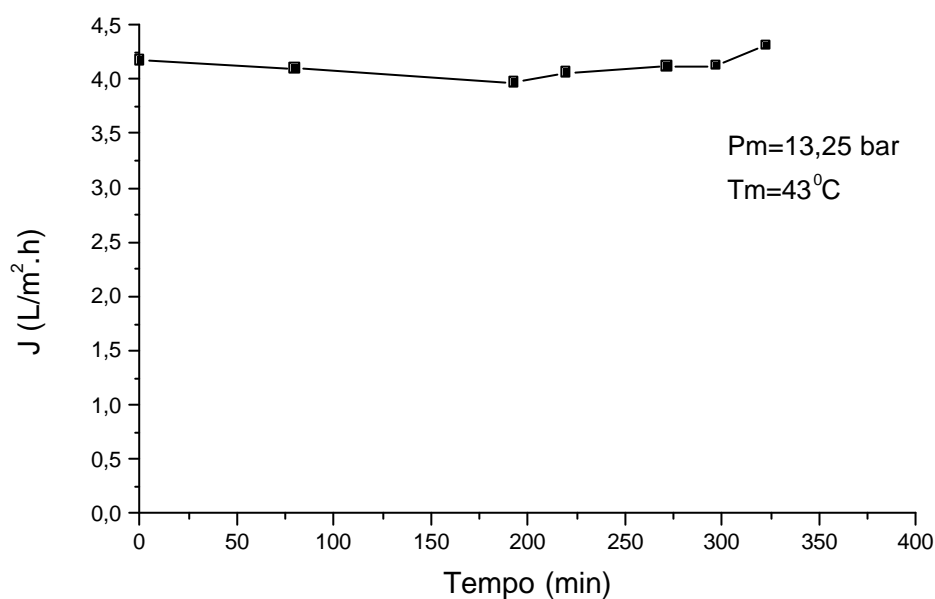


Figura 4-24 - Teste de ultrafiltração da UF512

Tabela 4-4 – Resultados das determinações analíticas do teste de ultrafiltração da UF512

Análises	Alimentação	Concentrado	Permeado
Condutividade (ms/cm)	9,27	9,27	0,36
pH	8,84	8,84	7,16
DQO (ppm)	1300	1300	215

4.2.5 Membrana NF

Os testes de permeação com água e efluente (amostra ECF8) para a membrana de NF são mostrados na Figura 4-25. Observa-se que o fluxo limite não foi atingido dentro do intervalo de pressões testadas, pois a curva apresentou, aparentemente, comportamento de uma reta durante todo o experimento.

Os ensaios de concentração da membrana de NF foram conduzidos em três etapas: alcalina, ácida e neutra. A Figura 4-26 apresenta o teste alcalino de concentração do efluente. O primeiro teste foi realizado com a amostra de alimentação ECF8 e o segundo com a ECF9. De acordo com a Figura 4-26, verifica-se que os dois experimentos apresentaram, praticamente, os mesmos valores de fluxos permeados, sendo este um valor médio de $24,39 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, na pressão média de 7,65 bar. A redução de DQO ficou em torno de 55%, com os valores médios alcançados para o concentrado e o permeado, respectivamente, de 1283 ppm e 560 ppm. Os gráficos são mostrados no Apêndice E.

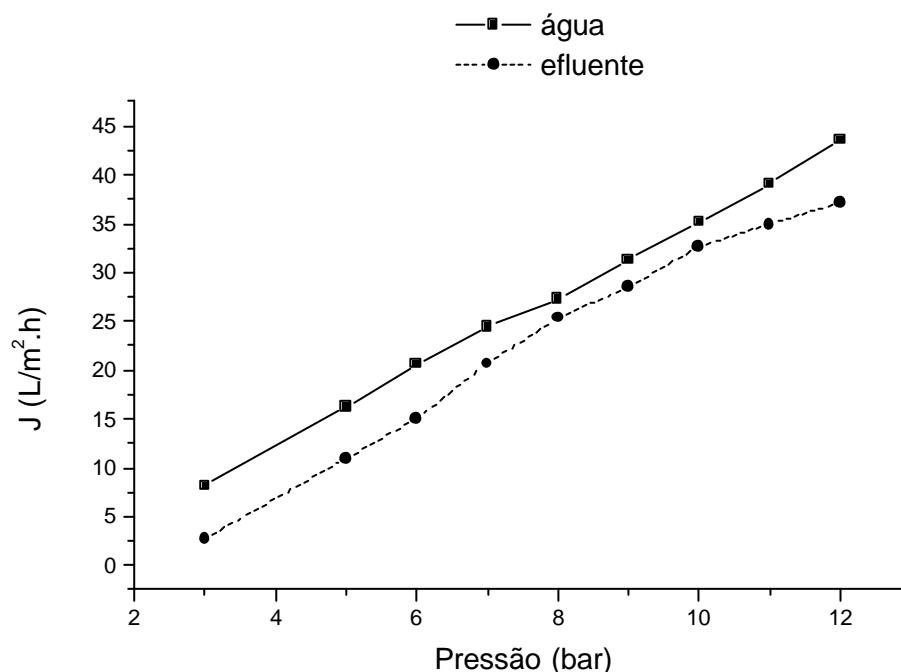


Figura 4-25 - Teste de permeação da NF

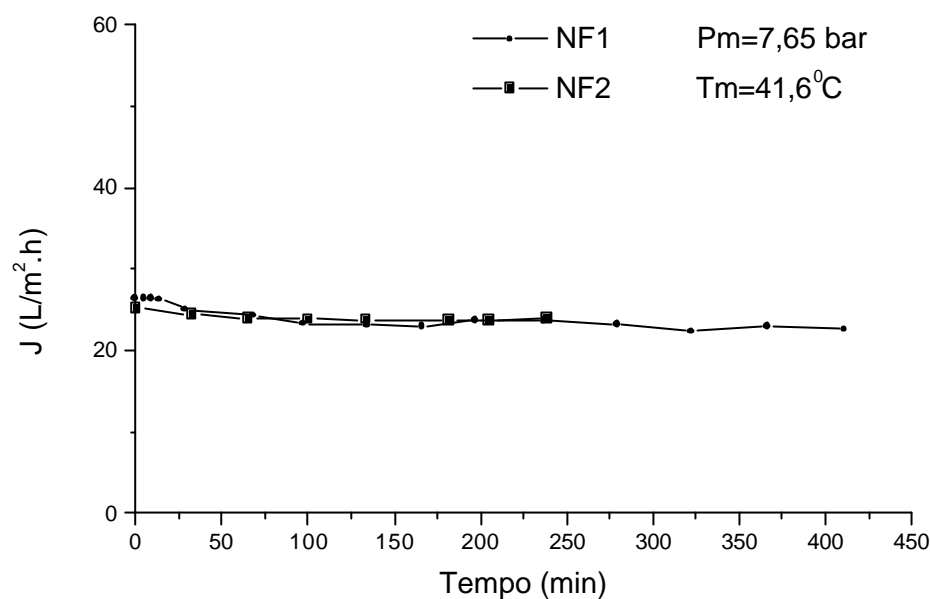


Figura 4-26 - Teste alcalino de nanofiltração

Sabe-se que o efluente alcalino do branqueamento apresenta grande conteúdo de matéria orgânica, a qual carrega consigo substâncias cromóforas. Portanto, um estudo sobre a influência do pH na modificação de turbidez e de cor foi realizado com o objetivo de descobrir a existência de um ponto, ou faixa, em que a formação de aglomerados fosse acentuada, o que poderia acarretar valores máximos ou mínimos de turbidez e / ou cor e auxiliaria na remoção de compostos. A existência deste ponto levaria à investigação da relação entre cor e DQO, já que a relação pH e DQO não pode ser testada, pois a demanda química de oxigênio é realizada em pH ácido. A Figura 4-27 e a Figura 4-28 apresentam, respectivamente, a influência do pH nas análises de turbidez e de cor. Porém, de acordo com a Figura 4-27, é possível verificar que a curva de turbidez sofreu leve abaulamento entre a faixa de pH testada, entretanto a diferença entre os pontos é ínfima. Na Figura 4-28 observa-se que o decréscimo de pH diminuiu a coloração do efluente. Resolveu-se testar o experimento de nanofiltração em três pHs, alcalino, neutro e ácido, para que, desta forma, a dúvida sobre a influência do pH na remoção dos compostos fosse esclarecida.

A Figura 4-29 apresenta os resultados de fluxo permeado *versus* tempo para os testes de NF com efluente acidificado ($\text{pH} \cong 4$). O experimento NF1 foi realizado com a amostra ECF10 e o NF2 com a amostra ECF11. Através da Figura 4-29 pode-se notar que o fluxo de permeado do experimento NF2 foi menor do que do NF1. Isto é devido ao fato de que após o primeiro teste, o fluxo de água medido foi reduzido a 48% do fluxo inicial, mesmo após lavagem da membrana com água quente ($T \cong 45^{\circ}\text{C}$). O fato indica que a formação de *fouling* pode ter ocorrido, como consequência da interação entre a membrana e o efluente acidificado. Sendo assim, a limpeza da membrana foi seguida de mais três etapas: novamente com água

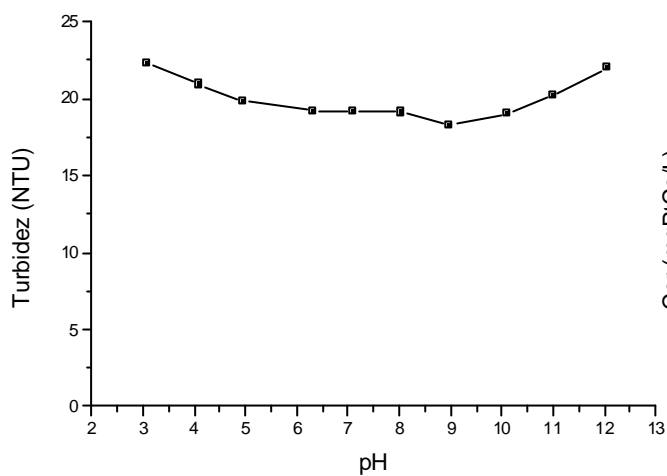


Figura 4-27 - Variação da turbidez, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa

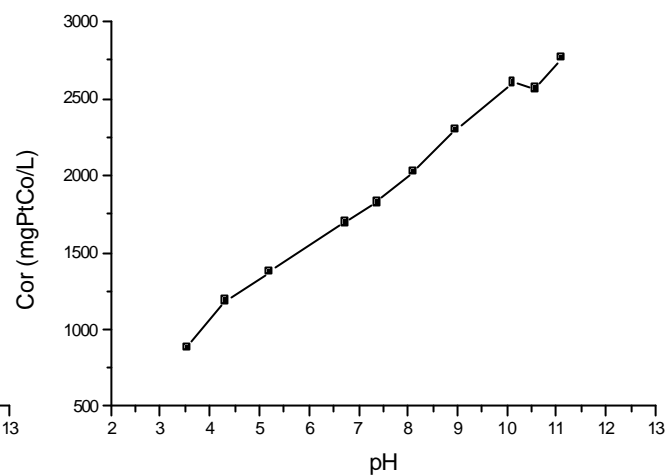


Figura 4-28 - Variação da cor, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa

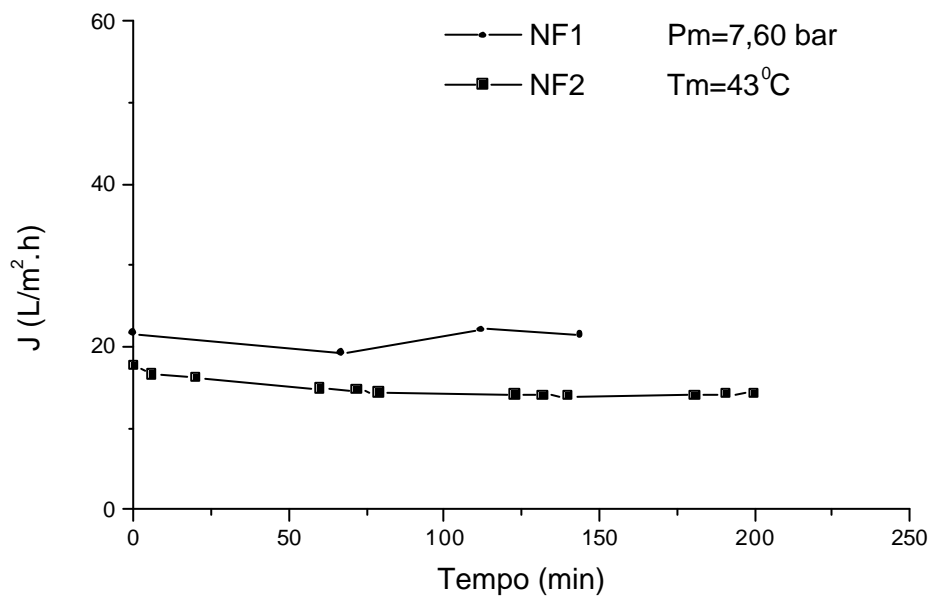


Figura 4-29 - Teste ácido de nanofiltração

quente ($T \cong 45^{\circ}\text{C}$). O fato indica que a formação de *fouling* pode ter ocorrido, como consequência da interação entre a membrana e o efluente acidificado. Sendo assim, a limpeza da membrana foi seguida de mais três etapas: novamente com água quente ($T \cong 45^{\circ}\text{C}$), com solução de NaOH e após com solução de NaOH mais detergente comercial *Ultraclean 2*, especial para lavagem de membranas. Entretanto, a recuperação do fluxo de água foi de 85,5% e, talvez por isso, o experimento NF2 apresentou menor valor de fluxo de permeado. Após o teste NF2, a membrana foi, novamente, limpa com água quente e, pela segunda vez, o fluxo de água permeada reduziu, porém 32% em relação ao fluxo de água medido antes do ensaio NF2.

A Figura 4-30 apresenta o teste neutro ($\text{pH} \cong 7$) de nanofiltração, onde a amostra de alimentação utilizada foi a ECF12. Observa-se que o fluxo de permeado manteve-se aproximadamente constante durante o experimento, além disso, não houve decréscimo do fluxo de água permeada após este ensaio, indicando que não ocorreram problemas de *fouling* para as condições testadas. O valor médio alcançado para o fluxo de efluente permeado foi de $18,22 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, na pressão média de 8,00 bar.

Os gráficos dos experimentos de NF ácido e neutro são apresentados no Apêndice E. As análises realizadas foram pH e DQO. Os valores médios obtidos são mostrados na Tabela 4-5. As remoções alcançadas, respectivamente nos ensaios ácido e neutro, para as análises de DQO foram, em média, de 47% e 59%. Observa-se que os ensaios alcalino e neutro de NF apresentaram remoções aproximadas em relação à DQO, contudo o experimento ácido mostrou menor redução. Tal fato indicou que a mudança do pH de alcalino para ácido ou neutro nos testes de NF não trouxe melhora substancial aos resultados.

Observa-se que os processos de NF apresentaram fluxos permeados médios menores do que os obtidos com os processos de UF, ficando em torno de $20,20 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a NF e de $106,00 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para a UF, com exceção do processo com a membrana UF512, e requeriram maiores pressões, por volta de 8,00 bar para a NF e de 2,00 bar para a UF. O fato salienta a característica de cada processo quanto à pressão necessária para a realização da operação e ao fluxo permeado obtido, como comentado na seção 3.5.2. Durante os testes de nanofiltração alcalina e neutra, em módulo plano, não houveram problemas de *fouling* e/ou de polarização por concentração, contudo o experimento NF ácido indicou possível existência de *fouling* como consequência da interação entre a membrana e o efluente acidificado.

As reduções de DQO alcançadas com os experimentos de NF em diferentes pHs foram significativas, variando de 47% a 59%. Contudo o menor valor obtido foi de 560 ppm e não habilita a utilização do permeado no processo de branqueamento da polpa. Deste modo, orientou-se o trabalho para o uso de membranas de OR com o objetivo de aumentar a redução dos compostos.

