

DAIANE CRISTINA DINIZ CALDEIRA

**TRATAMENTO E REUSO DE EFLUENTE DE FÁBRICA DE POLPA
CELULÓSICA TERMOMECÂNICA**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C146t
2019 Caldeira, Daiane Cristina Diniz, 1993-
Tratamento e reuso de efluente de fábrica de polpa celulósica
termomecânica / Daiane Cristina Diniz Caldeira. - Viçosa, MG, 2019.
xvi, 101 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 2. Polpa de madeira -
Branqueamento - Simulação por computador. 3. Água residuais -
Resfriamento. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
II. Título.

CDD 22. ed. 628.5

DAIANE CRISTINA DINIZ CALDEIRA

TRATAMENTO E REUSO DE EFLUENTE DE FÁBRICA DE POLPA
CELULÓSICA TERMOMECÂNICA

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

APROVADA: 04 de fevereiro de 2019.


Fábio de Ávila Rodrigues


Ana Augusta Passos Rezende


Cláudio Mudadu Silva
(Orientador)

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado os bens que são a vida, a saúde e a perseverança de vencer os obstáculos.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida, me cercando de bons exemplos.

A toda a minha família e amigos, que sempre estão dispostos a me ajudar no que for necessário, até mesmo nos momentos mais difíceis.

A Universidade Federal de Viçosa (UFV), que pelo Programa de Pós-graduação da Engenharia Civil, me permitiu a oportunidade de vivenciar esta experiência. Juntamente, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), pelo apoio e concessão de bolsa de estudo. À Melhoramentos e seus funcionários, em especial o Pedro, Jefferson e Alexandre, pelo fornecimento de materiais essenciais para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu orientador professor Cláudio Mudadu Silva, pela orientação, confiança, paciência, apoio, oportunidade, dedicação e pelos ensinamentos que, certamente foram os que contribuíram com maior peso para conclusão deste trabalho.

Aos professores da pós-graduação do Departamento de Engenharia Civil, ao professor Jorge Luiz Colodette do Departamento de Engenharia Florestal e ao professor Fábio de Ávila Rodrigues do Departamento de Química pelos ensinamentos e dedicação, aos secretários pelo apoio sempre que necessário. Aos funcionários, estagiários, colegas e amigos do LCP, em especial ao Rafles da Mata, Luis Eduardo, Karina Menezes e Jennifer Vieira.

Enfim, sou grata a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que esse objetivo fosse alcançado.

BIOGRAFIA

DAIANE CRISTINA DINIZ CALDEIRA, filha de Adriana Aparecida Alves Diniz e José Valdecy Caldeira, nasceu no dia 09 de julho de 1993, em Curvelo, Minas Gerais - Brasil.

Em agosto de 2009, iniciou o curso técnico de Meio Ambiente na Escola Técnica Municipal de Sete Lagoas (ETMSL), formando-se em julho de 2011.

Em fevereiro de 2011, iniciou o curso de graduação em Engenharia Ambiental no Centro Universitário de Sete Lagoas (UNIFEMM), graduando-se em 2015, Engenheira Ambiental.

Em março de 2017, iniciou o curso de pós-graduação em Engenharia Civil, na área de Saneamento Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), desenvolvendo trabalhos na linha de tratamento de águas residuárias industriais no ramo de produção de celulose e papel. Obteve o título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2019.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1 Processo Termomecânico de Produção da Polpa Celulósica	6
3.2 Branqueamento da Polpa Mecânica	8
3.2.1 Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio	9
3.3 Características e Tratamento de Efluentes Gerados no Processo de Produção de Polpa Celulósica TMP	11
3.3.1 Flotação	12
3.3.2 Reator Anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)	14
3.3.3 Lodos ativados (LA)	16
3.4 Uso de processos de separação por membranas no tratamento de efluentes para reuso	18
3.5 Fechamento de Circuito de Água na Indústria de Polpa Celulósica Termomecânica	21
3.5.1 Balanço Hídrico (Mapa Hidráulico) de uma Indústria de Polpa Celulósica Termomecânica	22
3.5.2 Modelagem Computacional	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25

4.1 Etapa 1: Simulação laboratorial do branqueamento para geração e caracterização dos efluentes.	26
4.1.1 Simulação do branqueamento	26
4.1.2 Geração e Caracterização do Efluente Futuro	29
4.2 Etapa 2: Tratamentos do Efluente Futuro	29
4.2.1 Flotação	30
4.2.2 Tratamento anaeróbio - Reator UASB	31
4.2.3 Lodos ativados	33
4.3 Etapa 3: Realização do mapa hídrico industrial e determinação dos parâmetros de qualidade de água para reuso do efluente futuro no processo fabril	34
4.4 Etapa 4: Tratamento terciário via membranas	35
4.5 Etapa 5: Avaliação das Alternativa de Reuso dos Permeados	36
4.5.1 Ensaios Laboratoriais	37
4.5.2 Simulação do processo de branqueamento de polpa TMP no Modelo Computacional - ASPEN PLUS ®	38
4.6 Análises Estatísticas	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Caracterização dos Efluentes	43
5.2 Flotação	46
5.3 Reator UASB	49
5.4 Lodos Ativados	54
5.5 Filtração por Membranas	57
5.6 Sequência de Tratamento	61
5.7 Balanço Hídrico da Fábrica de polpa TMP	67
5.8 Reuso do efluente tratado – permeado da NF	69
5.8.1 Características da água captada do rio e do poço artesiano	69
5.8.2 Ensaios Laboratoriais de Branqueamento	71

5.8.3 Modelagem Matemática por meio do Programa ASPEN PLUS ®	74
6. CONCLUSÕES	79
7. RECOMENDAÇÕES	80
REFERÊNCIAS	81
APÊNDICE A	93
APÊNDICE B	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo Termomecânico (TMP ou TGW) de produção de polpa celulósica.	7
Figura 2 - Desenho esquemático de um flotor.	13
Figura 3 - Desenho esquemático de um reator UASB.153.3.3 Lodos ativados (LA).....	16
Figura 4 - Desenho esquemático de um sistema de lodos ativados.	17
Figura 5 - Correntes do processo.	19
Figura 6 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa.	25
Figura 7 – Fluxograma das etapas do processo de branqueamento.	28
Figura 8 – Fluxograma da sequência de tratamento adotada.....	30
Figura 9 - Protótipo do flotor.	30
Figura 10 - Protótipo do reator UASB.	32
Figura 11 - Protótipo do sistema de lodos ativados.	33
Figura 12 - Protótipo experimental de membranas.	36
Figura 13 – Fluxograma de substituição da água de poço por efluente tratado no processo de branqueamento.	37
Figura 14 – Remoção de DQOs (a), DBO ₅ (b), SST (c), SDT (d), cor real (e), turbidez (f), variação da CE (g) e do pH (h) nas repetições do efluente de saída da flotação em comparação com o efluente futuro (efluente de entrada da flotação).	48
Figura 15 - Remoção de DQOs (a), DBO ₅ (b), SST (c), cor (d), turbidez (e) e variação do pH (f) nas repetições do efluente de saída do tratamento biológico anaeróbico (reator UASB) em comparação com o efluente de entrada no mesmo.	52
Figura 16 - Remoção de DQOs (a), DBO ₅ (b), SST (c), SDT (d), cor (e), turbidez (f) e variação do pH (g) nas repetições do efluente de saída do tratamento biológico aeróbico de reator de lodos ativados (LA) em	

comparação com o efluente de saída do UASB (efluente de entrada no LA).	56
Figura 17 - Remoção de DQOs (a), DBO ₅ (b), SST (c), SDT (d), cor (e), turbidez (f), variação da CE (g) e do pH (h) nas repetições do efluente de saída da NF em comparação com o efluente de saída do LA (efluente de entrada na NF).....	59
Figura 18 - Remoção e eficiência de remoção de DQOs e DBO ₅ no efluente ao longo da sequência de tratamento testada.	62
Figura 19 - Remoção e eficiência de remoção de cor e SDT no efluente ao longo da sequência de tratamento testada.	63
Figura 20 – Perfil da CE no efluente ao longo da sequência de tratamento testada.	64
Figura 21 - Remoção e eficiência de remoção de turbidez e SST no efluente ao longo da sequência de tratamento testada.	65
Figura 22 – Perfil da pH no efluente ao longo da sequência de tratamento testada.	66
Figura 23 – Balanço Hídrico de uma indústria de produção de polpa TGW. 68	
Figura 24 – Representação do PFB no Aspen-Plus® da planta de branqueamento estudada.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos componentes utilizados no fluxograma de simulação.....	39
Tabela 2 – Caracterização dos efluentes: industrial, branqueamento e futuro.	43
Tabela 3 – Análise de metais na entrada e saída do permeado de NF.	61
Tabela 4 – Parâmetros de qualidade da água de poço e da água do rio que entram no processo produtivo de uma indústria de polpa celulósica TMP. .	70
Tabela 5 - Comparação da variação de alvura e reversão de alvura com a substituição da água de poço pelo permeado da NF.....	72
Tabela 6 - Comparação das características dos efluentes gerados com a substituição da água de poço pelo permeado da NF.....	73
Tabela 7 – Concentração de metais no efluente de destino a ETE na simulação computacional através do Aspen Plus® em diferentes proporções de reuso do efluente tratado.	77
Tabela 8 – Simulação com água de poço e efluente do branqueamento. ...	93
Tabela 9 – Simulação com 50% de água de poço, 50% efluente tratado e efluente do branqueamento.	95
Tabela 10 – Simulação com 25% de água de poço, 75% efluente tratado e efluente do branqueamento.	97
Tabela 11 – Simulação com efluente tratado e efluente do branqueamento.	99
Tabela 12 – Características físico-químicas do concentrado da NF de efluentes de indústria de celulose TMP.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

abs	Absorbância
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AS	Teor Absolutamente Seco da Polpa
CAG	Carvão Ativado Granular
CE	Condutividade Elétrica
CTMP	Processo Quimiotermodinâmico
DAF	Flotação de Ar Dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEF	Departamento de Engenharia Florestal
DQOs	Demanda Química de Oxigênio solúvel
DTPA	Ácido Dietilenotriaminopentaacético
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EDTACU	Complexo de EDTA e Cu^{2+}
EDTAMN	Complexo de EDTA e Mn^{2+}
EDTAFE	Complexo de EDTA e Fe^{3+}
ENP	Elementos Não-Processáveis
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ETHYL-01	Lignina
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
HOO	Peróxido de Hidrogênio
HYDRO-01	Peróxido de Hidrogênio
IBÁ	Instituto Brasileiro de Árvores
IER	Resina de troca iônica
LA	Lodos ativados
LCP	Laboratório de Celulose e Papel
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NMP	Número Mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
OI	Osmose Inversa
O-QUINON	<i>Orto</i> -quinona

PAC	Policloreto de Alumínio
PEROX-SI	Peroxisilicato
PFD	Diagrama de Fluxo de Processo
P-HYD-02	Catecol
POA	Processo Oxidativo Avançado
RAD-O	Radical $\bullet\text{O}_2^-$
RPM	Rotação Por Minuto
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SODIU-01	Hidróxido de sódio
SODIU-02	Silicato de sódio
SODIU-03	íon Na^+
SST	Sólidos Suspensos Totais
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Papel e de Polpa, do inglês <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry - om: Official test method.</i>
TDH	Tempo de detenção hidráulico
TMP	Processo termomecânica de produção polpa celulósica a partir de cavacos de madeira
TGW	Processo termomecânica de produção polpa celulósica a partir de toras de madeira
tsa	Tonelada seca ao ar
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo)
UC	Unidade de Cor
UF	Ultrafiltração
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UV	Ultravioleta

RESUMO

CALDEIRA, Daiane Cristina Diniz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Tratamento e Reuso de Efluente de Fábrica de Polpa Celulósica Termomecânica.** Orientador: Claudio Mudadu Silva. Coorientador: Jorge Luiz Colodette.

Uma fábrica brasileira de polpa termomecânica (TMP) está prevendo a instalação de um novo processo de branqueamento e, por conseguinte, modificará as características quali-quantitativas dos seus efluentes. Essa modificação demandará uma nova Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o emprego de uma sequência de tratamentos de efluentes futuramente gerados na fábrica composta por flotação, seguida por reator anaeróbio (UASB), por processo aeróbio de lodos ativados e por filtração por membranas poliméricas e verificar a possibilidade de reuso dos efluentes tratados no processo industrial. Realizou-se um mapa hídrico de uma indústria de polpa celulósica TMP para auxiliar na determinação dos setores de maior consumo de água e a possibilidade de reuso do efluente tratado. Para avaliação da qualidade do produto final, realizou-se ensaios laboratoriais de branqueamento medindo-se a alvura e a reversão de alvura com o retorno de 50, 75 e 100% do efluente tratado. Realizou-se uma simulação matemática no programa Aspen Plus® para a verificação da concentração dos elementos não-processáveis (ENPs) no processo industrial com o retorno de 50, 75 e 100% do efluente tratado. Produziu-se, em laboratório, o efluente futuro da fábrica, considerando a implantação de um novo processo de branqueamento com um estágio de peróxido de hidrogênio. A sequência de tratamento do efluente futuro foi realizada em escala laboratorial. Na flotação foi utilizado o coagulante policloreto de alumínio (PAC). O tempo de detenção hidráulico no UASB foi de 18 h com alimentação de fluxo contínuo. O processo de lodos ativados foi operado em um reator sequencial em batelada com um ciclo de 24 h. A membrana utilizada foi de nanofiltração (NF) tubular, da empresa PCI - AFC30. No efluente da entrada e saída de cada tratamento foram monitorados a DQO solúvel, DBO₅, cor, pH, turbidez e condutividade

elétrica, durante todo o experimento. Os resultados finais da sequência de tratamentos alcançaram uma eficiência de remoção de 99,8% de DQO_s, 99,2% de DBO₅, 61,6% de cor e 97,7% de turbidez do efluente. De acordo com o mapa hídrico da indústria TMP, o setor que apresenta o maior consumo de água, assim como geração de efluentes é o branqueamento. Assim, realizou-se o reuso do efluente tratado no processo de branqueamento da polpa. A qualidade da polpa não foi alterada conforme teste laboratorial de alvura e reversão de alvura, mesmo com o reuso de 100% do efluente tratado. A simulação computacional no programa Aspen Plus® apresentou os valores máximos a longo prazo da concentração dos ENP's no processo após alcançar o estado estacionário. Houve um aumento da concentração dos ENP's com o acréscimo da porcentagem de reuso do efluente tratado. Contudo, o desempenho do tratamento dos efluentes foi suficiente para remover esses elementos. Com esses resultados comprovou-se, a partir da sequência adotada, ser possível reciclar os efluentes tratados sem alteração da qualidade do produto final, podendo vislumbrar uma fábrica com consumo mínimo de água.

ABSTRACT

CALDEIRA, Daiane Cristina Diniz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Treatment and Reuse of Effluent from Thermomechanical Cellulosic Pulp Plant.** Adviser: Claudio Mudadu Silva. Co-adviser: Jorge Luiz Colodette.

A Brazilian thermo-mechanical pulp mill (TMP) is planning to install a new bleaching process, resulting in a change in the qualitative and quantitative characteristics of the effluents. This modification will require a new effluent treatment plant (ETP). The present study aims to evaluating the use of a sequence of treatment for the future effluent composed by flotation, followed by upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB), aerobic activated sludge process and by polymeric membrane filtration. A water balance of a TMP pulp mill was carried out to assist in the determination of the sectors with the highest water consumption and the possibility of reuse of the treated effluent. In order to evaluate the quality of the pulp, bleaching laboratory essays were performed by measuring the brightness and the brightness reversion with the recycling of 50, 75 and 100% of the treated effluent. A mathematical simulation was performed in the Aspen Plus® program to verify the concentration of the non-process elements (NPS) in the water cycle with the recycling of 50, 75 and 100% of the treated effluent. The simulated effluent of the pulp mill was generated in laboratory, considering the implementation of a new hydrogen peroxide bleaching unit. The treatment sequence of the future was carried out in laboratory. Aluminium polychloride (PAC) coagulant was used in the flotation unit. The UASB operated with a hydraulic detention time of 18 h in a continuous feeding mode. The activated sludge was operated in a sequential batch reactor with a 24 h cycle. The membrane used was a tubular nanofiltration (NF- AFC30), from PCI. The effluent COD, BOD₅, color, pH, turbidity and electrical conductivity of the feeding and the treated effluent from each stage were measured throughout the experiment. The treatment sequence achieved a global removal efficiency of 99.8% COD, 99.2% BOD₅, 61.6% color and 97.7% turbidity. According to the water balance of the TMP mill, the sector that presents the highest water

consumption and effluent generation is the bleaching plant. Thus, the treated effluent was recycled to the pulp bleaching process. The quality of the pulp was not changed in respect to the brightness and brightness reversion, even when 100% of the treated effluent was recycled. The computational simulation in the Aspen Plus® program found the maximum long-term concentration values of the NPE in the process after reaching steady state. There was an increase of the concentration of the NPE with the increase of the recycling percentage of the treated effluent. However, the effluent treatment performance was sufficient to remove these elements. It was possible to recycle all the treated effluents without jeopardizing the pulp quality. A minimum water consumption TMP pulp mill scheme was achieved.

1. INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de polpa celulósica vem crescendo e apresenta forte influência na economia nacional. Apesar dos benefícios econômicos, este ramo industrial gera significativos impactos ambientais como o alto consumo de água e consequente geração de efluentes. O setor de branqueamento é reconhecido como o maior gerador de efluentes líquidos que possuem alto teor de matéria orgânica (Rencken e Aartsen, 2017) e, se lançados no ambiente, podem causar danos ambientais expressivos.

Nas fábricas de polpa celulósica é comum a utilização de processos convencionais de tratamento dos efluentes, como o uso conjunto de processos físicos ou físico-químicos para o tratamento primário e processos biológicos para tratamento secundário, sendo estes geralmente suficientes para enquadrar os efluentes aos padrões legais de lançamento. Processos terciários de tratamento são raramente adotados pelo setor.

A escassez de água em diversas regiões do país tem levado as empresas a buscarem tecnologias e processos que reduzam o consumo de água ou aumentem o potencial para o seu reuso. O fechamento do circuito de águas de uma fábrica pode causar alterações na qualidade do produto e causar problemas de incrustações e corrosões em tubulações e equipamentos. No ramo de celulose e papel, esses problemas estão geralmente relacionados ao acúmulo de elementos e compostos químicos nos circuitos de água que aportam no processo por meio da madeira, da água e dos insumos químicos utilizados (Manskinena *et al.*, 2011). A indústria tem buscado tecnologias para o tratamento dos efluentes que sejam capazes de remover os compostos e elementos que causam efeitos deletérios ao processo industrial e que possibilitem o reuso da água.

Os processos de produção de polpa celulósica podem ser divididos em dois grupos: químicos e mecânicos. Através da polpação química brasileira em 2017, teve-se uma produção de 18,3 milhões de toneladas de celulose, enquanto que os processos mecânicos brasileiros responderam por uma fabricação de 0,5 milhões de toneladas de celulose para esse mesmo ano (IBÁ, 2017). De maneira geral, os processos químicos produzem

polpa de baixo rendimento e boas propriedades de resistência. Já os processos mecânicos produzem polpa de alto rendimento e baixa resistência (Colodette e Gomes, 2015). Dentre os tipos de processos mecânicos, pode-se destacar o termomecânico (TMP). O TMP consiste na impregnação de vapor em toras ou cavacos de madeira antes do desfibramento. Esse processo gera uma polpa celulósica com maior teor de fibras de maior comprimento e mais uniforme (Colodette e Gomes, 2015). Contudo, esse alto teor de fibras pode dificultar a eficácia dos tratamentos químicos. A literatura relata que o consumo médio de água no processo TMP varia de 10 a 30 m³ por tonelada de polpa celulósica produzida (Navia *et al.*, 2006; Diez *et al.*, 2007).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes nem sempre se mostram suficientes para possibilitar o reuso do efluente tratado. A adoção de tratamento terciário via separação por membranas de micro, ultra ou nanofiltração pode constituir uma alternativa técnica viável e atrativa para esse fim (Pohn *et al.*, 2016; Sakurai *et al.*, 2016).

O desenvolvimento, o aprimoramento e o controle operacional de processos industriais que aplicam o reciclo de águas exigem a adoção de ferramentas essenciais para garantir o sucesso dessa medida de conservação de água, sem prejudicar a qualidade do produto ou causar avarias nos equipamentos e nas tubulações. Dentre essas ferramentas, os balanços de massa e os balanços hídricos são cuidadosamente desenvolvidos e o uso de programas computacionais de simulação dos processos industriais são rotineiramente adotados (Hamaguchi, 2007; Doherty *et al.*, 2009; Vicentini, 2012). Assim, se reduz, sobremaneira, os riscos e os altos custos que os testes e aplicações industriais possam apresentar.

Os balanços hídricos e de massa possibilitam identificar, viabilizar e implementar projetos de redução de consumo e reuso de água dentro do processo produtivo por meio de uma política de melhoria gradativa da qualidade da informação referente aos fluxos de água na empresa (Tardelli Filho, 2006; Vicentini, 2012).

Os modelos de simulação de processos industriais, a partir do fornecimento de dados primários, simulam e realizam balanços de massa,

apontando o acúmulo de compostos e elementos químicos nos circuitos de água dos processos industriais, identificando a viabilidade do reuso de água (Doherty *et al.*, 2009). O programa computacional Aspen Plus®, amplamente utilizado para simulações de processos da indústria petroquímica, tem sido adaptado para outros ramos industriais (Magnusson, 2005; Carvalho, 2016).

O presente trabalho apresenta um estudo de caso de uma fábrica de polpa TMP brasileira que deverá instalar um novo processo de branqueamento e necessita informações sobre a qualidade e tratabilidade do novo efluente a ser gerado. Busca-se, ainda, verificar a possibilidade de reuso dos efluentes tratados viabilizando uma fábrica com baixo consumo de água e geração de efluentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir, a partir de ensaio laboratorial, efluentes de uma fábrica de polpa TMP e avaliar o emprego e eficiência de uma sequência de tratamento de efluentes composta por uma unidade de flotação seguida por reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), processo aeróbio de lodos ativados (LA) e filtração com membrana polimérica. Verificar a viabilidade técnica do reuso do efluente tratado no processo fabril. Desenvolver um modelo computacional de simulação do processo industrial para verificar a viabilidade técnica do uso dos efluentes tratados no processo industrial.

2.2 Objetivos específicos

- i) Ensaios de laboratório do estágio de branqueamento de polpa TMP similar a uma fábrica de polpa TMP, gerar os filtrados e caracterizá-los.
- ii) Gerar e caracterizar os efluentes da fábrica de TMP a partir das simulações laboratoriais.
- iii) Montar, em laboratório, uma sequência de tratamento dos efluentes constituída por flotação seguida por reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), processo de lodos ativados (LA) e filtração por membranas.
- iv) Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica e outros constituintes químicos dos efluentes em cada um dos processos que constituem a sequência de tratamento.

- v) Realizar o balanço hídrico (mapa hídrico) de uma fábrica de polpa celulósica TMP, visando determinar os pontos de uso de água e geração de efluentes em cada um dos setores produtivos.

- vi) Determinar os parâmetros de qualidade de água mínimos a serem atendidos nos diferentes setores de produção e verificar a possibilidade de substituição do uso de água fresca por efluente tratado.

- vii) Avaliar os possíveis efeitos do fechamento de circuito na qualidade da polpa branqueada através dos parâmetros de alvura e reversão de alvura por meio de testes de branqueamento em laboratório.

- viii) Realizar a simulação no programa Aspen Plus® buscando determinar as possíveis variações no processo de branqueamento de polpa celulósica termomecânica com o retorno de 50%, 75% e 100% do efluente tratado.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Processo termomecânico de produção da polpa celulósica

Os métodos de produção da polpa celulósica são divididos basicamente em dois tipos de processos: mecânicos e químicos (Carvalho *et al.*, 2006). De maneira geral, os processos químicos produzem polpa de baixo rendimento e elevada resistência, enquanto que os processos mecânicos produzem polpa de alto rendimento e baixa resistência. Para cada um desses dois princípios produtivos, existem diversas tecnologias de fabricação de polpa celulósica (Colodette e Gomes, 2015). Dentre o método mecânico, se destaca o processo termomecânico.

A produção de polpa celulósica pelo processo termomecânico é baseada na transformação da madeira em material fibroso. Com este tipo de processo, é possível obter um rendimento de 90 a 95%, uma melhor imprimibilidade, baixo teor de rejeitos e uma polpa com maior lisura, porém, com alvura inferior e maior residual de lignina, o que pode resultar em um rápido amarelecimento da folha (Klock *et al.*, 2013). Esse processo é popularmente conhecido como TMP, quando a produção se dá por cavacos de madeira, e TGW quando a produção acontece a partir de toras de madeira (Colodette e Gomes, 2015). Um fluxograma das principais etapas envolvidas no processo é apresentado na Figura 1.