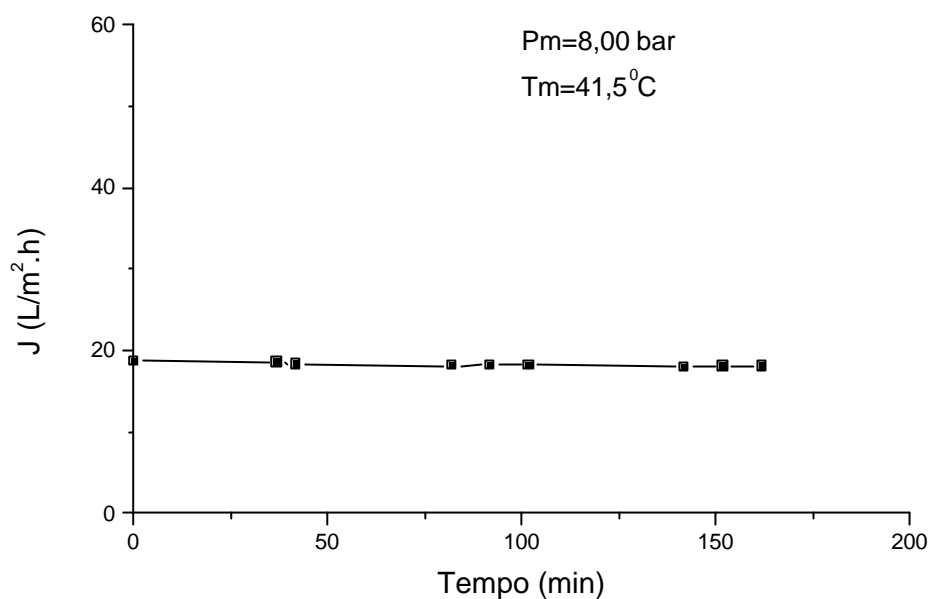


Figura 4-30 - Teste neutro de nanofiltração

Tabela 4-5 – Resultados médios das determinações analíticas realizadas para os experimentos de NF ácido e NF neutro

Experimento	Análises	Alimentação	Concentrado	Permeado
NF ácido	pH	4,04	4,11	4,22
	DQO (ppm)	1209	1193	634
NF neutro	pH	6,98	8,54	8,36
	DQO (ppm)	1599	1591	655

4.2.6 Membrana ORP

O teste de osmose reversa com membrana plana, e amostra ECF13 como alimentação para o teste ORP1 e ECF14 para o experimento ORP2, é mostrado na Figura 4-31. Através dela pode-se constatar que os fluxos dos dois experimentos foram praticamente iguais e constantes com o tempo. Isso indica que não houve formação de *fouling*. O fluxo médio alcançado foi de 17,98 L.m².h⁻¹ na pressão média de 10,80 bar e temperatura média de 40,70°C. As análises realizadas para estes ensaios foram condutividade, pH e DQO, as quais são apresentadas no Apêndice F e os valores médios obtidos indicados na Tabela 4-6. A medida do pH apenas serviu de parâmetro na prevenção de danos às membranas e aos filtros de pré-tratamento. As reduções de condutividade e

DQO foram, respectivamente, de 98% e 87%. Os valores da demanda química de oxigênio, para o efluente permeado, ficaram em torno de 183 ppm.

O processo com a membrana ORP apresentou fluxo permeado médio menor do que os anteriores de UF ($106,00 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; $P_m \approx 2,00 \text{ bar}$) e NF ($20,20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; $P_m \approx 8,00 \text{ bar}$), com exceção da membrana UF512, e maior pressão. O fato salienta a característica de cada processo quanto à pressão necessária para a realização da operação e ao fluxo permeado obtido, como comentado na seção 3.5.2 e seção 4.2.5. Porém as reduções alcançadas foram as maiores até este ponto da pesquisa. A concentração de DQO atingida para o permeado foi bastante baixa, apresentando o valor de 183 ppm, mas ainda não é menor do que 100 ppm e, assim, não atinge o critério de verificação, impossibilitando o aproveitamento do permeado no branqueamento da polpa de celulose. Desta forma, partiu-se para os testes com combinações de membranas visando alcançar maior redução dos compostos. Como ocorrido com os processos anteriores, não foi constatado formação significativa de *fouling* e/ou de polarização por concentração durante os testes de osmose reversa em módulo plano.

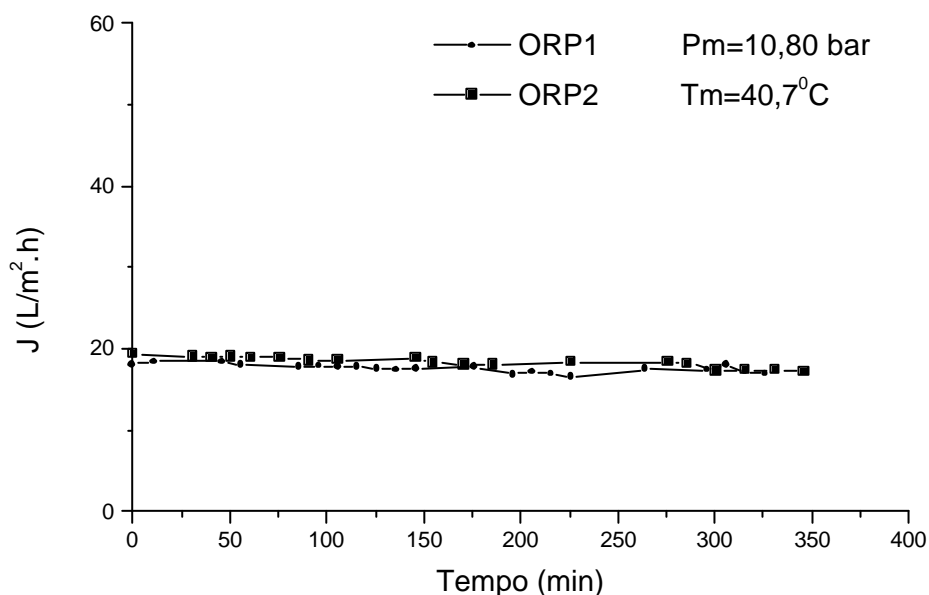


Figura 4-31 - Teste de osmose reversa da ORP

Tabela 4-6 - Resultados médios das determinações analíticas dos testes de osmose reversa da ORP

Análises	Alimentação	Concentrado	Permeado
Condutividade (ms/cm)	9,85	10,20	0,17
pH	10,34	10,10	10,73
DQO (ppm)	1391	1464	183

4.2.7 Combinação UF5+ORP

A primeira combinação testada foi a que utilizou as membranas UF5 e ORP. A escolha da combinação foi baseada no fato de que os testes com a membrana UF10 indicaram baixas reduções, principalmente, em termos de ST e condutividade; os experimentos com a membrana UF512 indicaram remoção elevada de condutividade e DQO, entretanto mostrou valores de fluxo permeado extremamente baixos. Nestes casos, a membrana UF5 poderia se classificar como intermediária, entre as membranas UF10 e UF512, na redução das análises citadas acima. Além disso, o módulo da membrana UF5 é espiral, apresentando maior área do que os módulos anteriores de geometria plana, o que diminui o tempo do experimento, para uma mesma quantidade de efluente, e facilita a operação, como também possibilita o tratamento de maior quantidade de efluente, do que os módulos planos anteriores, quando o tempo é mantido constante. As reduções alcançadas com a membrana ORP foram bastante elevadas e, desta forma, a combinação UF5+ORP poderia ser uma alternativa para aumentar as reduções atingidas após experimentos somente com a membrana ORP.

A passagem do efluente pelas membranas UF5 e ORP foi realizada em etapas separadas. Primeiramente o efluente passou pela UF5 e, posteriormente, seu permeado pela ORP, como mostrado na Figura 4-32. A Figura 4-33 apresenta o teste de ultrafiltração com a membrana espiral de MMC igual a 5000 Da. A amostra de alimentação foi a ECF15. Durante o tempo de experimento, o decaimento do fluxo de efluente permeado foi de 12%, indicando, possivelmente, a existência de polarização por concentração, uma vez que após a limpeza da membrana apenas com água quente, o fluxo de água permeada, praticamente, foi recuperado.

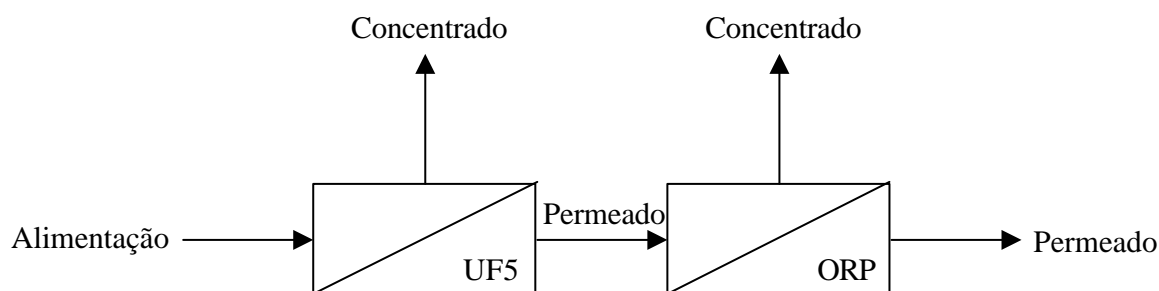


Figura 4-32 – Diagrama representativo da combinação UF5+ORP

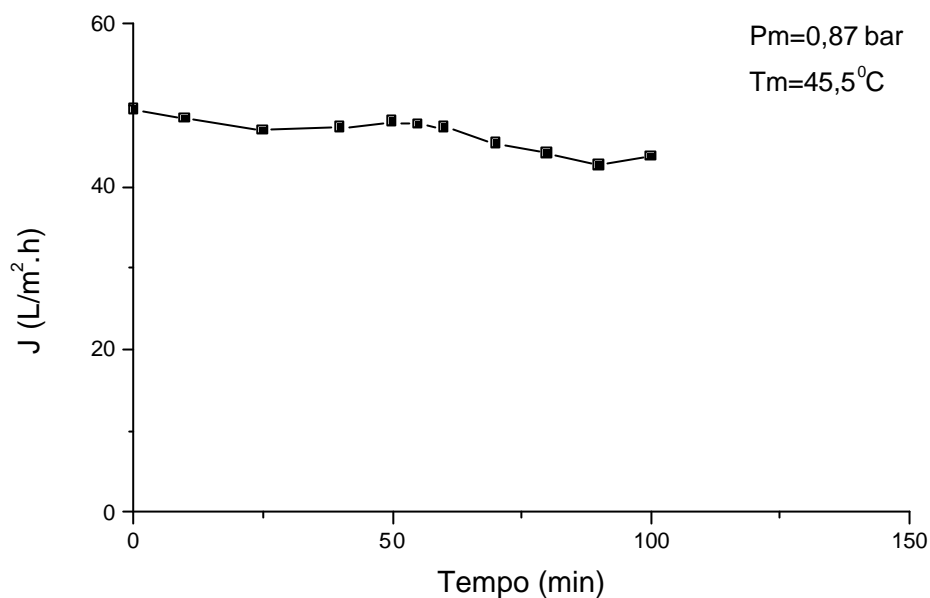


Figura 4-33 - Ultrafiltração da UF5

O teste de osmose reversa realizado com o permeado da UF5 é mostrado na Figura 4-34. Observa-se que os fluxos de permeado obtidos foram praticamente constantes, ao longo do tempo e o valor médio foi de aproximadamente $17,21 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

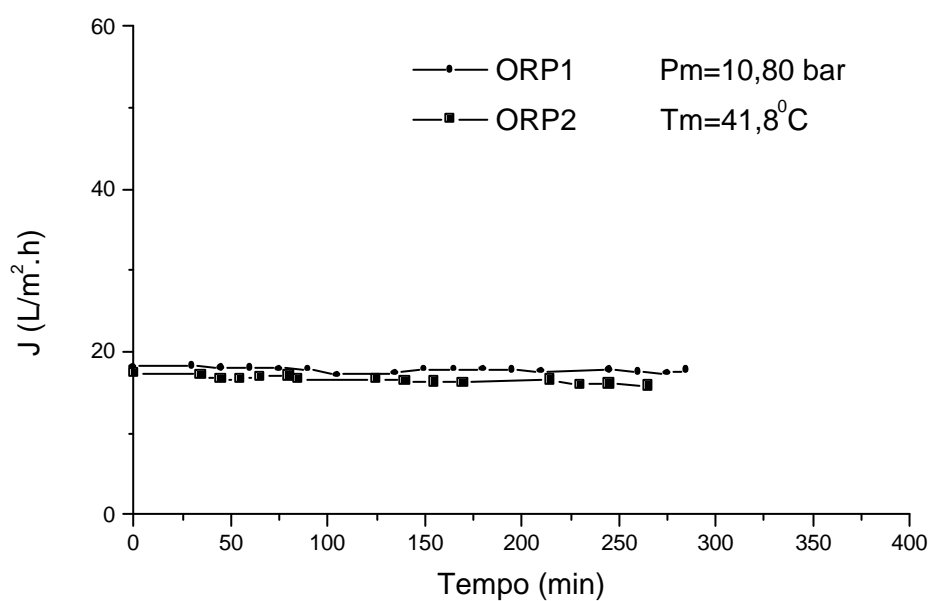


Figura 4-34 - Teste de osmose reversa realizado com o permeado da UF5

As análises realizadas para a combinação UF5+ORP foram: condutividade elétrica, pH, DQO e teor de sódio. A redução de condutividade elétrica, na etapa com a membrana ORP, foi de 98%. A remoção de DQO, ao final da combinação, ficou em torno de 90%. Os valores alcançados foram, em média, de 131 ppm. EKENGREN *et al.* (1991) também pesquisaram a combinação de UF+OR e alcançaram uma remoção de 98,8% para a análise de DQO, porém o efluente utilizado não era ECF e não foi indicado o valor da MMC da membrana de UF.

Devido à grande dificuldade em alcançar valores de DQO menores do que 100 ppm, a análise de sódio foi realizada, com o intuito de investigar se este composto era removido pela membrana de OR. Como trata-se de íon muito pequeno, serviu de parâmetro na avaliação do tamanho das moléculas que passam pela OR. O resultado da determinação de sódio indicou uma remoção de aproximadamente 99%. Com base neste resultado, algumas suposições foram colocadas para explicar os valores de DQO obtidos que, provavelmente, estavam sendo causados por moléculas menores do que o sódio. Uma hipótese é a passagem de gases dissolvidos pela membrana, os quais poderiam estar sendo oxidados no lugar da matéria orgânica ou em conjunto com a mesma e, assim, causarem DQO. Outra hipótese é a passagem de substâncias que tenham grande afinidade com o material da membrana, que poderiam estar contribuindo com os valores de DQO. As duas suposições colocadas poderiam estar ocorrendo individualmente ou conjuntamente, sendo neste último caso uma terceira hipótese.

Os gráficos que mostram as análises realizadas, para a combinação UF5+ORP, estão mostrados no Apêndice G. A Tabela 4-7 indica os valores médios alcançados. Os dados de concentrado e permeado são os alcançados na etapa de passagem do efluente pela membrana ORP.

A combinação UF5+ORP apresentou, em cada etapa, valores de fluxo permeado compatíveis com os atingidos, anteriormente, durante a execução dos processos individuais de ultrafiltração e osmose reversa. Contudo durante a primeira etapa da combinação, que utilizou a membrana UF5 em módulo espiral, houve a indicação da presença de polarização por concentração, o que não foi constatado com os processos anteriores que utilizaram módulos planos.

Ademais, as reduções de condutividade (98%) e DQO (90%) foram bastante elevadas, as quais atingiram os maiores patamares até este ponto da pesquisa. No entanto, o valor médio de DQO encontrado para as amostras de permeado ficou em torno de 131 ppm, o qual é próximo de 100 ppm e, conseqüentemente, do critério de verificação, mas ainda não permite o aproveitamento do permeado no processo de branqueamento da polpa. Sendo assim, outras combinações também foram testadas para investigação de uma melhora ainda maior nos resultados.

Tabela 4-7 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento UF5+ORP

Análises	Alimentação UF5	Alimentação ORP	Concentrado	Permeado
Condutividade (ms/cm)	-	8,23	8,50	0,17
pH	-	10,07	9,92	10,34
DQO (ppm)	1257	965	1040	131
Na (ppm)	2990	3205	-	35,7

4.2.8 Membrana ORE: processo em dois estágios

Dentre os PSM testados anteriormente que não utilizaram combinações, o que atingiu as melhores reduções foi o de OR. Sendo assim, para que os resultados alcançados pudessem ser melhores dos que os obtidos com a combinação UF5+ORP optou-se pelo uso de um processo que utilizasse apenas membranas de OR. Com esta finalidade foi realizado o teste com a membrana ORE em dois estágios. Escolheu-se o módulo espiral para a execução dos testes com o objetivo de facilitar a realização da operação. Como já comentado na seção 4.2.7, os módulos espirais, quando apresentam maior área do que os planos, possibilitam o tratamento de maior quantidade de efluente dentro de um mesmo tempo ou diminuem o tempo do experimento quando a mesma quantidade de efluente é tratada. Neste caso, o módulo espiral da membrana ORE apresenta maior área do que o módulo plano da membrana ORP e, por isso, a primeira foi escolhida para a realização do teste.

Neste processo o efluente passou, no primeiro estágio, pela membrana ORE. Todo o permeado obtido foi recolhido. No segundo estágio do processo, o permeado recolhido no primeiro estágio passou pela membrana ORE, a qual é a mesma do primeiro estágio. O sistema utilizado é mostrado no diagrama da Figura 4-35. A Figura 4-36 mostra a variação do fluxo de permeado em função do tempo para a primeira passagem de efluente pela membrana de osmose reversa em espiral. A amostra de alimentação usada foi a ECF16. Verifica-se a existência de polarização por concentração, como ocorrido com a membrana UF5. Quando o efluente passou pela primeira vez pela membrana ORP, na seção 4.2.6, não foi verificado decréscimo do fluxo de efluente permeado, portanto, a presença de polarização no ensaio com a membrana ORE pode ter sido promovida pelo tipo de módulo utilizado, uma vez que a quantidade de efluente utilizada nos dois testes, ORP e primeira ORE da combinação ORE+ORE, foi a mesma.

A Figura 4-37 mostra a segunda passagem da amostra ECF16 pela membrana de ORE, indicando que o fluxo é quase constante e apresenta valor médio de $12,84 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. As análises obtidas são mostradas no Apêndice H e indicaram uma remoção de condutividade e DQO, respectivamente, de 99,6% e 89%, sendo estes valores quase equivalentes aos alcançados com a

combinação UF5+ORP. A média dos resultados é apresentada na Tabela 4-8. Os dados de concentrado e permeado são os obtidos com a segunda passagem do efluente pela membrana ORE.

O processo com a membrana ORE realizado em dois estágios apresentou, nas duas etapas, fluxo permeado levemente menor do que os obtidos com a membrana ORP testada anteriormente. Ademais, durante a primeira passagem do efluente pela membrana ORE foi constatada a possível existência de polarização por concentração, como ocorrido com a membrana UF5 em módulo espiral. Neste caso, como comentado acima, a presença de polarização pode ter sido promovida pelo tipo de módulo utilizado, já que durante a passagem do efluente pela primeira vez pela membrana ORP em módulo plano não houve a ocorrência de tal fenômeno. Contudo não é possível afirmar que o tipo de módulo seja a única causa da indicação de presença de polarização, já que as membranas ORP e ORE não são as mesmas, apesar de apresentarem características muito semelhantes.

As reduções alcançadas com o processo de ORE em dois estágios foram elevadas, apresentando a maior redução de condutividade até este ponto da pesquisa, sendo este valor de 99,6%. Quanto à DQO, a remoção foi equivalente a atingida com a combinação UF5+ORP apresentando apenas 1% de diferença, com um valor de 89% de redução. No entanto, a concentração média alcançada para as amostras de permeado foi de aproximadamente 172 ppm. Este valor não atinge o critério de verificação, que requer concentrações de DQO menores do que 100 ppm para que o permeado possa ser aproveitado do setor de branqueamento da polpa e o fechamento parcial do circuito possa ser realizado.

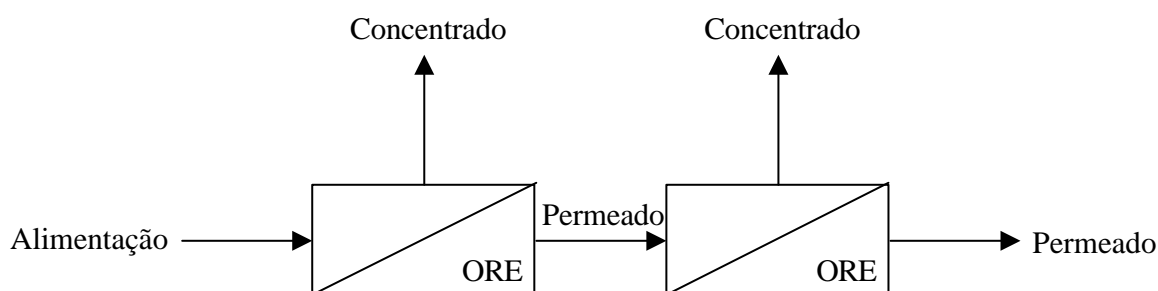


Figura 4-35 - Diagrama representativo do processo com a membrana ORE realizado em dois estágios

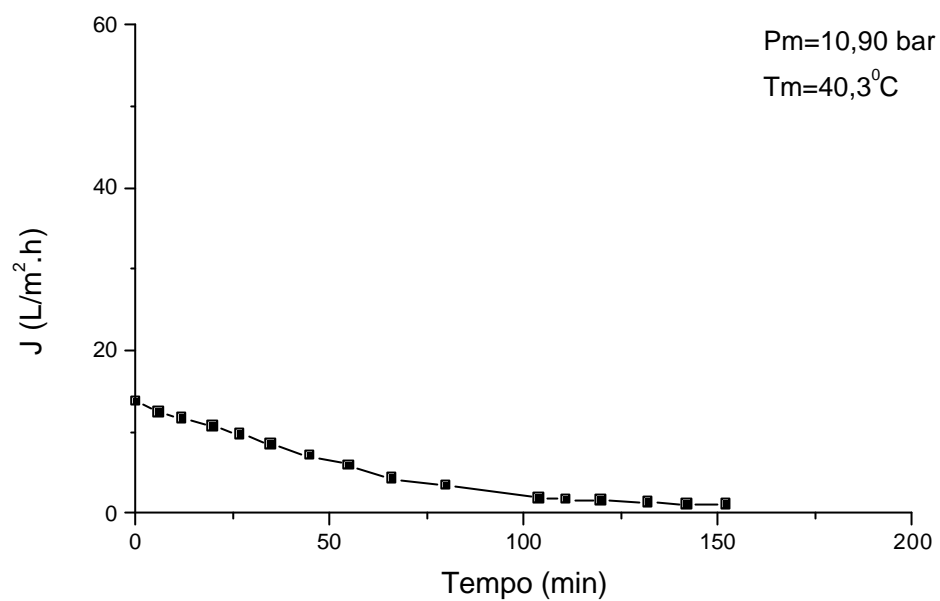


Figura 4-36 - Teste de osmose reversa da ORE (primeira passagem pela membrana)

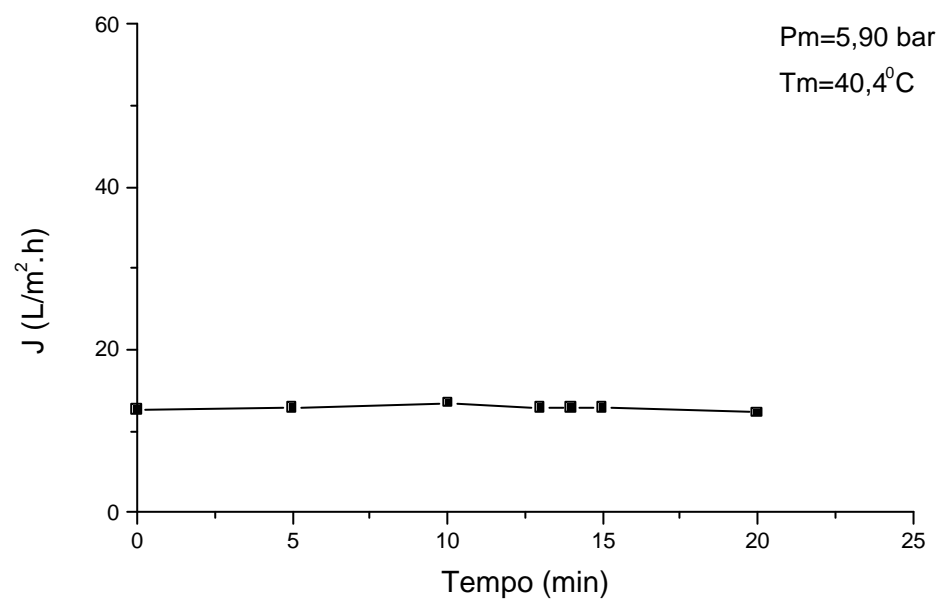


Figura 4-37 - Teste de osmose reversa da ORE (segunda passagem pela membrana)

Tabela 4-8 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento com a membrana ORE realizado em dois estágios

Análises	Alimentação (1ª ORE)	Alimentação (2ª ORE)	Concentrado	Permeado
Condutividade ($\mu\text{s/cm}$)	8620	871	1044	34,4
pH	9,97	9,58	8,86	9,69
DQO (ppm)	1530	258	260	172

4.2.9 Combinação ORE+ORP

A execução desta combinação foi preparada de forma que o efluente passou pela membrana ORE e, em seguida, seu permeado pela membrana ORP, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 4-38. Esta combinação foi testada pelo fato de que ao comparar-se a passagem de efluente pela membrana de OR espiral com a plana verificou-se pequena diferença de coloração visual. Além disso, de acordo com os experimentos anteriores com tais membranas, a retenção em termos de DQO é de aproximadamente 87% para a ORP e de 83% para a ORE. Portanto, decidiu-se pela execução do teste com a utilização das duas membranas com o objetivo de verificar se as reduções atingidas com os ensaios anteriores poderiam ser ainda maiores. Entretanto, a combinação ORE+ORP não apresentou comportamento de fluxo diferente dos já apresentados anteriormente. Os gráficos de fluxo permeado versus tempo são mostrados na Figura 4-39 e Figura 4-40. A amostra de efluente de alimentação utilizada foi a ECF16. O fluxo médio atingido na segunda etapa foi de $21,78 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ e as reduções de condutividade e DQO foram as mesmas que para a combinação ORE+ORE. Os gráficos de retenção são apresentados no Apêndice I e os resultados médios obtidos com as análises são mostrados na Tabela 4-9. Os valores médios de concentrado e permeado apresentados são os alcançados na etapa de passagem do efluente pela membrana ORP.

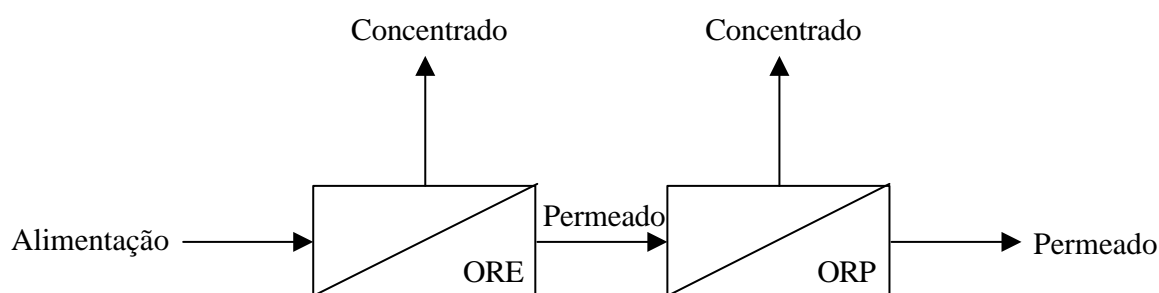


Figura 4-38 - Diagrama representativo da combinação ORE+ORP

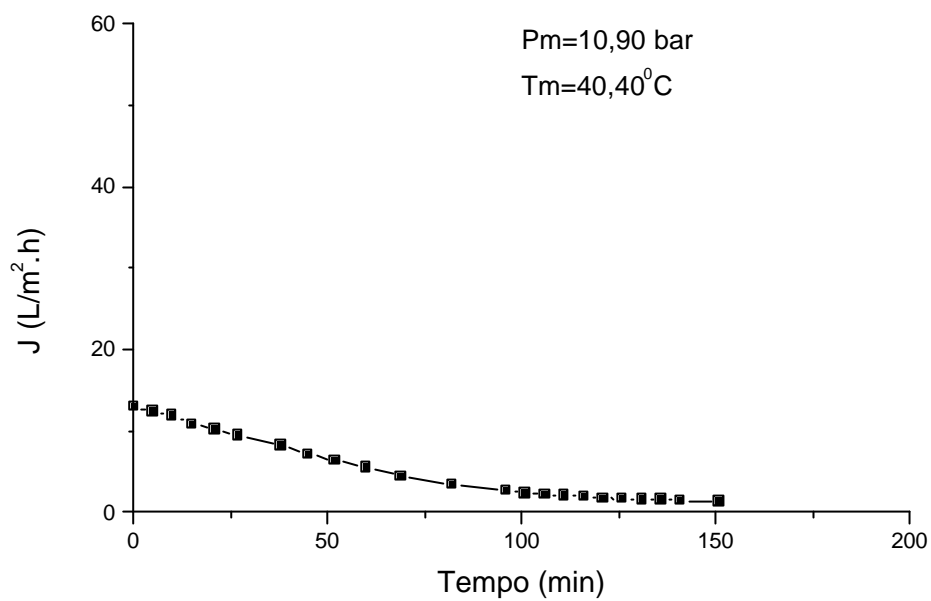


Figura 4-39 - Teste de osmose reversa da ORE (primeira etapa da combinação ORE+ORP)

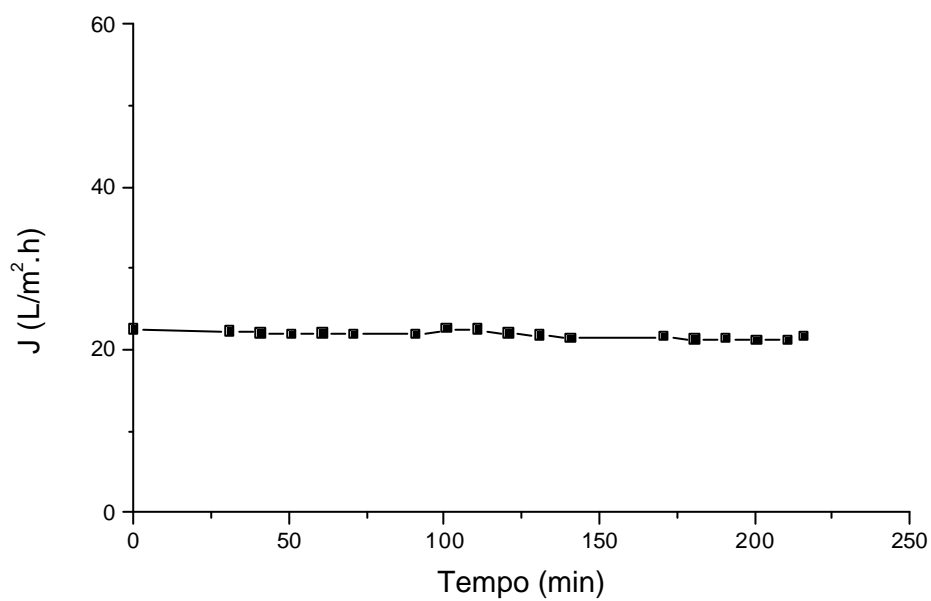


Figura 4-40 - Teste de osmose reversa da ORP (segunda etapa da combinação ORE+ORP)

Tabela 4-9 - Resultados médios das determinações analíticas realizadas para o experimento
ORE+ORP

Análises	Alimentação ORE	Alimentação ORP	Concentrado	Permeado
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	8620	951	977	22,1
pH	9,97	9,28	8,52	9,09
DQO (ppm)	1530	239	236	170

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A investigação sobre a flotação das fibras, do efluente alcalino do branqueamento da polpa, como pré-tratamento anterior à passagem de efluente pelas membranas mostrou que:

- a flotação das fibras do efluente foi alcançada para a concentração de 15 e 25 ppm de floculante Mafloc 2880 A com 400 ppm de coagulante sulfato de alumínio, na pressão de 3 atm;
- as remoções de sólidos totais e condutividade não foram significativas para o processo de flotação e nem para a filtração em papel de filtro rápido;
- as análises de turbidez alcançaram melhores resultados para a filtração em papel de filtro rápido, já que após a flotação o efluente ainda contém sólidos suspensos visíveis na solução subnadante;
- o pH diminuiu após a FAD, provavelmente como consequência da dissociação do sulfato de alumínio, na qual o Al^{+3} foi praticamente removido com as fibras e o SO_4^{-2} permaneceu em solução, estando suscetível a combinações com outras substâncias e, conseqüentemente, provocar acidez;
- a adição de alumínio ao efluente não alterou o teor de ST.

Com exceção da análise de turbidez, pode-se dizer que, dentro das condições testadas, a eficiência dos processos de FAD e de filtração com papel de filtro rápido foi semelhante. Contudo, a análise global das determinações analíticas orienta a escolha do processo para o uso da filtração com papel de filtro rápido. Apesar de a flotação ter atingido uma remoção de fibras de 95%, ainda havia a presença de partículas grosseiras, as quais, provavelmente, causariam danos, quanto a entupimento, às membranas utilizadas nos ensaios posteriores. Cabe salientar que, em termos

industriais, não é possível afirmar qual a opção mais viável, pois à medida que os filtros tornam-se saturados, é necessária a limpeza dos mesmos, o que pode ser um processo dispendioso.