No processo termomecânico, a madeira (na forma de cavaco ou tora) é pressurizada e aquecida a altas temperaturas, visando proporcionar a mudança de estado rígido para plástico da madeira e da lignina (Klock *et al.*, 2013; Colodette e Gomes, 2015). Em seguida, a madeira já amolecida pelo calor e pela umidade do vapor é desagregada mecanicamente em desfibradores (Navarro *et al.*, 2007). Colodette e Gomes (2015) relatam que os principais fatores que interferem nesse processo são o tipo e teor de umidade da madeira, a temperatura e o tempo de aquecimento.

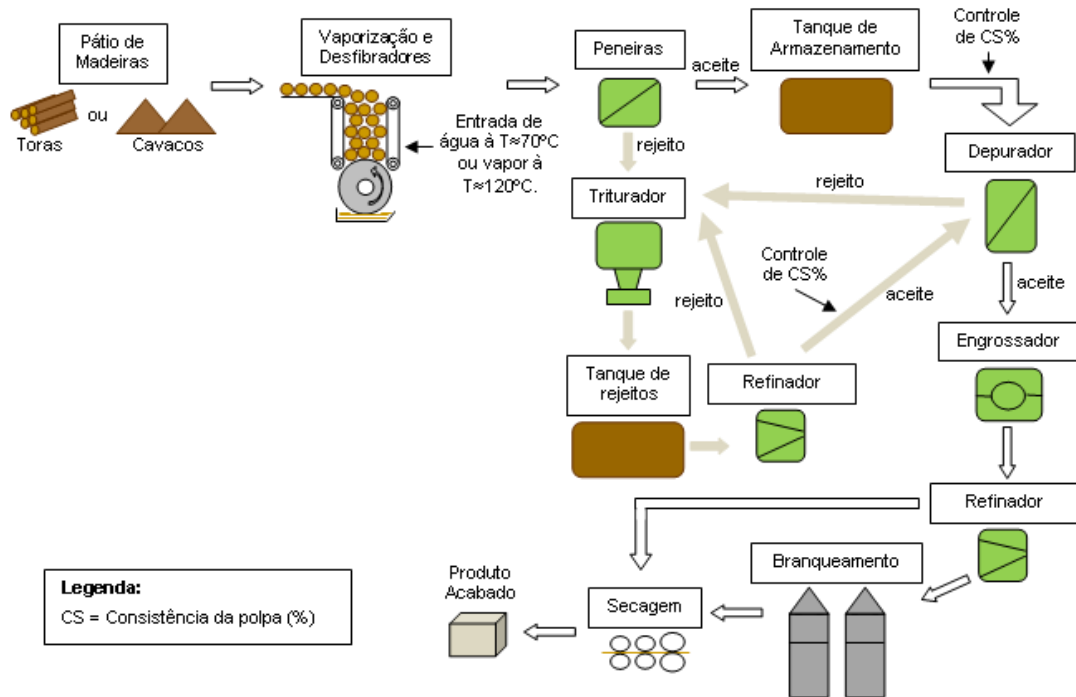


Figura 1 - Processo Termomecânico (TMP ou TGW) de produção de polpa celulósica.

Fonte: Autor.

Após o desfibrador, a polpa segue para as peneiras, onde o seu óleo é encaminhado para a depuração, enquanto o rejeito vai para um triturador, seguido de refinador e então depuração. A depuração tem como objetivo remover as impurezas e fibras residuais contidas na pasta através de uma malha mais fina (Colodette e Gomes, 2015). Os rejeitos dos depuradores seguem o mesmo percurso dos rejeitos das peneiras.

Os engrossadores têm como função aumentar a consistência da polpa, ou seja, desagua-la para a entrada no processo de branqueamento ou para a secagem. A secagem consiste na prensa da polpa para eliminação de água, até a consistência de mercado. Os filtrados do desaguamento dos engrossadores, juntamente com os da secagem, seguem para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Após a máquina secadora, têm-se o produto acabado para comércio.

3.2 Branqueamento da polpa mecânica

O branqueamento consiste em um processo físico-químico, cujo objetivo é melhorar as propriedades óticas da pasta, como alvura, limpeza e pureza química (Navarro *et al.*, 2007). Para melhorar essas propriedades, o branqueamento remove os grupos cromóforos presentes na polpa não branqueada (Navarro *et al.*, 2007; Colodette e Gomes, 2015).

Segundo Klock *et al.* (2013), a alvura da polpa é expressa como a porcentagem de luz refletida pela amostra em comparação com a refletida pela superfície padrão completamente branca. Além da alvura, outro parâmetro de qualidade importante para polpas de origem mecânicas é a estabilidade da alvura. Também conhecida como reversão de alvura, a estabilidade depende de grupos residuais de leucocromóforos presentes na polpa branqueada (Colodette *et al.*, 2003; Costa *et al.*, 2003).

O branqueamento de polpa de alto rendimento rica em lignina e demais componentes da madeira resulta em apenas uma melhora no aspecto visual, sem implicar em alteração de outras. Por isso, os ganhos de alvura em polpas mecânicas são menores do que os de polpas químicas, assim como, a estabilidade de alvura também é inferior (Li e Ragauskas, 2000; Navarro *et al.*, 2007; Colodette e Gomes, 2015).

O branqueamento pode ser realizado em um ou mais estágios, isto porque os compostos responsáveis pela cor na pasta podem não ser eliminados simultaneamente em uma única etapa devido a sua diferente reatividade e localização (Azevedo, 2011). O estágio é a fase de branqueamento que se inicia com a adição do produto químico, reação deste produto e lavagem da celulose (Azevedo, 2011; Klock *et al.*, 2013).

Os produtos químicos utilizados no branqueamento de polpas mecânicas podem ser agrupados em duas classes: agentes oxidantes e agentes redutores. Dentre os agentes oxidantes, destacam-se o peróxido de hidrogênio e de sódio e o hipoclorito de sódio, já no grupo dos agentes redutores têm-se os ditionitos (hidrossulfitos), sulfito, bissulfito de sódio, ácido formamídino sulfinico e boroidretos (Colodette e Gomes, 2015).

3.2.1 Branqueamento com peróxido de hidrogênio

A peroxidação remove pouca lignina em comparação com os processos que utilizam oxigênio e compostos clorados (Navarro *et al.*, 2007). Para pastas de alto rendimento, esta característica do peróxido é extremamente importante, pois o estágio de branqueamento visa apenas à modificação da estrutura das substâncias que estão presentes na massa, sem solubilizá-las. Além da descoloração da lignina, a peroxidação melhora as propriedades da polpa e remove alguns extrativos (Colodette e Gomes, 2015).

Na peroxidação, a reação com a lignina pode ocorrer em meio ácido ou alcalino. O branqueamento ocorre em meio alcalino para que o peróxido de hidrogênio possa reagir com o íon hidroxila (HO^-), possibilitando o aparecimento do ânion perhidroxila (HOO^-), também conhecido como hidroperóxido, que é a espécie ativa que promove o branqueamento (Equação 01) (Navarro *et al.*, 2007; Gonçalves e Lopes, 2011; Colodette e Gomes, 2015). Já em meio ácido, a espécie ativa no branqueamento é o cátion hidroxônio (HO^+). Contudo, a geração desse cátion requer extrema acidez, encontrando assim pouca aplicabilidade para o branqueamento de polpa celulósica (Colodette e Gomes, 2015).



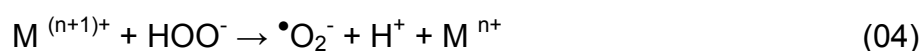
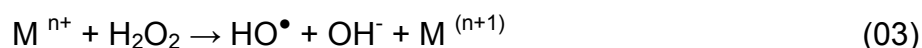
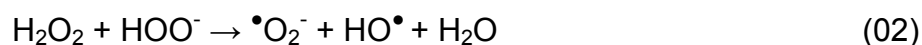
No processo de branqueamento com H_2O_2 em polpa mecânica existem três tipos de reações coexistentes que competem entre si: reação de branqueamento, reação de escurecimento e reação de decomposição do peróxido. Na reação de branqueamento, as estruturas cromóforas da lignina são oxidadas a estruturas incolores, ou seja, acontece a destruição do grupo cromóforo e um efeito alvejante da polpa (Colodette e Gomes, 2015).

Juntamente com o branqueamento da polpa ocorre o escurecimento da mesma. Como a polpa mecânica contém praticamente toda a lignina

original da madeira, há grande quantidade de estruturas de fenóis livres. Essas estruturas não são cromóforas e sim leucocromófora, que em condições alcalinas na presença de oxidantes eletrofílicos (como radicais hidroxilas - HO• e radicais perhidroxilas - HOO•) produzem cor, causando o escurecimento da polpa (Colodette e Gomes, 2015).