No estudo do tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa pelo processo de separação por membranas verificou-se que todos os processos testados trouxeram uma melhoria das características do efluente. As reduções significativas dos parâmetros analisados alcançadas com cada processo são apresentadas abaixo:

- UF30 → turbidez (59-89%, dentro da faixa de pressão de 1 a 4 bar);
- UF10 → AOX (34%), Fe (53%), Mg (19%), Ca (18%), K (32%) e Mn (45%), porém foram executadas apenas para uma amostra, coletada no primeiro experimento, por isso necessitam de maior confirmação, turbidez (92%);
- UF512 → condutividade (96%), DQO (83%);
- NF alcalina → DQO (55%);
- NF ácida → DQO (47%);
- NF neutra → DQO (59%);
- ORP → condutividade (98%), DQO (87%);
- UF5+ORP → condutividade (98%, na etapa ORP), sódio (99%), DQO (90%);
- ORE+ORE → condutividade (99,6%), DQO (89%);
- ORE+ORP → condutividade (99,6%), DQO (89%).

Os fluxos permeados obtidos durante a realização dos testes foram considerados aceitáveis e coerentes com o processo utilizado em cada caso, com exceção da membrana UF512 que apresentou comportamento de membrana de OR. Vale destacar que as condições operacionais podem ser modificadas em busca de fluxos maiores, pois a retenção das membranas depende, basicamente, da seletividade, embora deva-se ter o cuidado com a pressão em processos de UF.

Quanto aos módulos, constatou-se a presença de polarização por concentração e/ou *fouling* nos módulos espirais, enquanto que nos planos tal fenômeno não foi verificado. Entretanto, não é possível afirmar que a presença de polarização por concentração e/ou *fouling* seja devido ao tipo de módulo, pois as membranas utilizadas nos módulos planos e espirais não foram as mesmas.

O processo que mais se aproximou da meta proposta de utilização do permeado na fabricação da polpa branqueada foi a combinação UF5+ORP, visto que o mesmo apresentou, para

as amostras de permeado, os menores valores para as análises de DQO ($\cong 131$ ppm), a maior remoção de DQO ($\cong 90\%$), reduções de condutividade compatíveis ou melhores do que os demais processos testados e bons resultados de fluxo permeado (UF5: $46,40 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e ORP: $17,21 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Além disso, quando comparado com os processos de ORE em dois estágios e ORE+ORP, que obtiveram características de fluxo, de redução de DQO e de condutividade semelhantes aos atingidos com o processo UF5+ORP, a combinação UF5+ORP pode ser considerada uma melhor alternativa por envolver processos de UF e de OR, o que em termos industriais poderia contribuir com a minimização dos gastos de energia em relação à pressão, enquanto que as outras combinações utilizam apenas membranas de OR.

No entanto, o valor de DQO de 131 ppm, alcançado com a combinação UF5+ORP, não foi suficiente para o aproveitamento do permeado no setor de branqueamento da polpa de celulose, pois não atendeu ao critério de ser menor do que 100 ppm, apesar de representar uma redução de aproximadamente 90% e apresentar um permeado incolor. O valor de DQO obtido nas amostras de permeado depende, basicamente, da DQO medida nas amostras de alimentação, contudo a redução percentual alcançada com os PSM testados neste trabalho para o efluente alcalino do branqueamento da polpa será sempre a mesma, o que foi verificado pela realização dos testes com diferentes lotes de efluente. Desta forma, algumas sugestões são colocadas na próxima seção.

5.2 SUGESTÕES

Ao processo de flotação por ar dissolvido é sugerido a orientação do trabalho à pesquisa:

- dos parâmetros ótimos do processo, já que o efluente estudado apresenta características variáveis;
- da variação de pH, tanto nos ensaios de *Jar Test*, quanto nos experimentos de flotação.

Nos processos de separação por membranas, como sugestão para trabalhos futuros, orienta-se a pesquisa à investigação da mudança de parâmetros tais como:

- a pressão, pois de acordo com GARDIOL (2000) a retenção nos processos de UF pode ser afetada pela variação da pressão;
- o pH, uma vez que nos processos de NF testados em diferentes pH verificou-se que a retenção em termos de DQO não foi a mesma;
- o material das membranas, já que após as remoções de sódio passou-se a crer na possibilidade de afinidade do material da membrana com compostos presentes no

efluente, o que pode contribuir com a passagem dos mesmos pelas membranas e/ou de existência de gases dissolvidos na solução permeada.

Considerando a hipótese de existência de gases dissolvidos na solução permeada, um estudo sobre a retirada de gases do efluente em questão, antes ou após aos processos com membranas, poderia ser uma alternativa de auxílio na redução das concentrações de DQO a valores menores do que 100 ppm.

Um dos pontos importantes que também deve ser destacado nos PSM é que o concentrado obtido durante os testes realizados não deve ser enviado diretamente à estação de tratamento de efluentes, devido ao seu alto teor de matéria orgânica, cor e outros poluentes, sendo representante de toda a contaminação retida pelos PSM aplicados neste trabalho. Neste caso, a pesquisa realizada por LAGE (1998) é uma boa recomendação, a qual orienta o tratamento do concentrado por oxidação de Fenton e, em seguida, ter sua degradação final em um processo biológico convencional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, AWWA, WEF, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C., 20th edition, 1998.
- APHA, AWWA, WPCF, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D.C., 19th edition, 1995.
- AWWA, “Água Tratamento e Qualidade”, editora Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro-Brasil, 1964.
- BAKER *et al.*, “Membrane Separation Systems”, Noyes Data Corporation, 1991.
- BYRNE, W. “Reverse Osmosis – A Practical Guide for Industrial User”, Tall Oaks Publishing Inc., 1995.
- DREW Produtos Químicos, “Princípios de Tratamento de Água Industrial”, editora Drew Produtos Químicos Ltda., São Paulo-Brasil, 1979.
- EKENGREN, Ö. *et al.*, “Treatment of Bleach – Plant Effluents with Membrane Filtration and Sorption Techniques”, *Water Science and Technology*, v. 24, n. 3, pp. 207-218, 1991.
- FÉRIS, L. A., “Aproveitamento de Subprodutos do Beneficiamento de Carvão Mineral na Remoção de Poluentes por Sorção – Flotação FAD”, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 2001.
- FÉRIS, L. A., “Utilização de um Rejeito de Carvão na Remoção de Íons Cu, Zn e Ni por Sorção-Flotação (Processo FPS)”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1998.
- FÉRIS, L. A., RUBIO, J., “Dissolved Air Flotation (DAF) Performance at Low Saturation Pressures”, *Filtration & Separation*, v. 36, pp. 61-65, novembro de 1999.
- FERREIRA, E. G. F., “Estudo da Concentração do Soro Ácido de Queijo por Ultrafiltração”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2000.
- GARDIOL, J. K. M., “Estudo da Influência de Parâmetros Operacionais em Membranas de Ultrafiltração com Solutos Macromoleculares”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2000.
- GAUDIN, A. M., “Flotation”, McGraw-Hill 2^a edição, 1957.

- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., “Processos de Separação por Membranas”, Apostila do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, 1997.
- JUUTI, S., VARTIAINEN, T., RUUSKANEN, J., “Formation of organochlorine Compounds in Kraft Pulp Bleaching Processes”, *Chemosphere*, v. 33, n. 12, pp. 2431-2440, 1996.
- KEMENY, T. E., BANERJEE, S., “Relationships Among Effluent Constituents in Bleached Kraft Pulp Mills”, *Wat. Res.*, v. 31, n. 7, pp. 1589-1594, 1997.
- KOYUNCU, I., YALCIN, F., OZTURK, I., “Color Removal of High Strength Paper and Fermentation Industry Effluents With Membrane Technology”, *Water Science and Technology*, v. 40, pp. 241-248, 1999.
- KUAJARA, ° D. P., “Remoção de Óleos Emulsificados por Flotação por Ar Dissolvido”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1983.
- LAGE, L. E. C., “Processos Híbridos Aplicados ao Tratamento do Efluente de Branqueamento da Indústria de Polpa e Papel”, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 1998.
- LAGE, L. E. C., SANT’ ANNA Jr, G. L., NOBREGA, R., “Molecular Weight Distribution of Chlorolignin in Bleached Kraft Effluent by GPC and Ultrafiltration”, *Bioresource Technology*, v. 68, pp. 63-70, 1999.
- LANARA, “Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de Origem Animal e seus Ingredientes – II Métodos físicos e químicos”, LANARA – Laboratório Nacional de Referência Animal, Ministério da Agricultura – Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria 001/81 – de 07/10/1981.
- LYNCH, A. J. *et al.*, “Mineral and Coal Flotation Circuits”, v. 3, D. W. Fuerstenau / Advisory editor, 1981.
- MULDER, M., “Basic Principle of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publishers, 2^a edição, 1996.
- MUÑOZ, M. E. S., “Aplicação de uma Coluna de Flotação Modificada no Tratamento de Sulfetos Metálicos”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1993.
- MUÑOZ, M. E. S., “Separação de Óleos Emulsificados por Flotação Não Convencional”, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1998.
- NETTO, J. M. A., “Tratamento de Águas de Abastecimento”, editora da Universidade de São Paulo, São Paulo-Brasil, 1966.
- OSMONICS, “Filters, Filter Device & Transfer Membranes”, Lab Catalog, Minnetonka, 2000.

- OSMONICS, Nanofiltration Membrane Packs, extraído de <http://www.osmonics.com/products/page171.htm>, em setembro de 2001.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, ed. McGraw Hill, 1999.
- PINHO, M. N *et al.*, “Integration of Flotation/Ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent”, *Pulp & Paper Canada*, v. 104, n. 4, pp. 50-54, 2000.
- POUET, M. F. e GRASMICK, A., “Electrocoagulation and Flotation: Applications in Crossflow Microfiltration”, *Filtration & Separation*, v. 31, n. 3, pp. 269-272, Maio de 1994.
- RODRIGUES, R. T., “Tratamento de Águas Oleosas de Plataformas Marítimas por Flotação por Gás Dissolvido”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1999.
- ROSA, M. J., PINHO, M. N., “The Role of Ultrafiltration and Nanofiltration on the Minimization of the Environmental Impact of Bleached Pulp Effluents”, *Journal of Membrane Science*, v. 102, pp. 155-161, 1995.
- RUBIO, J., “Environmental Applications of the Flotation Process”, em: *Effluent Treatment in the Mining Industry*, editores: Castro S. H., Vegara, F., Sanches, M., Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Concepcion, Chile, pp. 335-355, 1998.
- SARAIVA, S. M., “Relatório de Estágio – Empresa: Riocell S. A.”, Departamento de Engenharia Química / UFRGS, 1998-1999.
- SCHULSE, H. J., “Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation”, v. 4, D. W. Fuerstenau / Advisory editor, 1984.
- SENAI/IPT, “Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica”, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. (IPT), Escola SENAI Theobaldo De Nigris, v. 1, 2.ª edição, 1988.
- SILVA, M. C., “Remoção de Íon Cobre por Flotação por Ar Dissolvido”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEM/UFRGS, 1994.
- SILVA, J. B. A., “Estudo do Rejuvenescimento de Membranas de Poliamida de Osmose Reversa Utilizando Ácido Tânico”, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2001.
- SINGH, S., MATSUURA, T., RAMAMURTHY, P., “Treatment of Coating Plant Effluent with a Ultrafiltration Membrane”, *Tappi Journal*, v. 82, n. 4, pp. 146-155, abril de 1999.
- STEPHENSON, R. J., DUFF, S. J. B., “Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent – I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity”, *Wat. Res.*, v. 30, n. 4, pp. 781-792, 1996.

- SUTULOV, A., “Flotacion de Minerales”, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Concepción, 1963.
- SVANBERG, O., BENGTSSON, BENGT – ERIK, “Impact of Bleached Pulp Mill Effluents on the Aquatic Environment (The Swedish Environment/Cellulose Project) – a case study”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 16, pp. 189-199, 1996.
- TESSELE, F. S., “Relatório do Estágio Supervisionado”, Escola de Engenharia, DEQUI/UFRGS, 1998.
- THOMPSON, G. *et al.*, “The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: a Review”, *Bioresource Technology*, v. 77, pp. 275-286, 2001.
- ZABEL, T. F., “Flotation in Water Treatment”, em: *Innovations in Flotation Technology*, editores: Mauros, P. and Matis, K. A., NATO ASI Series, Série E: Applied Science, v. 208, pp. 431-454, 1992.

APÊNDICE A

Dados da compactação das membranas:

Tabela A. 1–Dados experimentais da Figura 4-7 - Compactação das membranas

UF 30		UF 10		UF 512		NF	
Tempo (min)	J (L/m ² .h)	Tempo (min)	J (L/m ² .h)	Tempo (min)	J (L/m ² .h)	Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	357,80	0	270,76	0	6,62	0	50,51
5	345,46	5	268,34	16	6,66	3	50,09
10	337,68	10	263,63	32	6,57	6	49,93
15	300,53	15	263,63	47	6,42	16	50,01
20	294,66	20	256,86	74	6,41	27	49,27
25	273,20	25	254,70	160	6,12	37	49,11
30	273,20	30	252,54	176	6,16	48	48,55
35	261,32	35	248,40	230	6,53	58	48,63
40	265,97	40	246,35	251	6,55	82	47,48
45	254,70	45	246,35	265	6,61	93	47,48
50	254,70	50	240,44	278	6,56	104	47,18
55	259,09	55	240,44			115	46,89
60	252,54	60	240,44			126	46,52
65	259,09	65	238,54			137	46,31
70	254,70	70	234,79			150	46,31
75	254,70	75	234,79			161	46,31
80	259,09	80	232,99			172	45,96
85	254,70	85	231,19			184	46,67
90	268,34	90	231,19			195	46,52
		95	229,43			205	46,17
		100	229,43			217	45,82
		105	225,97			229	45,68
		110	225,97			241	45,68
		115	222,62			252	45,54
		120	222,62			263	45,20
		125	219,38			275	45,20
		130	219,38			286	44,93
		135	217,80			298	44,79
		140	216,22			313	44,86
		145	213,16			321	44,46
		150	214,67			333	44,20
		155	213,16			345	44,59
		160	213,16			356	44,46
		165	213,16			369	44,20
		170	211,64			381	44,07

	175	211,64		393	44,26
	180	211,64			
	185	211,64			
	190	211,64			
	195	211,64			
	200	211,64			
	205	211,64			

APÊNDICE B

Dados experimentais para a membrana de UF30:

Tabela B. 1–Valores coletados para o experimento de permeação (Figura 4-8)

Pressão (bar)	J (L/m ² .h)			
	Água (teste 1)	Efluente (teste 1)	Água (teste 2)	Efluente (teste 2)
0,50	35,10	16,88	48,06	34,56
1,00	61,74	28,19	64,66	43,24
1,50	94,82	82,58	96,12	67,90
2,00	131,83	116,93	122,94	88,24
2,50	185,00	139,54	158,22	105,12
3,00	225,14	158,69	192,10	110,77
3,50	266,04	163,37	246,42	128,09
4,00	288,97	--	252,61	125,24

Tabela B. 2–Dados de sólidos totais (Figura 4-9)

Pressão (bar)	Sólidos totais (ppm)			
	C (teste 1)	P (teste 1)	C (teste 2)	P (teste 2)
1,00	6800	7005	6725	6810
2,00	6280	6655	7245	6880
3,00	6815	6500	7055	5750
4,00	7485	6720	6950	5800

Tabela B. 3–Dados de condutividade (Figura 4-10)

Pressão (bar)	Condutividade (mS/cm)			
	C (teste 1)	P (teste 1)	C (teste 2)	P (teste 2)
1,00	8,06	8,02	7,78	7,88
2,00	7,72	7,80	8,08	7,86
3,00	8,05	7,80	8,12	7,82
4,00	8,03	7,80	8,14	7,80

Tabela B. 4–Dados de pH (Figura 4-11)

Pressão (bar)	pH			
	C (teste 1)	P (teste 1)	C (teste 2)	P (teste 2)
1,00	9,27	9,73	9,34	9,35
2,00	8,26	9,44	9,31	9,32
3,00	8,28	9,67	9,30	9,30
4,00	8,70	9,37	9,32	9,32

Tabela B. 5–Dados de turbidez (Figura 4-12)

Pressão (bar)	Turbidez (NTU)			
	C (teste 1)	P (teste 1)	C (teste 2)	P (teste 2)
1,00	25,40	5,87	22,10	2,40
2,00	21,60	5,00	24,90	2,75
3,00	22,60	5,83	24,80	4,14
4,00	25,20	10,30	28,80	4,91

APÊNDICE C

Gráficos e dados experimentais coletados para a membrana de UF10:

Tabela C. 1–Dados de fluxo da Figura 4-13 - Teste de permeação da UF10

Pressão (bar)	J (L/m ² .h)	
	Água	Efluente
0,50	38,70	38,30
1,00	60,44	54,79
1,50	84,53	92,20
2,00	111,10	110,48
2,50	136,91	119,95
3,00	161,57	129,24
3,50	183,24	128,45
4,00	207,25	131,98

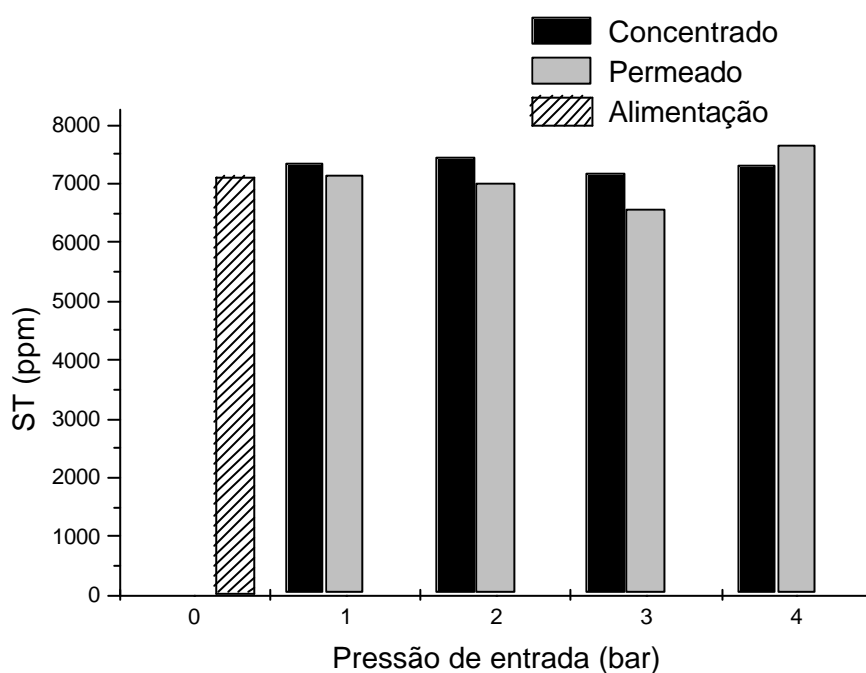


Figura C. 1-Análises de sólidos totais obtidas durante o teste de permeação

Tabela C. 2–Dados de sólidos totais da Figura C. 1

Pressão (bar)	Sólidos totais (ppm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0,00	--	--	7101
1,00	7340	7155	
2,00	7460	7010	
3,00	7180	6585	
4,00	7305	7645	

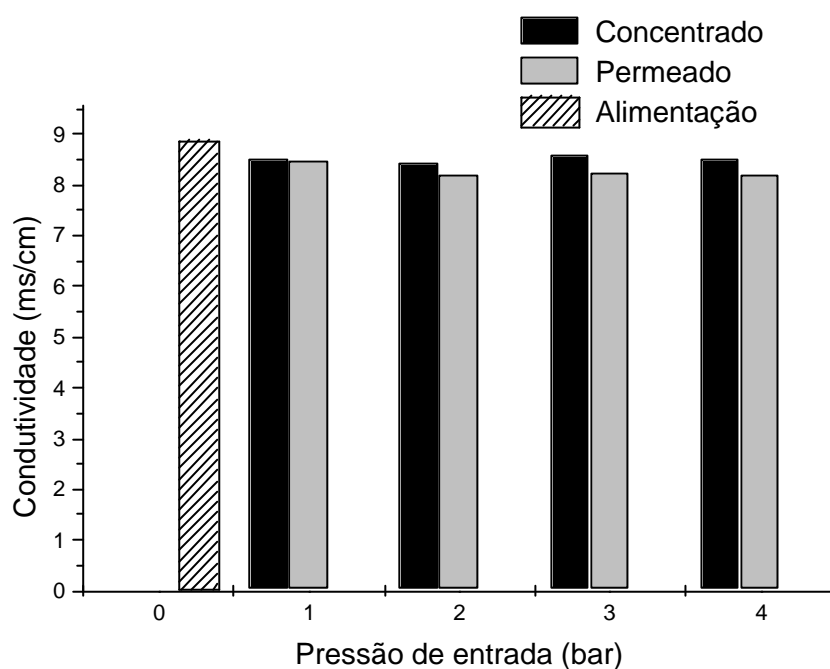


Figura C. 2-Análises de condutividade obtidas durante o teste de permeação

Tabela C. 3–Dados de condutividade da Figura C. 2

Pressão (bar)	Condutividade (mS/cm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0,00	--	--	8,85
1,00	8,52	8,47	
2,00	8,43	8,19	
3,00	8,59	8,24	
4,00	8,52	8,20	

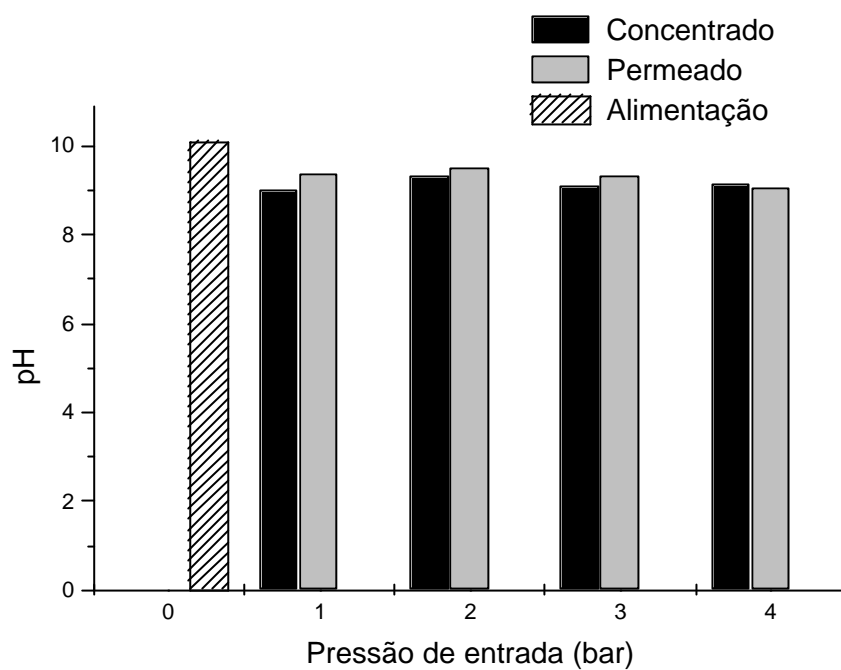


Figura C. 3-Análises de pH obtidas durante o teste de permeação

Tabela C. 4-Dados de pH da Figura C. 3

Pressão (bar)	pH		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0,00	--	--	10,09
1,00	9,00	9,36	--
2,00	9,35	9,53	--
3,00	9,09	9,35	--
4,00	9,16	9,05	--

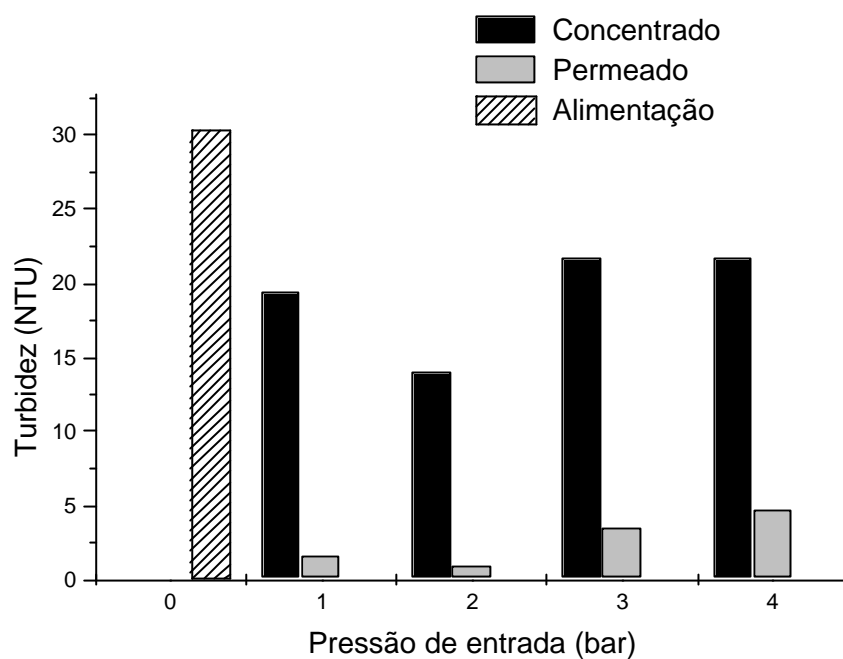


Figura C. 4-Análises de turbidez obtidas durante o teste de permeação

Tabela C. 5-Dados de turbidez da Figura C. 4

Pressão (bar)	Turbidez (NTU)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0,00	--	--	30,30
1,00	19,40	1,62	
2,00	14,00	0,98	
3,00	21,70	3,45	
4,00	21,70	4,74	

Tabela C. 6-Dados experimentais da Figura 4-14 - Teste de ultrafiltração da UF10

Tempo (min)	UF1 - J (L/m ² .h)	Tempo (min)	UF2 - J (L/m ² .h)
0	111,73	0	117,40
10	111,32	5	117,86
20	111,32	16	116,04
30	109,69	30	114,28
40	109,29	35	114,28
50	108,90	45	112,57
60	107,72	50	111,73
70	108,11	67	110,50
80	109,69	77	111,32
90	108,50	82	110,09
100	107,72	90	110,09
110	108,11	96	109,29
120	108,11	108	108,50
130	108,90	114	108,50
140	110,09	120	108,11
150	110,90	125	107,72
160	109,69	135	107,34
170	108,50	141	106,96
180	111,32	155	106,58
190	111,32	161	106,58
200	110,09	166	106,20
210	110,50	172	106,20
220	111,32	180	105,46
230	109,69	185	104,72
240	110,50	195	103,64
250	112,15	205	104,00
260	111,32	215	104,00
270	109,29	225	103,28
280	108,90	230	104,00
290	108,90	240	111,32
300	108,50	250	108,50
310	108,90	260	114,28
320	109,69	270	112,99
330	110,50	276	111,73
340	109,29	287	111,32
350	107,34	292	110,50
360	106,20	297	110,50
370	104,72	302	110,09
380	109,69	307	109,29
390	110,09	315	108,50
400	110,09	320	108,50

Tabela C. 7–Dados de sólidos totais da Figura 4-15

Tempo (min)	Sólidos Totais (ppm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	6845	6640	7101
40	6665	6680	
70	6685	6655	
100	6545	6800	
130	6955	6805	
170	7030	6760	
200	7040	6745	
230	7275	6770	
270	7105	7015	
310	7105	6855	
340	6335	6705	

Tabela C. 8–Dados de sólidos totais da Figura 4-16

Tempo (min)	Sólidos totais (ppm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	6985	6670	7030
45	6950	6605	
90	6900	6670	
135	7000	--	
180	6970	6595	
225	6975	6625	
270	7050	6665	
315	7010	6645	

Tabela C. 9–Dados de condutividade da Figura 4-17

Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	8,47	8,29	8,85
40	8,26	8,24	
70	8,38	8,31	
100	8,29	8,23	
130	8,35	8,35	
170	8,50	8,32	
200	8,26	8,32	
230	8,66	8,20	
270	8,46	8,36	
310	8,59	8,39	
340	8,55	8,46	

Tabela C. 10–Dados de condutividade da Figura 4-18

Tempo (min)	Condutividade (mS/cm)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	8,56	8,24	8,48
45	8,56	8,23	
90	8,58	8,22	
135	8,59	8,21	
180	8,56	8,22	
225	8,56	8,22	
270	8,54	8,24	
315	8,52	8,22	

Tabela C. 11–Dados de pH da Figura 4-19

Tempo (min)	pH		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	9,36	9,65	10,09
40	9,65	9,68	
70	9,60	9,75	
100	9,66	9,84	
130	9,76	9,66	
170	9,65	9,51	
200	9,65	9,61	
230	9,31	9,64	
270	9,28	9,66	
310	9,52	9,48	
340	9,62	9,59	

Tabela C. 12–Dados de pH da Figura 4-20

Tempo (min)	pH		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	8,94	9,16	8,80
45	8,98	9,14	
90	8,91	9,10	
135	8,85	9,06	
180	8,85	9,07	
225	8,83	8,98	
270	8,60	9,04	
315	8,77	9,01	

Tabela C. 13–Dados de turbidez da Figura 4-21

Tempo (min)	Turbidez (NTU)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	17,20	3,21	30,30
40	11,40	2,95	
70	15,00	2,60	
100	12,20	0,87	
130	11,50	3,63	
170	16,00	3,24	
200	13,00	3,50	
230	15,40	1,14	
270	16,20	2,54	
310	17,50	3,67	
340	17,70	3,12	

Tabela C. 14–Dados turbidez da Figura 4-22

Tempo (min)	Turbidez (NTU)		
	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	16,80	0,95	14,00
45	15,70	1,01	
90	15,00	1,00	
135	15,00	0,93	
180	14,50	1,03	
225	14,20	1,01	
270	14,60	1,03	
315	14,00	1,02	

Tabela C. 15–Dados experimentais da Figura 4-23 - Outras análises para UF10 (Exp.UF1)

Análises (ppm)	Alimentação	Concentrado	Permeado
Na	2002	2086	1968
Cloretos	1136	1130	1148
DQO	1214	1075	939
Mg	94,3	94,2	76,6
Ca	28,0	28,4	22,8
AOX	14,60	14,05	9,65
K	6,03	8,22	4,08
Mn	0,79	0,79	0,43

APÊNDICE D

Gráficos e dados experimentais obtidos para a membrana UF512:

Tabela D. 1-Dados experimentais da Figura 4-24 - Teste de ultrafiltração da UF512

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	4,17
80	4,10
193	3,97
220	4,06
272	4,11
297	4,12
323	4,31

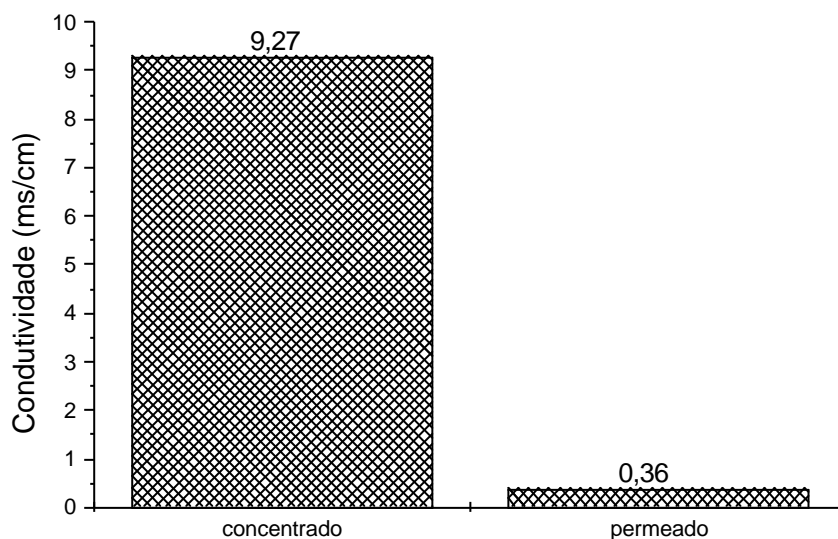


Figura D. 1-Análises de condutividade

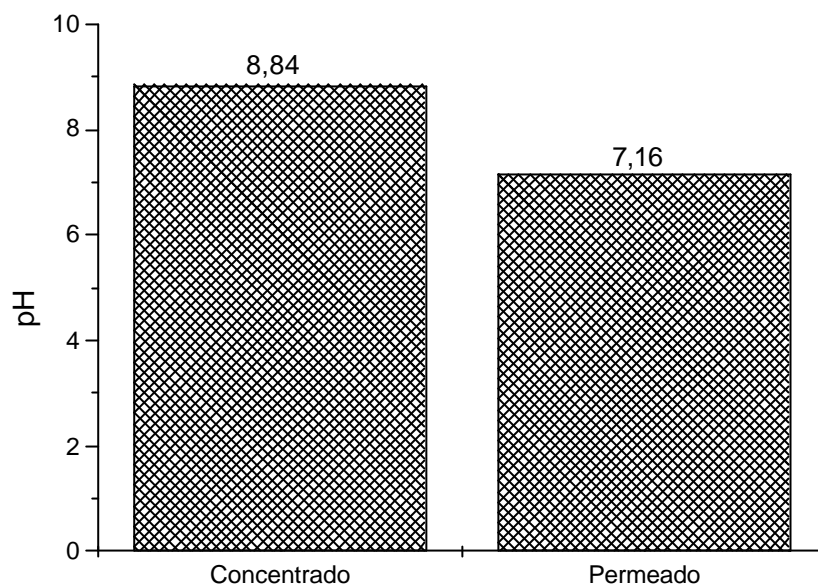


Figura D. 2-Análises de pH

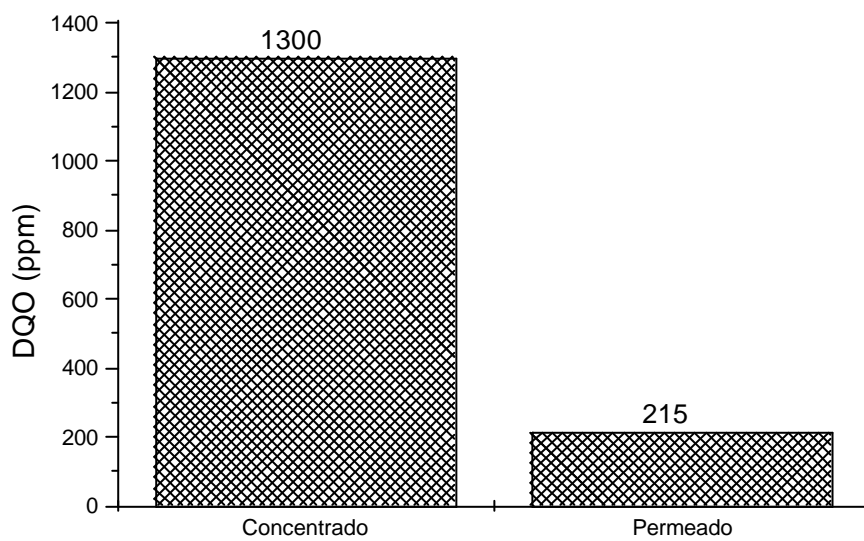


Figura D. 3-Análises de DQO

APÊNDICE E

Gráficos e dados experimentais da membrana de NF:

Tabela E. 1-Dados experimentais da Figura 4-25 - Teste de permeação da NF

Pressão (bar)	J (L/m ² .h)	
	Água	Efluente
3,00	8,18	2,72
5,00	16,20	10,98
6,00	20,59	15,03
7,00	24,44	20,66
8,00	27,32	25,36
9,00	31,31	28,49
10,00	35,15	32,67
11,00	39,03	34,95
12,00	43,56	37,11

Tabela E. 2-Dados experimentais da Figura 4-26 - Teste alcalino de nanofiltração

Tempo (min)	NF1 - J (L/m ² .h)	Tempo (min)	NF2 - J (L/m ² .h)
0	26,36	0	25,17
5	26,36	33	24,44
9	26,36	65	23,89
14	26,25	100	23,83
29	25,07	134	23,74
68	24,36	182	23,70
97	23,33	205	23,67
134	23,07	239	23,93
166	22,96		
197	23,74		
237	23,74		
279	23,21		
322	22,38		
366	23,00		
411	22,56		

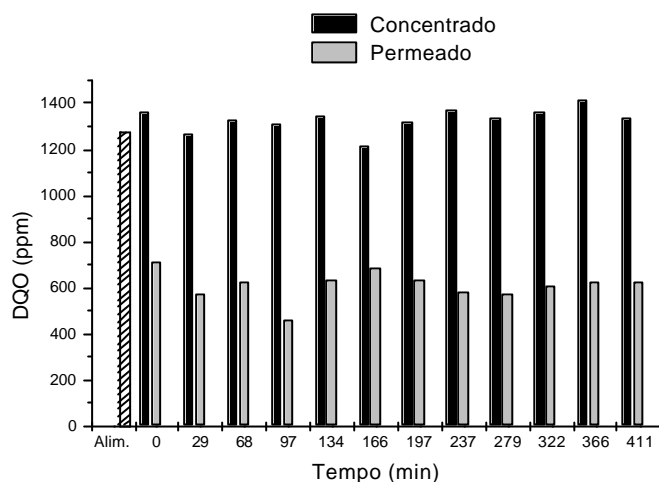


Figura E. 1-Análises de DQO para NF
(Exp.NF1 alcalino)

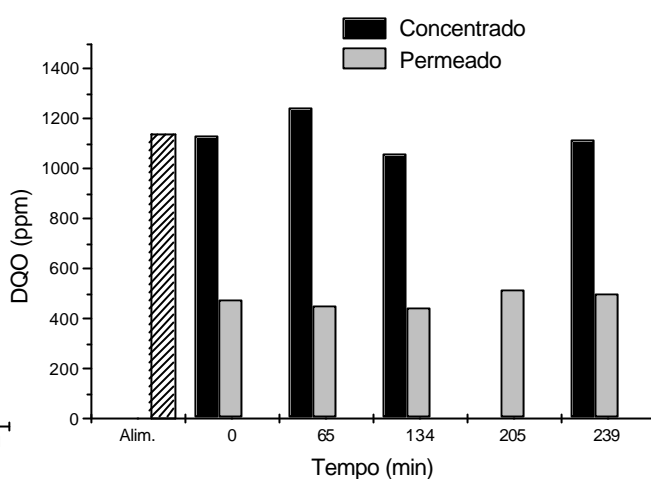


Figura E. 2-Análises de DQO para NF
(Exp.NF2 alcalino)

Tabela E. 3-Dados experimentais da Figura E. 1

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	1362	712	1276
29	1271	571	
68	1326	622	
97	1310	464	
134	1349	631	
166	1214	684	
197	1320	632	
237	1373	586	
279	1335	576	
322	1359	604	
366	1414	624	
411	1339	622	

Tabela E. 4-Dados experimentais da Figura E. 2

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	1134	476	1138
65	1247	449	
134	1063	440	
205	--	518	
239	1116	497	

Tabela E. 5- Dados experimentais da Figura 4-27 - Variação da turbidez, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa

pH	turbidez (NTU)
3,09	22,30
4,09	20,90
4,94	19,80
6,32	19,20
7,11	19,20
8,04	19,10
8,99	18,30
10,11	19,00
10,99	20,20
12,04	22,00

Tabela E. 6- Dados experimentais da Figura 4-28 - Variação da cor, com o pH, do efluente alcalino (ECF) do branqueamento da polpa

pH	cor (mg PtCo/L)
3,55	884
4,33	1188
5,21	1376
6,73	1696
7,38	1826
8,11	2026
8,97	2303
10,11	2603
10,59	2564
11,10	2765

Tabela E. 7-Dados experimentais da Figura 4-29 - Teste ácido de nanofiltração

Tempo (min)	NF1 - J (L/m ² .h)	Tempo (min)	NF2 - J (L/m ² .h)
0	21,67	0	17,68
67	19,23	6	16,56
112	22,13	20	16,16
144	21,50	60	14,81
		72	14,66
		79	14,30
		123	14,14
		132	13,98
		140	13,95
		181	14,01
		191	14,21
		200	14,22

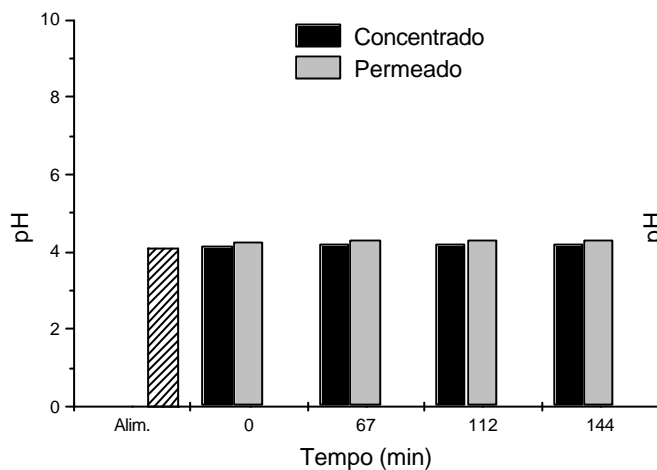


Figura E. 3-Análises de pH (Exp.NF1 ácido)

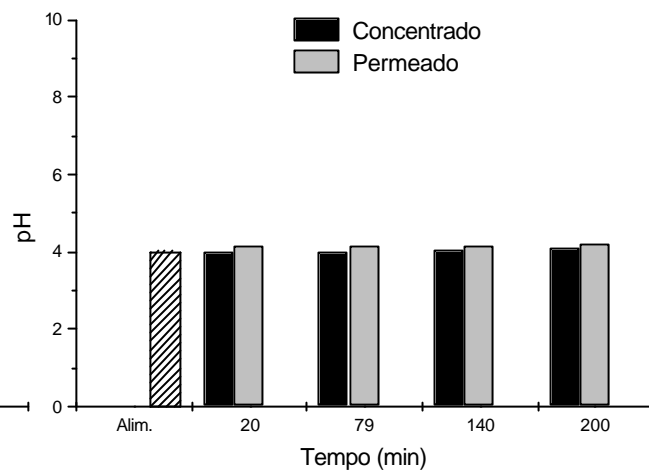


Figura E. 4-Análises de pH (Exp.NF2 ácido)

Tabela E. 8-Dados experimentais da Figura E. 3

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	4,14	4,24	4,09
67	4,18	4,31	
112	4,20	4,29	
144	4,22	4,31	

Tabela E. 9-Dados experimentais da Figura E. 4

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
20	4,02	4,15	4,00
79	4,02	4,17	
140	4,03	4,14	
200	4,09	4,20	

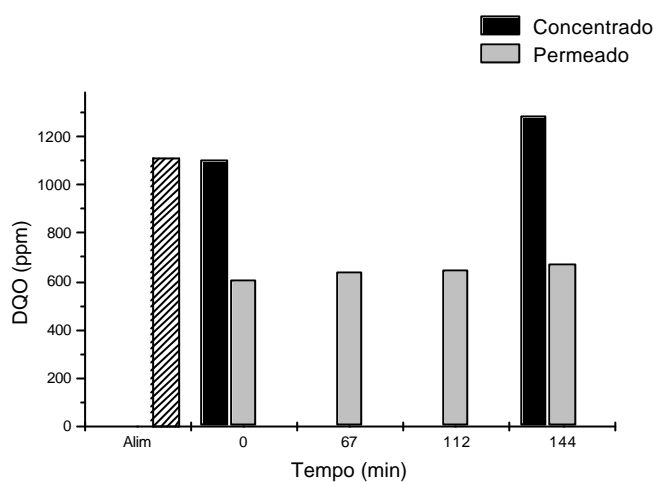


Figura E. 5-Análises de DQO (Exp.NF1 ácido)

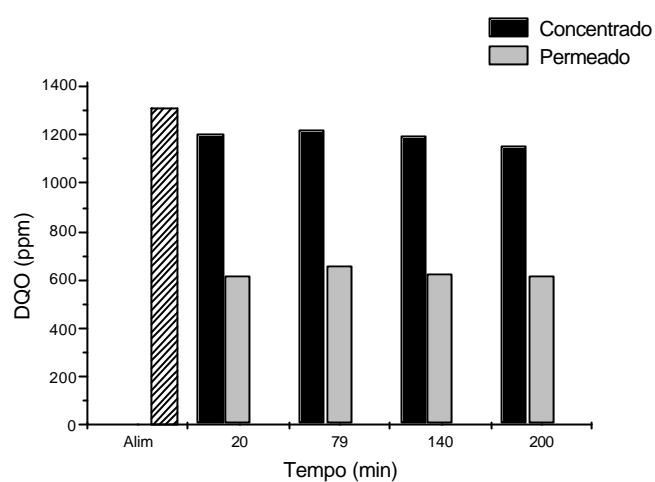


Figura E. 6-Análises de DQO (Exp.NF2 ácido)

Tabela E. 10-Dados experimentais da Figura E. 5

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	1104	606	1111
67	--	637	
112	--	647	
144	1284	669	

Tabela E. 11-Dados experimentais da Figura E. 6

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
20	1205	620	1307
79	1217	657	
140	1197	626	
200	1155	615	

Tabela E. 12-Dados experimentais da Figura 4-30 - Teste neutro de nanofiltração

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	18,69
37	18,55
42	18,30
82	18,11
92	18,16
102	18,15
142	17,94
152	18,00
162	18,09

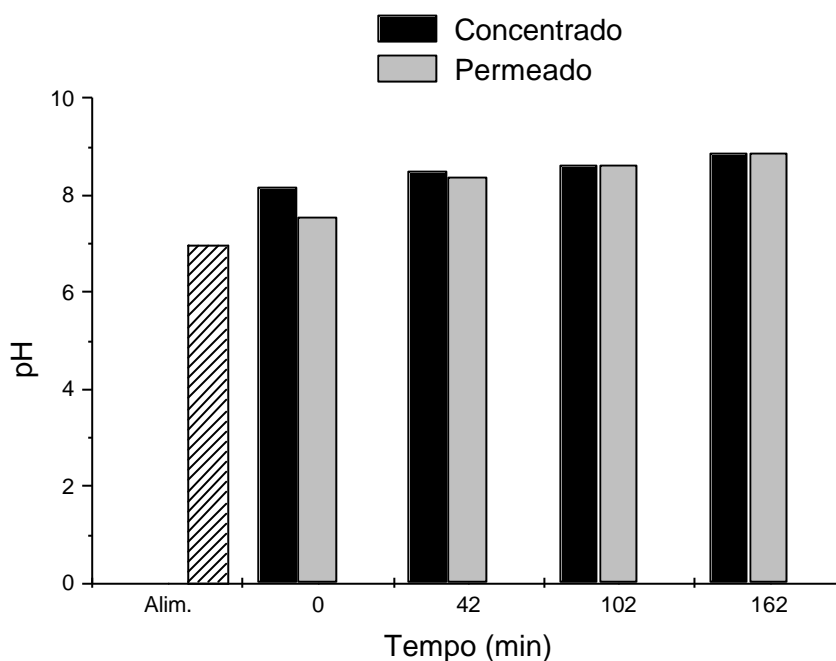


Figura E. 7-Análises de pH (Exp.neutro)

Tabela E. 13-Dados experimentais da Figura E. 7

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	8,17	7,56	6,98
42	8,48	8,39	-
102	8,62	8,61	-
162	8,89	8,87	-

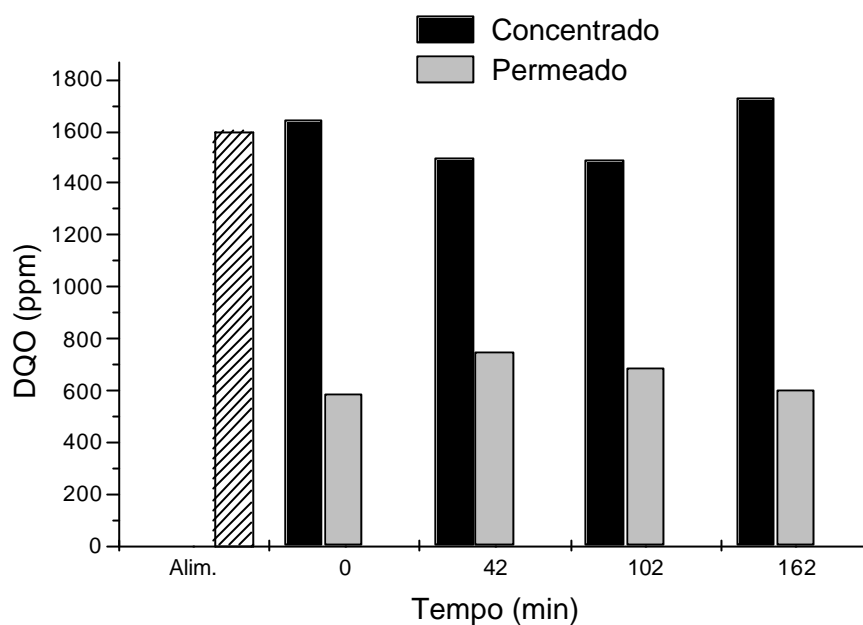


Figura E. 8-Análises de DQO (Exp.neutro)

Tabela E. 14-Dados experimentais da Figura E. 8

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	1642	585	1599
42	1503	748	
102	1489	687	
162	1731	602	

APÊNDICE F

Dados experimentais para a membrana de osmose reversa plana (ORP):