A reação de decomposição do peróxido, que ocorre simultaneamente a reação de alveamento e de escurecimento, resulta na geração de água, oxigênio e ânion hidróxido (HO⁻), produzindo intermediários radicalares (HO• e O₂•) e perda do seu poder oxidante. Esses radicais causam o escurecimento da polpa, resultando em um consumo adicional de peróxido para recuperar a alvura perdida (Colodette e Gomes, 2015).

Os metais de transição (M) presentes tanto na polpa quanto na água e reagentes, são os responsáveis pela catalisação da decomposição do peróxido de hidrogênio. Isto porque a presença desses metais desencadeia de forma catalítica a formação de radicais hidroxilas (HO•) (Equações 02 e 03) e do ânion radical superóxido (•O₂) (Equações 02 e 04), os quais promovem o escurecimento da polpa. A presença de íons metálicos estabiliza o ânion superóxido a oxigênio (Equação 05) (Colodette e Gomes, 2015).



A decomposição do peróxido é controlada pela adição de alguns produtos químicos como (Navarro *et al.*, 2007; Gonçalves e Lopes, 2011):

- Uso de silicato de sódio e sulfato de magnésio (íons magnésio que formam um precipitado de hidróxido de magnésio), que funcionam como um estabilizador sequestrante de metais de transição;
- Uso de agentes quelantes, tais como EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético), que removem os metais, e;
- Pré-tratamento ácido com HCl, H₂SO₄, SO₂⁻, que possuem habilidade de solubiliza/desativar os metais de transição que estão presente na polpa.

É de extrema importância que haja uma perfeita lavagem da polpa após o pré-tratamento com agentes quelantes para remoção dos metais sequestrados (Colodette e Gomes, 2015).

3.3 Características e tratamento de efluentes gerados no processo de produção de polpa celulósica TMP

Fábricas de polpa celulósica consomem grandes quantidades de água (Rencken e Aartsen, 2017). A literatura relata que o consumo médio de água no processo TMP varia de 10 a 30 m³ por tonelada de polpa celulósica produzida (Navia *et al.*, 2006; Diez *et al.*, 2007), que conseqüentemente resulta na geração de um grande volume de efluentes líquidos.

A característica do efluente depende principalmente do tipo de processo de polpação utilizado (produtos químicos) e também da matéria-prima. Os efluentes de uma indústria de polpa celulósica TMP apresentam altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), sólidos suspensos totais (SST), cor e toxicidade. A DBO se origina de compostos facilmente biodegradáveis, tais como carboidratos e ácidos orgânicos (Mata, 2016). Por sua vez, os SST, cor e toxicidade são resultado da presença de compostos lignocelulósicos e seus derivados fenólicos de alto peso molecular, certos extrativos liberados dos cavacos durante a polpação (Kreetachat *et al.*, 2007; Khansothong e

Hunsom, 2009; Grötzner *et al.*, 2013). Segundo Menezes (2011), a DQO típica de efluente TMP é entre 6000 e 9000 mg/L, já a DBO₅ normalmente fica em torno de 3000 a 4000 mg/L e SST aproximadamente 500 mg/L. Rintala e Puhakka (1994) relatam variação de 40 a 60 KgDQO/tsa e 10 a 40 KgSST/tsa para TMP sem branqueamento e entre 50 a 120 KgDQO/tsa e 10 a 40 KgSST/tsa para TMP com branqueamento.

O processo do branqueamento é o que responde pelo maior consumo de água no processo fabril de polpa celulósica, assim como se caracteriza como sendo o maior gerador de efluentes (Hamaguchi, 2007; Azevedo, 2011). A busca por tecnologias e processos para tratamento das águas residuárias geradas na polpação celulósica, visando o atendimento às legislações vigentes, quer seja para o lançamento em corpos receptores, quer seja visando o reuso do efluente tratado no processo fabril, torna-se imprescindível.

Uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria de polpa celulósica é constituída normalmente pelas unidades de tratamento preliminar, primário e secundário (Mieli, 2007). Normalmente, em fábricas de celulose e papel, o tratamento biológico secundário é suficiente para enquadrar os efluentes nos limites de lançamento, sendo o tratamento terciário, utilizado para remoção de cor e polimento do efluente, raramente adotado (Pohn *et al.*, 2016).

3.3.1 Flotação

A flotação por ar dissolvido (Dissolved Air Flotation - DAF) é indicada para remoção de sólidos em suspensão de baixa densidade. O processo DAF convencional visa remover partículas suspensas da água, trazendo-as para a superfície e, posteriormente, separá-las da fase líquida (Jarvis *et al.*, 2009; Brosseau *et al.*, 2016). Neste processo, o ar é dissolvido em água à alta pressão em um compressor e as microbolhas são formadas por cavitação quando a água é liberada no tanque de flotação à pressão atmosférica (Jiménez *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017). Estas microbolhas

tornam-se ligadas às partículas, aumentando a sua flutuabilidade e permitindo-lhes subir à superfície (Al-Shamarani *et al.*, 2002). Um exemplo esquemático do processo de flotação é apresentado na Figura 2.



Figura 2 - Desenho esquemático de um flotador.

Fonte: NaturalTec, 2017.

Na maioria dos casos, é realizada a coagulação-floculação antes do processo DAF para aumentar a sua eficiência (Zouboulis e Avranas, 2000). A eficiência da flotação depende principalmente da relação ar/sólidos e tamanho da bolha, ou seja, quanto maior a quantidade de ar e menor o tamanho da bolha, mais eficiente será o processo (Jiménez *et al.*, 2016). As bolhas produzidas no flotador têm efeito sobre a agregação das partículas e uma boa dispersão ar/sólidos para a colisão e agregação de partículas com as microbolhas é indispensável (Haarhoff e Edzwald, 2013; Zhang *et al.*, 2017).

As vantagens da flotação, pode-se citar, segundo Saththasivam *et al.* (2016): alta eficiência de separação na remoção de partículas pequenas ou leves e alta taxa de carga e curto tempo de retenção. Já as possíveis limitações desta tecnologia estão relacionadas aos tamanhos das bolhas (Al-Shamarani *et al.*, 2002).

Pohn *et al.* (2016) afirma que a flotação da pasta de celulose é usada principalmente para separação de partículas de fibras. Quartaroli (2012), avaliando o desempenho da flotação por ar dissolvido no pós-tratamento de efluentes de lodos ativados em uma indústria de polpa celulósica kraft, alcançou altas reduções de carga orgânica, utilizando como coagulante o PAC e um polímero catiônico.

3.3.2 Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB)

Atualmente, os reatores anaeróbios de alta taxa (RAFA), ou reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), são a tipologia de tratamento anaeróbio mais utilizado para águas residuárias industriais e municipais (Wang e Han, 2012). Esses reatores são operacionalmente estáveis e processados de forma eficiente.

O princípio de funcionamento dos reatores UASB consiste na conversão anaeróbia do material orgânico em metano, dióxido de carbono e biomassa (Del Nery *et al.*, 2001). O lodo utilizado como inóculo é responsável pela resistência às mudanças nas cargas e variações influentes (Bhunja e Ghangrekar, 2008; Chen *et al.*, 2017). Essa variabilidade tem um grande impacto sobre as comunidades de microrganismos anaeróbios, em especial sobre as arqueas responsáveis pela metanogênese, devido as taxas lentas de crescimento das mesmas (Jeong *et al.*, 2005). Na Figura 3 é apresentado um esquema do sistema UASB.

O reator UASB é constituído pelo leito de lodo, zona de sedimentação e separador de fase. O separador de fases tem a finalidade de dividir a zona de digestão (parte inferior), onde se encontra a manta de lodo responsável pela digestão anaeróbia, e a zona de sedimentação (parte superior).

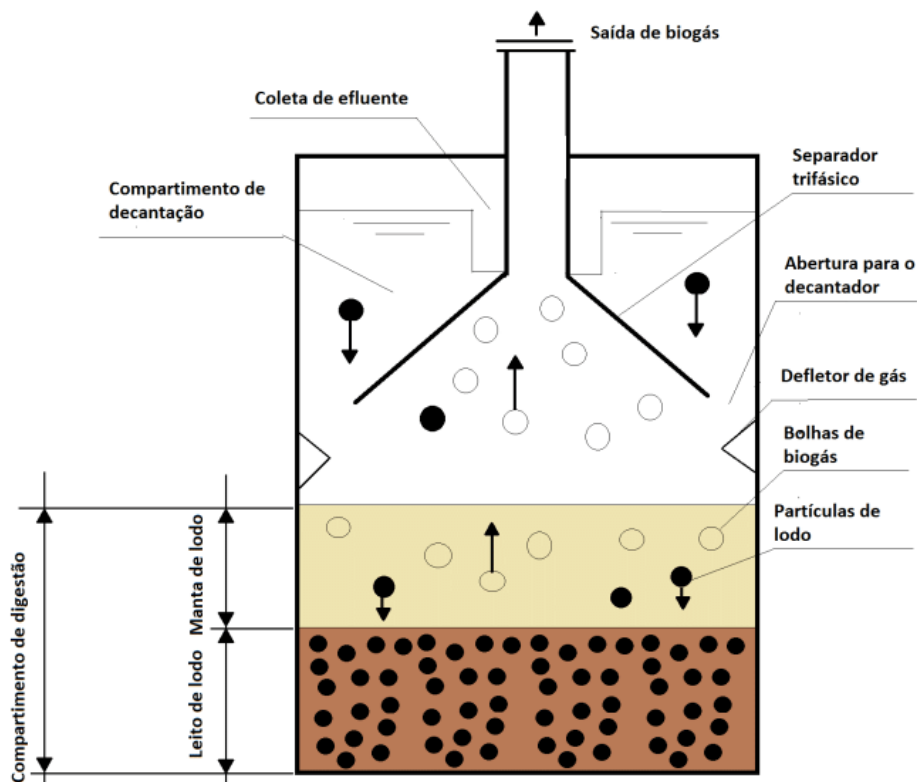


Figura 3 - Desenho esquemático de um reator UASB.

Fonte: Barros, 2016.

A água residuária segue uma trajetória ascendente dentro do reator, após a entrada flui pela zona de digestão, onde se encontra o leito de lodo, ocorrendo à mistura do material orgânico nela presente com o lodo (Wang e Han, 2012). Os sólidos orgânicos suspensos são quebrados, biodegradados e digeridos através de uma transformação anaeróbia, resultando na produção de biogás e no crescimento da biomassa bacteriana (Del Nery *et al.*, 2001). O biogás segue em trajetória ascendente como o líquido, após este ultrapassar a camada de lodo, vai em direção ao separador de fases, onde pode ser recolhido. Já o efluente tratado sai pelo sobrenadante (Del Nery *et al.*, 2001).

À primeira vista, a grande vantagem de um UASB, é o menor volume de lodo biológico gerado, sendo que o lodo de excesso costuma possuir melhores características relacionadas à estabilização da matéria orgânica e mais elevada concentração de sólidos do que o lodo resultante de processos aeróbios de tratamento, podendo ser disposto diretamente em leitos de secagem (Del Nery *et al.*, 2001). Além disto, têm-se também a vantagem de

o sistema possuir uma construção simplificada, com menores custos que outros sistemas de tratamento (Dixon *et al.*, 1995), requerer uma menor área de construção; não espalha odores, não causa proliferação de insetos e sua operação e manutenção são simplificadas. Porém, uma significativa desvantagem do UASB é sua baixa eficiência quanto à remoção de patógenos e nutrientes e a alta sensibilidade dos organismos archeas. Entretanto, já foi demonstrado que este tipo de reator pode ser usado como pré-tratamento, combinando-o com lagoas de estabilização ou lodos ativados (Dixon *et al.*, 1995), podendo-se obter um efluente de boa qualidade em um sistema que ocupa uma menor área e até mesmo um menor consumo de energia em relação aos lodos ativados.

Chinnaraj e Rao (2006) substituíram uma lagoa anaeróbia convencional que tratava as águas residuárias de uma fábrica de polpa celulósica por um reator UASB, alcançando 80-85% de redução de DQO. Já Meyer e Edwards (2014) relatam que as maiores taxas de remoção de DQO são alcançadas com fluxos de polpa química entre 75-90% e efluentes da fábrica de polpa celulósica entre 60-80%. Segundo Savant *et al.* (2006), os processos de digestão anaeróbica podem ser considerados os mais promissores de todos os métodos convencionais de tratamento biológico.

3.3.3 Lodos ativados (LA)

O processo de lodos ativados (LA) consiste em um método aeróbio, no qual os microrganismos presentes no reator biológico consomem a matéria orgânica, transformando-a em CO₂, água e biomassa. Na Figura 4 é ilustrado um sistema de lodos ativados.

No sistema de lodos ativados, o efluente é alimentado em um reator biológico, onde se têm um complexo ecossistema composto por diferentes tipos de bactérias, protozoários e metazoários responsáveis pela degradação e transformação da matéria orgânica (Bento *et al.*, 2002). No interior do reator, deve ser mantida uma concentração de oxigênio dissolvido

necessário para a aerobiose, além de teores de nutrientes suficientes para o desenvolvimento dos microrganismos.

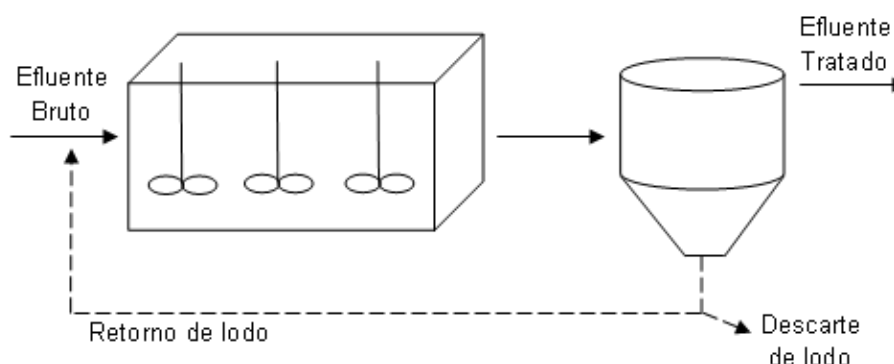


Figura 4 - Desenho esquemático de um sistema de lodos ativados.

Fonte: Autor.

As partículas agrupadas, designadas por flocos, constituem uma massa microbiana chamado de lodo ativado. O lodo ativado é referido como um sistema de crescimento com matéria em suspensão, significando que, durante o tratamento, a matéria está presente de forma suspensa no meio reacional líquido e não se encontra fixa num material de suporte ou sedimentada (Jordão, 2012).

Após o reator biológico, o efluente segue para um decantador, cujo objetivo é a separação sólido-líquido, que acontece por meio do processo de sedimentação. O lodo sedimentado segue dois caminhos, sendo o primeiro o retorno para o reator aeróbio para promover a manutenção dos microrganismos no sistema e promover melhor eficiência do processo, ou seguir para o descarte do lodo em excesso.

Dentre a variedade de tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes de fábrica de polpa celulósica, os sistemas de lodos ativados são os mais utilizados (Thompson *et al.*, 2001; Thompson e Forster, 2003; Sant'Anna Jr., 2010). A grande vantagem dos processos aeróbios é a capacidade de lidar com uma grande variedade de compostos, enquanto as comunidades microbianas anaeróbicas são muito sensíveis, além de altas eficiências de remoção de matéria orgânica. Em relação às desvantagens,

pode-se destacar a alta produção de lodo (biomassa/microrganismos), altos custos de implantação e alto consumo de energia (Mininni *et al.*, 2015).

A eliminação de DBO pelo sistema de lodos ativados pode alcançar teores de 85 a 98% e a de patogênicos de 60 a 90% (Von Sperling, 1997). Segundo Piotto (2003) os valores típicos do tratamento via lodo ativado estão na faixa de: 85 a 98% de remoção de DBO, 60 a 85% para DQO, 40 a 85% para fósforo, de 20 a 50% para nitrogênio e de 85 a 90% para SST.

3.4 Uso de processos de separação por membranas no tratamento de efluentes para reuso

Para possibilitar o reuso do efluente tratado, é sugerido o emprego de tratamento terciário, o qual proporciona uma melhor qualidade final do efluente (Pohn *et al.*, 2016). O tratamento terciário têm como finalidade a remoção de poluentes tóxicos (como os metais pesados) ou não biodegradáveis ou eliminação adicional de poluentes não degradados na fase secundária, de nutrientes e patógenos (Pohn *et al.*, 2016). As características do efluente e a qualidade pretendida para reuso são os fatores que determinam o tipo de tratamento requerido.

Dentre os tipos de tratamento terciário, o que vem ganhando cada vez mais espaço no mercado industrial são as membranas, que removem, principalmente, partículas menores e mais leves que não foram removidas no processo de tratamento secundário (Sonune e Ghate, 2004; Ustun *et al.*, 2011).