Tabela F. 1-Dados experimentais da Figura 4-31 - Teste de osmose reversa da ORP

Tempo (min)	ORP1 - J (L/m ² .h)	Tempo (min)	ORP2 - J (L/m ² .h)
0	18,11	0	19,37
11	18,44	31	19,08
46	18,44	41	18,84
56	18,02	51	19,08
86	17,84	61	18,90
96	17,89	76	18,96
106	17,78	91	18,55
116	17,84	106	18,59
126	17,58	146	18,90
136	17,47	155	18,33
146	17,58	171	18,05
176	17,78	186	18,11
196	16,88	226	18,40
206	17,17	276	18,38
216	16,93	286	18,22
226	16,56	301	17,32
264	17,50	316	17,42
296	17,42	331	17,37
306	18,00	346	17,22
316	17,17		
326	16,96		

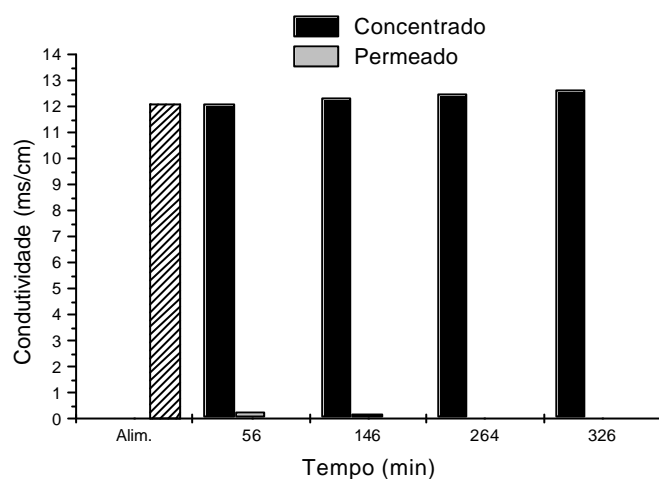


Figura F. 1-Análises de condutividade
(Exp.ORP1)

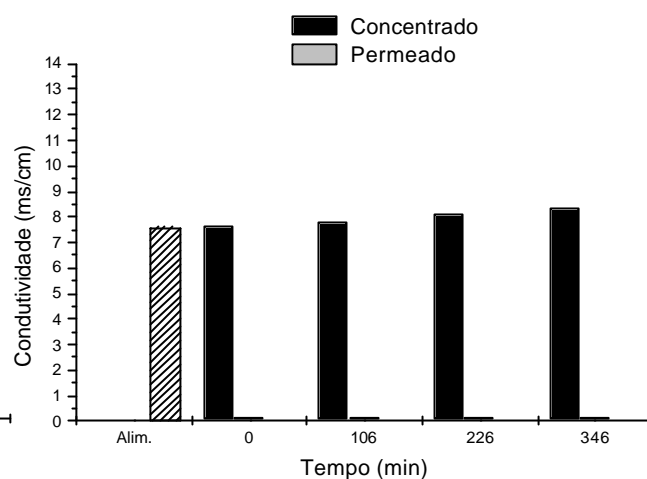


Figura F. 2-Análises de condutividade
(Exp.ORP2)

Tabela F. 2-Dados experimentais da Figura F. 1

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0			12,10
56	12,15	0,30	
146	12,35	0,23	
264	12,50	--	
326	12,67	--	

Tabela F. 3-Dados experimentais da Figura F. 2

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	7,68	0,13	7,60
106	7,84	0,13	
226	8,11	0,12	
346	8,33	0,10	

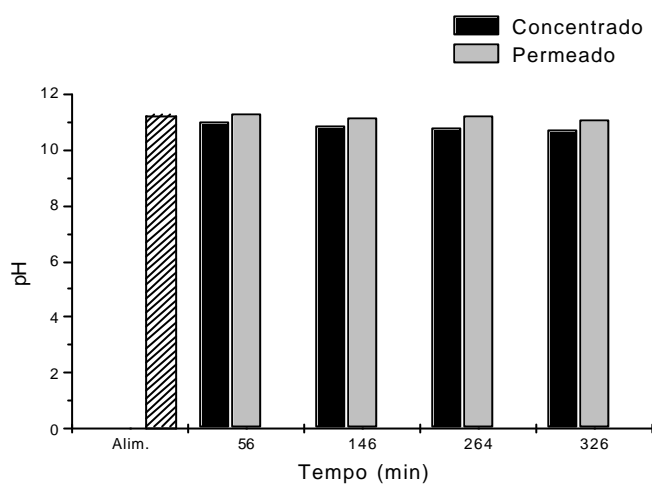


Figura F. 3-Análises de pH (Exp.ORP1)

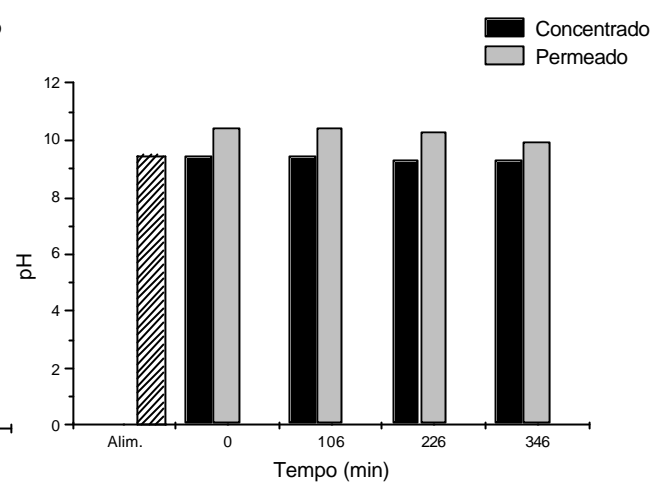


Figura F. 4-Análises de pH (Exp.ORP2)

Tabela F. 4-Dados experimentais da Figura F. 3

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim.
0			11,20
56	11,04	11,31	
146	10,85	11,16	
264	10,78	11,19	
326	10,70	11,08	

Tabela F. 5-Dados experimentais da Figura F. 4

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim.
0	9,45	10,44	9,48
106	9,43	10,42	
226	9,28	10,27	
346	9,28	9,97	

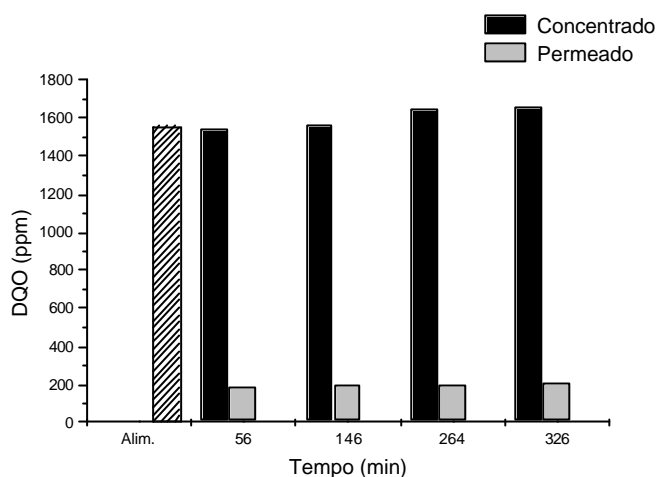


Figura F. 5-Análises de DQO (Exp.ORP1)

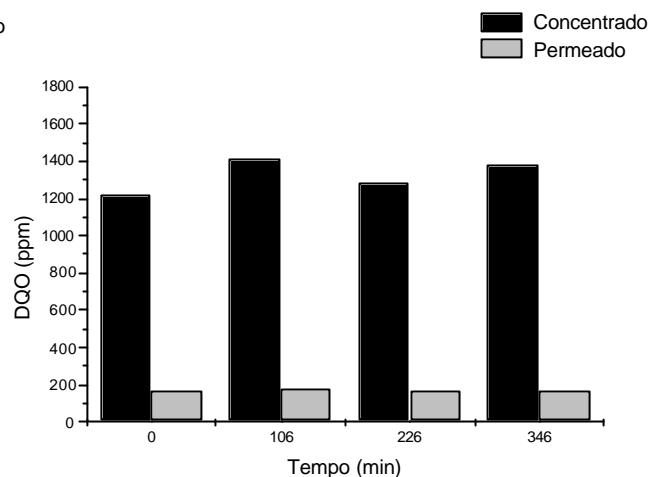


Figura F. 6-Análises de DQO (Exp.ORP2)

Tabela F. 6-Análises experimentais da Figura F. 5

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim.
			1560
56	1540	186	
146	1562	196	
264	1655	199	
326	1660	205	

Tabela F. 7-Análises experimentais da Figura F. 6

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação
0	1223	166	1223
106	1410	176	
226	1288	165	
346	1376	169	

APÊNDICE G

Dados experimentais para a combinação UF5+ORP:

Tabela G. 1-Dados experimentais da Figura 4-33 - Ultrafiltração da UF5

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	49,45
10	48,34
25	46,92
40	47,27
50	47,97
55	47,62
60	47,27
70	45,27
80	44,03
90	42,57
100	43,73

Tabela G. 2-Dados experimentais da Figura 4-34 - Teste de osmose reversa realizado com o permeado da UF5

Tempo (min)	ORP1 - J (L/m ² .h)	Tempo (min)	ORP2 - J (L/m ² .h)
0	18,18	0	17,40
30	18,27	35	17,13
45	18,05	45	16,65
60	18,00	55	16,65
75	17,94	65	16,98
90	17,89	80	17,08
105	17,15	85	16,62
135	17,42	125	16,65
150	17,89	140	16,42
165	17,89	155	16,29
180	17,89	170	16,16
195	17,78	215	16,61
210	17,63	230	15,94
245	17,78	245	16,07
260	17,52	265	15,79
275	17,37		
285	17,77		

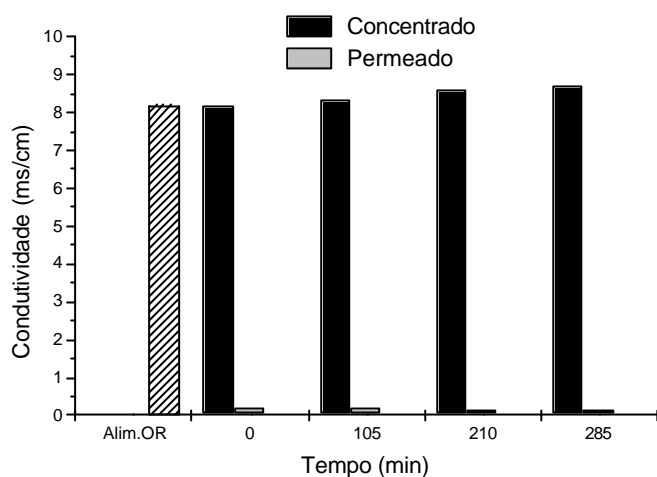


Figura G. 1-Análises de condutividade para ORP (Exp.ORP1)

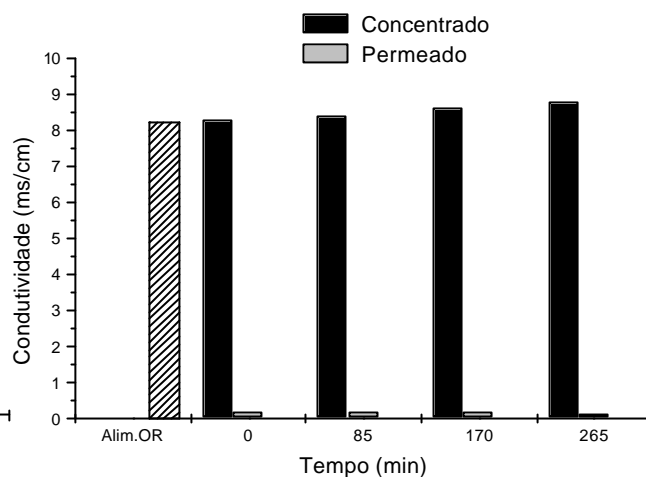


Figura G. 2-Análises de condutividade para ORP (Exp.ORP2)

Tabela G. 3-Dados experimentais da Figura G. 1

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação OR
0	8,20	0,18	8,20
105	8,34	0,17	
210	8,58	0,16	
285	8,70	0,16	

Tabela G. 4-Dados experimentais da Figura G. 2

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alimentação OR
0	8,29	0,18	8,26
85	8,45	0,17	
170	8,64	0,16	
265	8,81	0,15	

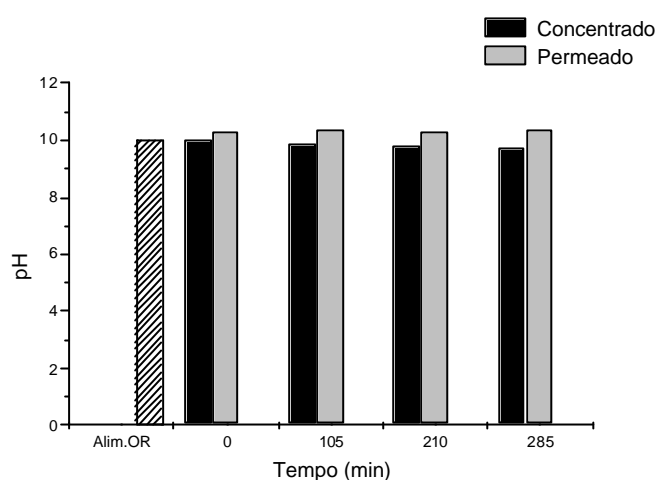


Figura G. 3-Análises de pH para ORP
(Exp. ORP1)

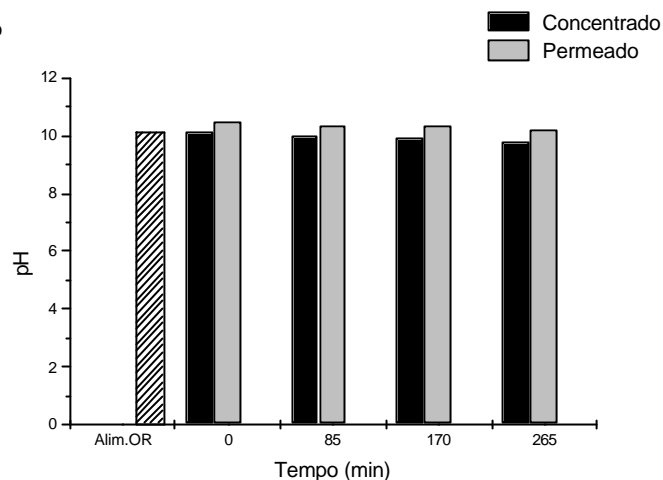


Figura G. 4-Análises de pH para ORP
(Exp. ORP2)

Não foi mostrada, nas análises de pH e condutividade, a amostra coletada antes da etapa de UF5 porque a mesma foi perdida durante a metodologia.