As membranas podem ser referenciadas como uma tecnologia sustentável de remoção de matéria orgânica, micro poluentes, macromoléculas, coloides, patógenos e turbidez (Metcalf e Eddy, 2003; Garcia-Ivars *et al.*, 2017). Devido ao fato das membranas possuírem poros de dimensões variadas, estas servem tanto para a separação de partículas quanto para fracionar moléculas de diferentes pesos (Farrugia, 2017).

Uma membrana é uma barreira que permite a passagem seletiva de materiais de acordo com seu tamanho, formato e características (Mulder, 1991). No processo de separação por membranas, a corrente de alimentação é aplicada ao longo da superfície da membrana e divide-se em duas correntes: o concentrado e o permeado, como estão ilustrados na Figura 5. A corrente que é filtrada, ou seja, que passa pela membrana, é conhecida como permeado. Já a corrente que é retida pela membrana, partículas maiores do que os poros é chamada de concentrado (Mulder, 1991; Van Geluwe *et al.*, 2011; Farrugia, 2017).

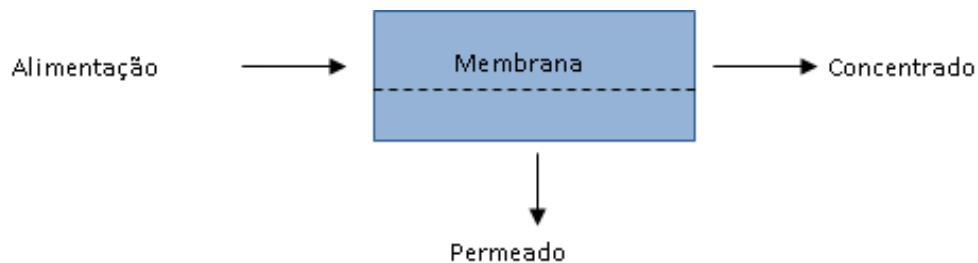


Figura 5 - Correntes do processo.

Fonte: Autor.

Os processos de separação por membranas mais utilizados para tratamento de efluentes e/ou água são: a osmose inversa (OI), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e microfiltração (MF) (Schneider e Tsutiya, 2001; Akbari *et al.* 2006; Gönder *et al.*, 2012; Farrugia, 2017).

As membranas estão sendo cada vez mais aplicadas no tratamento de águas residuárias devido a demanda incremental de recuperação de água (Wang *et al.*, 2017). A indústria de celulose e papel é um setor muito amplo, e com a aplicação de tecnologias adequadas é possível conseguir uma reutilização dos efluentes no processo fabril e assim reduzir o consumo de água de mananciais. A utilização de membranas é uma alternativa atrativa e satisfatória para alcançar tal objetivo.

Recentemente, várias tecnologias promissoras de membrana foram aplicadas ao tratamento de águas residuárias. A eficiência comum da remoção de DQO utilizando membranas varia de 50% a 90%, sendo que

estes valores dependem do processo de membrana utilizado, tipo de membrana e tipo de efluente avaliado (Lin *et al.*, 2012; Liang *et al.*, 2015). Segundo Mamińska (2017), atualmente a tecnologia de membranas está sendo aplicada com maior frequência ao tratamento de águas residuárias da indústria de polpa celulósica.

Saha e Chandan (2017), avaliando a utilização de membranas UF em um efluente da indústria de polpa celulósica, alcançaram a remoção de 98% de DQO. Neves (2014) ao comparar a aplicação de membranas filtrantes de MF e UF como alternativas de pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose, concluiu que as membranas de MF e UF melhoraram a qualidade do efluente. Este autor apresentou médias de rejeição de 84% de cor verdadeira empregando-se a UF e 75% com a MF, para DQO houve rejeição de 84,3% para a UF e 80% para a MF, turbidez reduziu 99% para os dois tratamentos estudados.

Como se pode notar, em todos os exemplos se obteve resultados satisfatórios quanto à utilização de membranas em efluentes da indústria de celulose e papel. Contudo, esta tecnologia também possui limitações, que estão relacionadas com o declínio do fluxo devido à incrustação (entupimento/colmatação) da membrana. Esta desvantagem das membranas traz consigo consequências operacionais e altos custos de manutenção (Sun *et al.*, 2015; Kong *et al.*, 2016; Mamińska, 2017).

Além da colmatação dos poros, outra desvantagem da utilização de membranas a se levar em consideração é a destinação dos concentrados que são gerados. Dentre as diversas formas de descarte desse rejeito, pode-se citar: lançamento sem tratamento em águas superficiais e redes coletoras de efluentes, clarificação, reuso, fertirrigação, alimentação de gados, evaporação, queima e até pode ser utilizado para obtenção de soda cáustica, ácido clorídrico ou ácido sulfúrico a partir do concentrado da dessalinização (Silva, 2009; Faria *et al.*, 2016).

3.5 Fechamento de circuito de água na indústria de polpa celulósica termomecânica

Visto os altos consumos de água por indústrias de maneira geral, o fechamento de circuito de água é uma alternativa muito promissora para o problema de escassez mundial. Como objeto de estudo, pode-se aplicar essa alternativa na indústria de polpa celulósica termomecânica.

Dentre os desafios para a reciclagem e reutilização de água e dos vários fluxos aquosos na fabricação de celulose, o principal é o desenvolvimento de táticas para lidar eficientemente com o acúmulo e recuperação de elementos não-processáveis (ENPs) (Manskinena *et al.*, 2011). Assim como, os efeitos negativos causados por estes no processo produtivo de polpa celulósica.

Os elementos não-processáveis (ENPs), também conhecidos como contaminantes do processo, são aqueles que entram na polpação através da matéria-prima fibrosa (aparas de madeira, serragem, cavacos), dos produtos químicos e das águas de processo, além da corrosão dos próprios equipamentos. Uma vez que os ENPs tendem a se acumular nos diferentes ciclos resultando em problemas operacionais, é de extrema necessidade o controle de entrada destes (Ellis e Empie, 2003). Pode-se citar como sendo ENPs elementos como potássio, manganês, bário, ferro, alumínio, cobre, níquel, cromo, sódio, enxofre, carbono, hidrogênio, oxigênio e zinco (todos os produtos químicos no sistema) que são danosos para a polpação e/ou branqueamento (Heinemann, 2006; Sixta *et al.*, 2006).

Os principais problemas associados ao excesso de ENPs estão relacionados com: aumento do consumo de produtos químicos no branqueamento e de energia; elevação dos custos de produção; possibilidade de afetar negativamente a qualidade e propriedades da celulose produzida; entupimento de tubulações; formação de depósitos; acúmulo nas caldeiras; redução da capacidade dos equipamentos por formação de incrustações e o desenvolvimento de processos corrosivos (Parthasarathy e Krishnagopalan, 2001). Assim, o monitoramento da

presença desses elementos no fechamento de circuito deve ser rigorosamente controlado. Contudo, existem várias ferramentas que colaboram para a aplicação e eficiência do fechamento de circuito de água, dentre elas pode se destacar o balanço hídrico e o programa computacional, o Aspen Plus®.

3.5.1 Balanço hídrico (mapa hidráulico) de uma indústria de polpa celulósica termomecânica

Independentemente do tipo de processo utilizado para fabricação de polpa celulósica, a indústria de papel e celulose consome muita água no seu processo produtivo (Rencken e Aartsen, 2017). Isto se deve ao fato que, para se extrair fibras de uma estrutura vegetal e colocá-las da cor necessária, são necessários vários processos, como de diluição, branqueamento e lavagens da pasta, além de frequentes controles de consistência (Hamaguchi, 2007). Além disso, perdas de água ao longo de tubulações, vazamentos, entre outros, contribuem para esse alto consumo de água por indústrias.

As perdas de águas em um sistema de distribuição podem ser determinadas através do balanço hídrico (Vicentini, 2012). Segundo Tardelli Filho (2006), o balanço hídrico é uma forma estruturada de avaliar os componentes dos fluxos e usos da água no sistema.

O cálculo do balanço hídrico é uma tarefa simples, caso o volume que entra no sistema seja totalmente medido (Vicentini, 2012). Thornton *et al.* (2008) ressaltam que a precisão e confiabilidade dos resultados do balanço hídrico são diretamente ligadas à precisão dos dados referentes aos volumes que entram no sistema. Vicentini (2012) recomenda que as precisões do medidor de entrada sejam testadas e que sua calibração seja feita pelo menos uma vez ao ano.

Assim, é de extrema importância ter um controle do fluxo de água dentro do processo produtivo, para identificar maneiras de minimização do consumo de água e até mesmo reutilização da mesma (Hamaguchi, 2007).