Tabela G. 5-Dados experimentais da Figura G. 3

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. OR
0	10,01	10,32	10,01
105	9,90	10,34	
210	9,82	10,27	
285	9,76	10,40	

Tabela G. 6-Dados experimentais da Figura G. 4

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. OR
0	10,12	10,46	10,14
105	10,03	10,36	
210	9,93	10,33	
285	9,80	10,22	

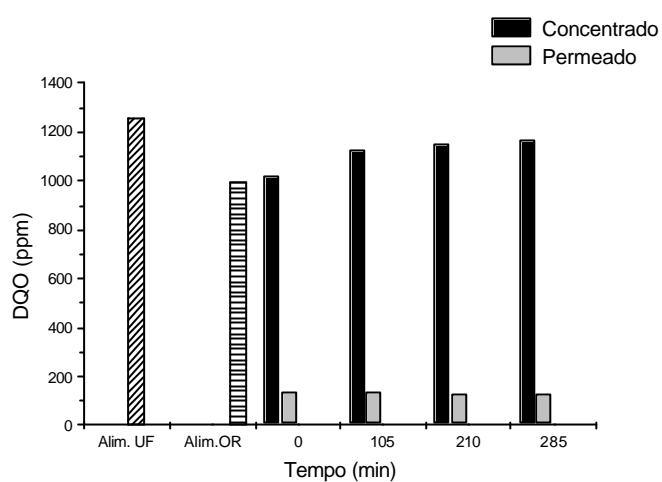


Figura G. 5-Análises de DQO (Exp.ORP1)

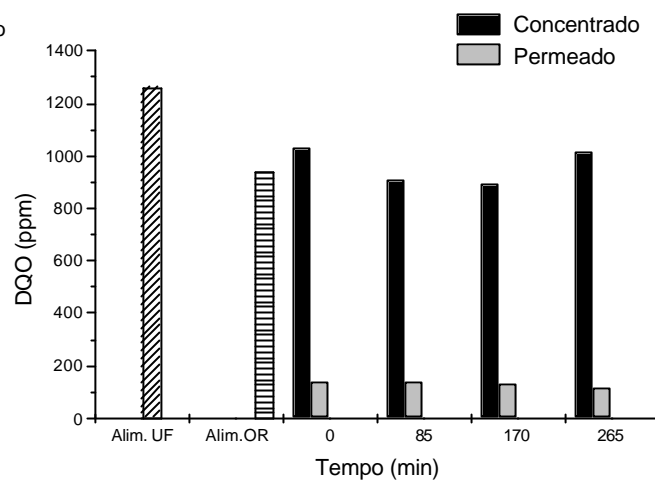


Figura G. 6-Análises de DQO (Exp.ORP2)

Tabela G. 7-Dados experimentais da Figura G. 5

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. UF	Alim. OR
0	1025	140	1257	995
105	1125	139		
210	1152	128		
285	1169	126		

Tabela G. 8-Dados experimentais da Figura G. 6

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. UF	Alim. OR
0	1028	136	1257	936
105	911	137		
210	894	129		
285	1019	118		

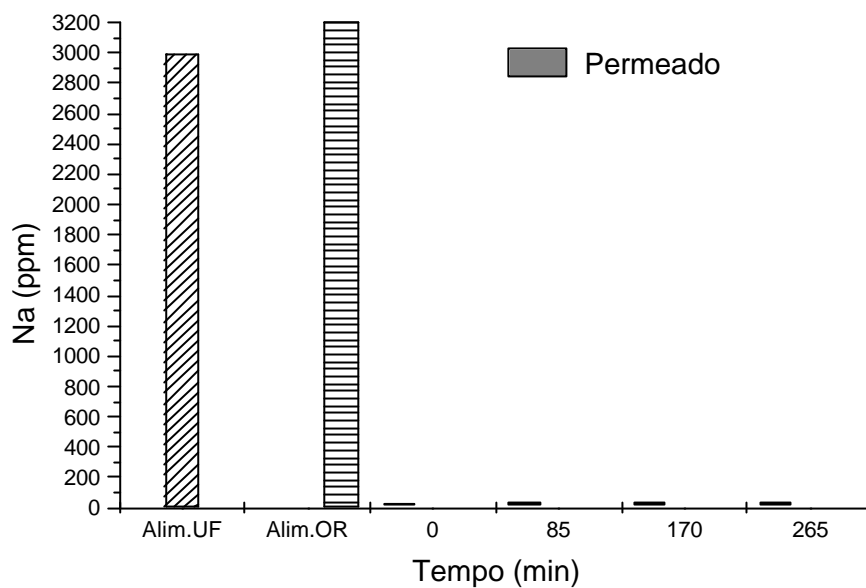


Figura G. 7-Análises de sódio (Exp.ORP2)

Tabela G. 9-Dados experimentais da Figura G. 7

Tempo (min)	Permeado	Alim. UF	Alim. OR
0	25	2990	3205
85	38		
170	42		
265	37		

APÊNDICE H

Dados experimentais para a combinação ORE+ORE:

Tabela H. 1-Dados experimentais da Figura 4-36 - Teste de osmose reversa da ORE (primeira passagem pela membrana)

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	13,75
6	12,36
12	11,58
20	10,63
27	9,63
35	8,40
45	7,06
55	5,88
66	4,25
80	3,38
104	1,85
111	1,71
120	1,54
132	1,31
142	1,15
152	1,07

Tabela H. 2-Dados experimentais da Figura 4-37 - Teste de osmose reversa da ORE (segunda passagem pela membrana)

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	12,67
5	12,86
10	13,53
13	12,86
14	12,86
15	12,86
20	12,24

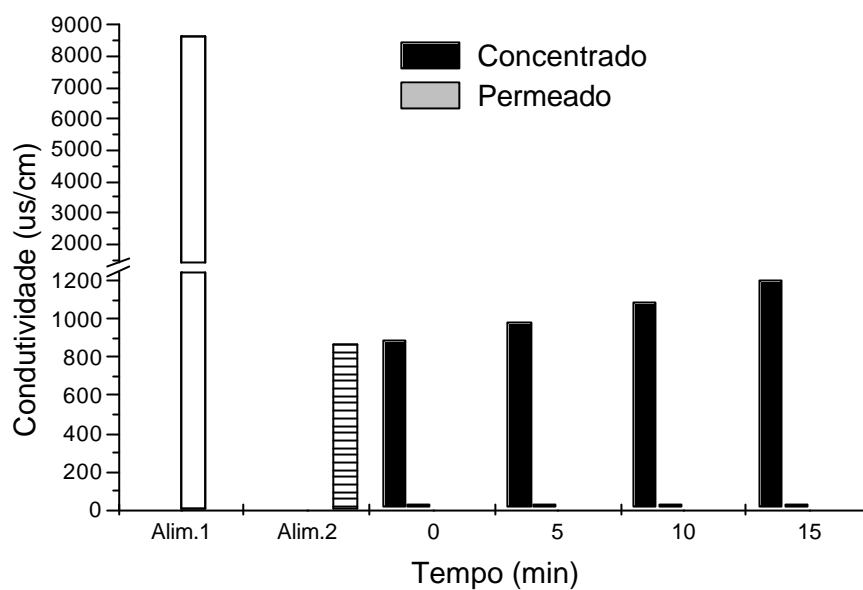


Figura H. 1-Análises de condutividade para a segunda passagem pela membrana de ORE

Tabela H. 3-Dados experimentais da Figura H. 1

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. 1	Alim.2
0	894,00	35,60	8620,00	871,00
5	989,00	33,60		
10	1089,00	33,70		
15	1206,00	34,90		

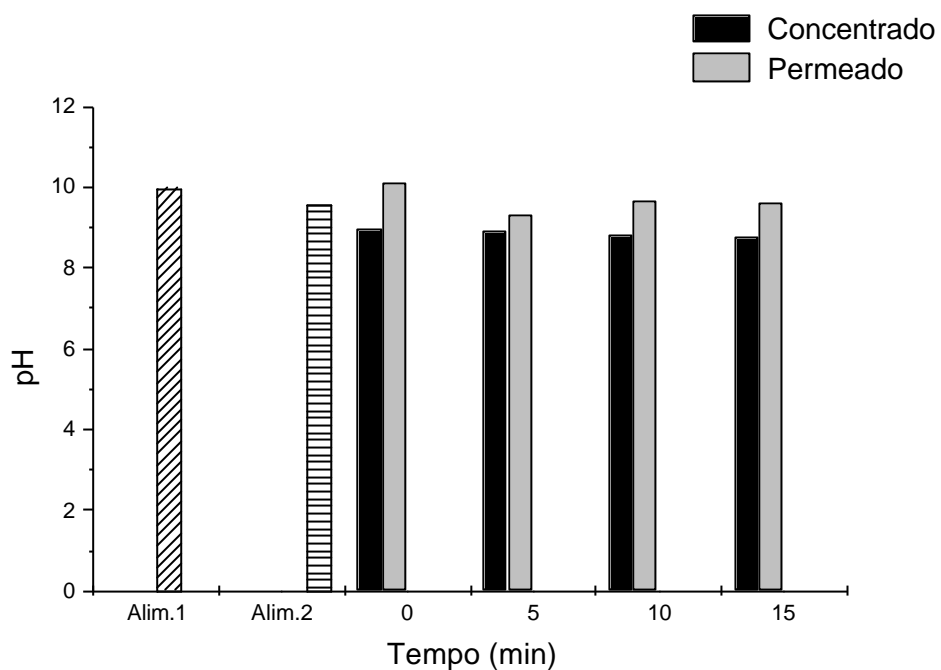


Figura H. 2-Análises de pH para a segunda passagem pela membrana de ORE

Tabela H. 4-Dados experimentais da Figura H. 2

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. 1	Alim. 2
0	8,96	10,13	9,97	9,58
5	8,91	9,33		
10	8,83	9,67		
15	8,75	9,64		

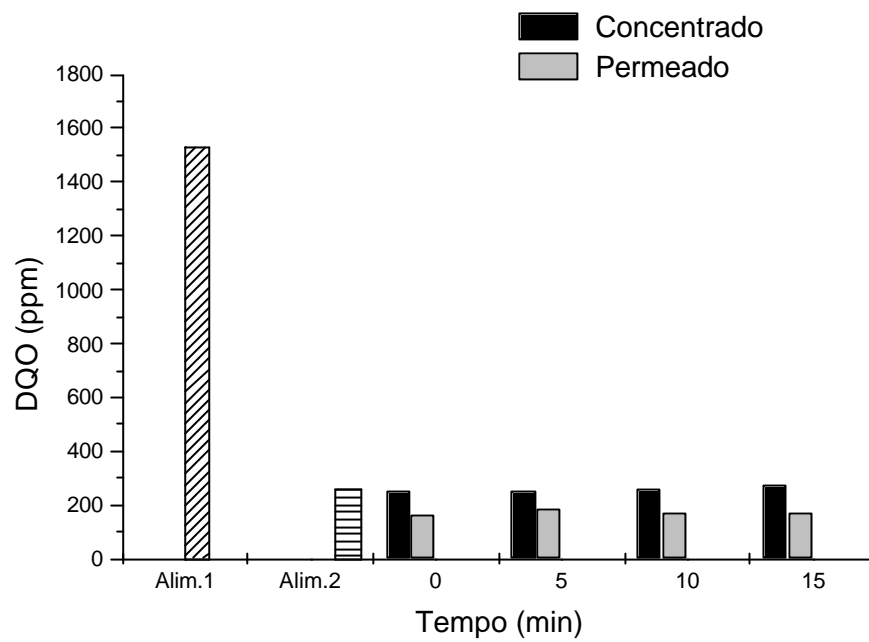


Figura H. 3-Análises de DQO para a segunda passagem pela membrana de ORE

Tabela H. 5-Dados experimentais da Figura H. 3

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. 1	Alim. 2
0	254	161	1530	258
5	254	185		
10	261	171		
15	272	172		

APÊNDICE I

Dados experimentais para a combinação ORE+ORP:

Tabela I. 1-Dados experimentais da Figura 4-39

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	12,92
5	12,42
10	11,90
15	10,85
21	10,20
27	9,49
38	8,19
45	7,10
52	6,38
60	5,54
69	4,39
82	3,38
96	2,74
101	2,32
106	2,18
111	2,06
116	1,89
121	1,75
126	1,69
131	1,62
136	1,53
141	1,48
151	1,36

Tabela I. 2-Dados experimentais da Figura 4-40

Tempo (min)	J (L/m ² .h)
0	0,19
31	0,19
41	0,19
51	0,19
61	0,19
71	0,19
91	0,19
101	0,19
111	0,19
121	0,19
131	0,19
141	0,18
171	0,18
181	0,18
191	0,18
201	0,18
211	0,18
216	0,18

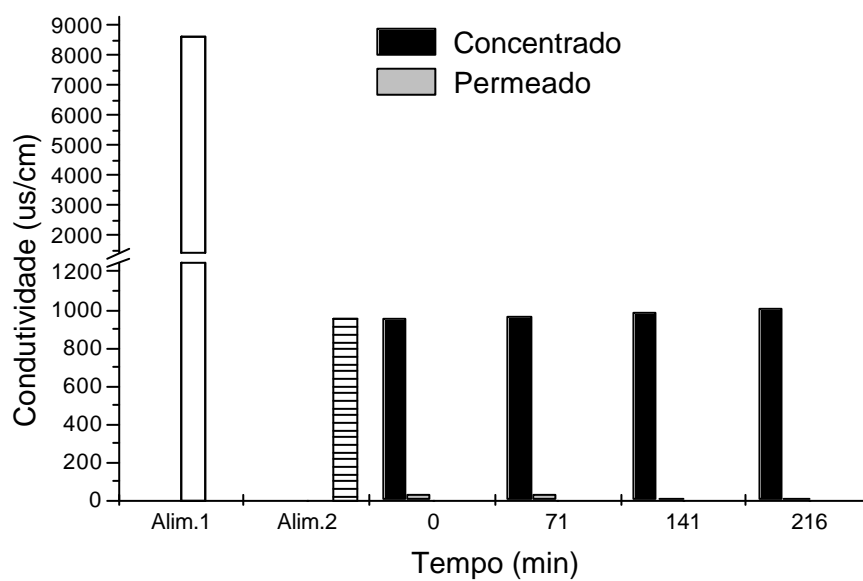


Figura I. 1-Análises de condutividade para ORP da combinação ORE+ORP

Tabela I. 3-Dados experimentais da Figura I. 1

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim.1	Alim.2
0	952,00	33,20	8620,00	951,00
71	963,00	29,40		
141	988,00	13,40		
216	1006,00	12,30		

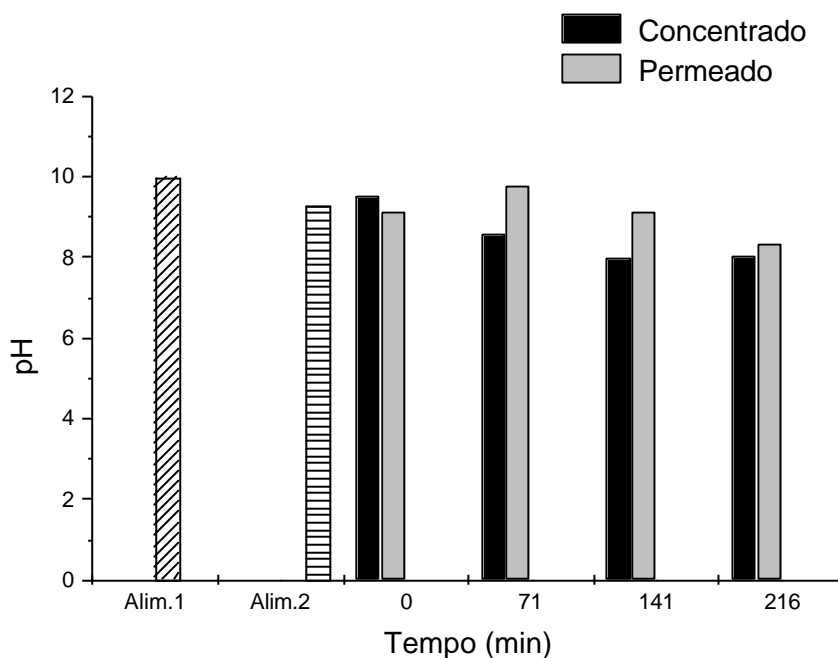


Figura I. 2-Análises de pH para ORP da combinação ORE+ORP

Tabela I. 4-Dados experimentais da Figura I. 2

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. 1	Alim. 2
0	9,53	9,13	9,97	9,28
71	8,57	9,76		
141	7,97	9,11		
216	8,01	8,35		

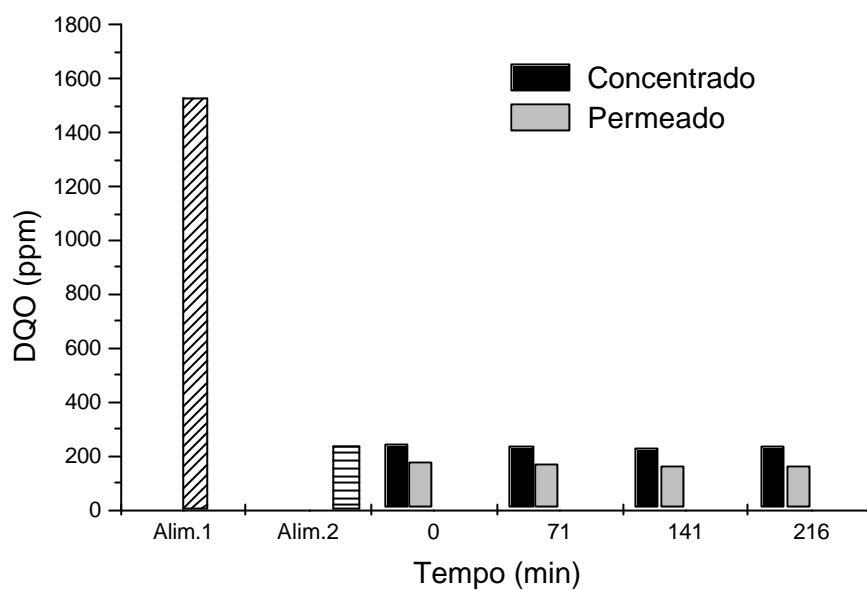


Figura I. 3- Análises de DQO para ORP da combinação ORE+ORP

Tabela I. 5-Dados experimentais da Figura I. 3

Tempo (min)	Concentrado	Permeado	Alim. 1	Alim. 2
0	242	175	1530	239
71	236	174		
141	230	167		
216	237	165		