Portanto, a existência de um balanço hídrico se mostra uma alternativa para o controle hídrico na fábrica.

3.5.2 Modelagem computacional

O Aspen Plus® é um programa utilizado para otimização de processos químicos através da simulação e controle dos mesmos. Ele foi desenvolvido pelo *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), do Departamento de Energia dos Estados Unidos (Magnusson, 2005; Doherty *et al.*, 2009). Sua grande vantagem está relacionada à amplitude do seu banco de dados disponíveis que pode ser utilizado para a realização de ajustes de vários parâmetros, inclusive termodinâmicos (Carvalho, 2016).

O programa computacional é capaz de realizar a simulação de diversas maneiras e calcular as quantidades e composições de todas as correntes no processo. Contudo, para que isto seja possível, é imprescindível que sejam inseridas as variáveis de entrada necessárias, como: a composição da alimentação, as condições de operação das correntes do processo, natureza dos fluxos de calor e trabalho, propriedades físico-químicas das vazões e dos componentes existentes, as restrições e os modelos termodinâmicos a serem usados (Magnusson, 2005, Batista, 2014; Sandler, 2015). Os cálculos realizados durante a simulação são baseados em modelos termodinâmicos pré-definidos, compostos de parâmetros binários, executados de forma interativa, a fim de encontrar os valores desejados com o menor erro possível.

Batista (2014) afirma que o Aspen Plus busca de forma interativa prever as características não conhecidas do sistema, assim em casos que as características (químicas e físicas) das vazões são conhecidas, o programa pode ser utilizado para calcular qual a capacidade de cada equipamento no sistema (pressão de bombeamento, tempo de retenção, temperatura necessária, etc.). Já em casos onde os equipamentos são previamente conhecidos (caso de uma planta já instalada ou em operação), o programa pode ser utilizado para prever o comportamento físico-químico

de uma mudança a ser realizada. Dessa maneira, a montagem do fluxograma a ser simulado baseia-se na definição da posição de cada bloco (equipamentos) e corrente, e também na inserção das características conhecidas de cada um destes.

O Aspen Plus® contém uma base de dados de propriedades físicas de um grande número de componentes. Dentro do programa existem rotinas matemáticas (algoritmos de convergência) para resolver as equações de balanço de massa e energia (Magnusson, 2005). Apesar da vasta base de dados existentes na biblioteca do simulador, muitas substâncias e componentes não estão presentes. Uma vez que o Aspen Plus® foi concebido inicialmente para a simulação de processos químicos e petroquímicos, vários componentes presentes na biomassa lignocelulósica não estão presentes na base de dados do simulador. Neste caso, estes componentes devem ser criados levando em consideração as propriedades químicas e físicas dos componentes (Bereche, 2011).

Assim, o Aspen Plus® é uma ótima ferramenta para a avaliação e aplicação do fechamento de circuito de água em sistemas industriais, pois simula possíveis condições e variações no processo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Celulose e Papel (LCP), no Laboratório de Resíduos da Indústria Florestal, ambos do Departamento de Engenharia Florestal (DEF) e no Laboratório de Simulação de Processos Químicos (Lasip), do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV). A pesquisa foi realizada em cinco etapas, conforme fluxograma apresentado na Figura 6.

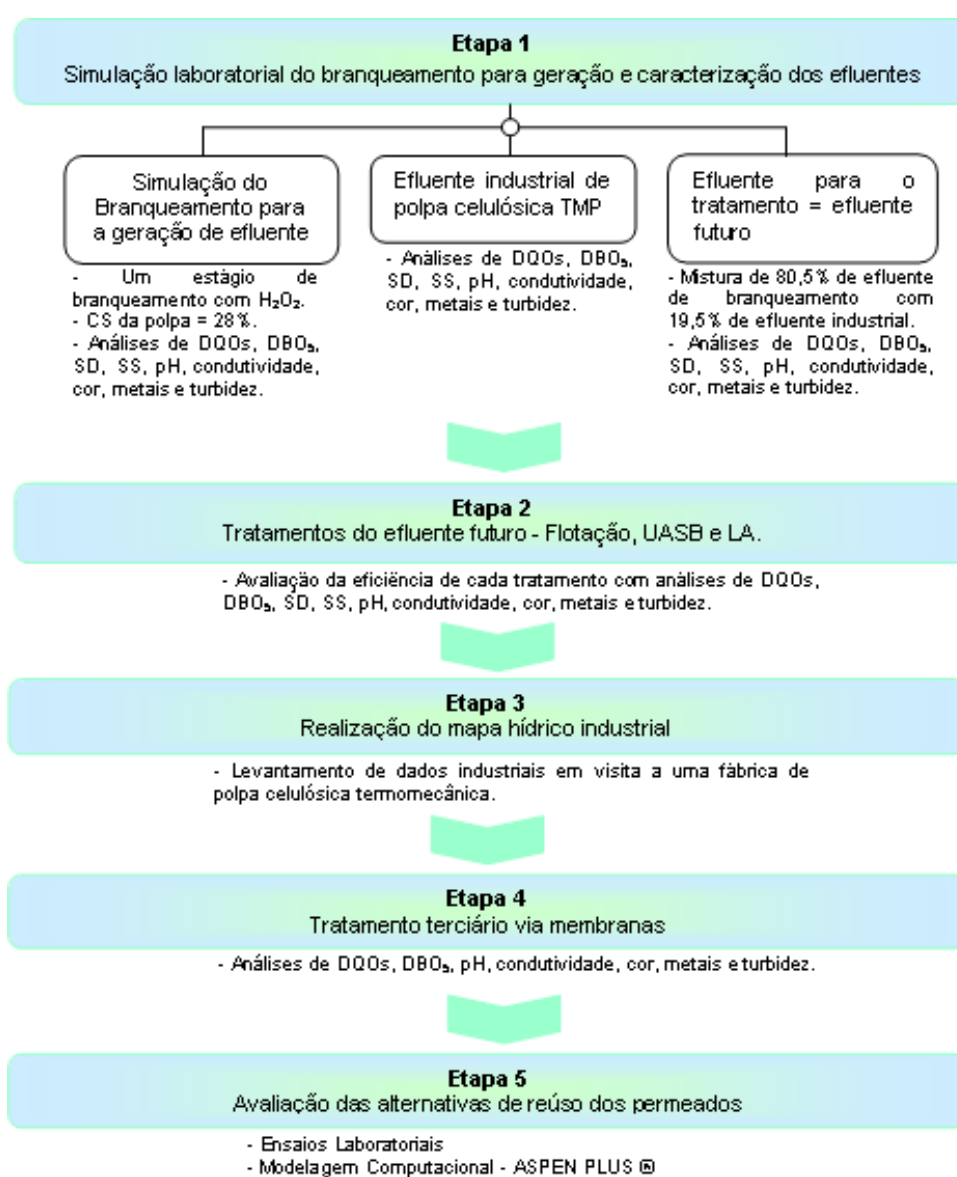


Figura 6 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa.

4.1 Etapa 1: Simulação laboratorial do branqueamento para geração e caracterização dos efluentes.

O efluente industrial utilizado na condução dos experimentos foi fornecido por uma fábrica de polpa celulósica brasileira, que produz pasta mecânica de alto rendimento, pelo processo termomecânico (TMP). As amostras do efluente industrial foram coletadas na saída do processo produtivo, encaminhadas a UFV e armazenadas em câmara fria a 5°C.

O processo TMP utiliza-se de ação mecânica e calor para a obtenção da polpa celulósica. A fábrica em questão tem-se como matéria prima a utilização de 100% eucalipto, com uma linha de branqueamento por aspersão com hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Esta indústria irá implantar um novo processo de branqueamento com um estágio de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a uma consistência de 28% de polpa (72% de líquido), resultando em um aumento da vazão de consumo de água e geração de efluentes, além de modificações das características do efluente industrial atual. A vazão média atual da fábrica é de aproximadamente 8 m³/h de efluentes líquidos com uma produção de 125 tsa/d. Com a implementação do processo de branqueamento será aumentado a vazão para aproximadamente 41 m³/h de efluentes líquidos e a produção será duplicada. Atualmente, a ETE da empresa possui um tratamento preliminar, composto por peneiras, um tratamento primário por coagulação-floculação-decantação e tratamento secundário que consiste no processo de lodos ativados. Essa sequência de tratamento será modificada.

4.1.1 Simulação do branqueamento

Foi realizada a simulação laboratorial do processo de branqueamento buscando-se produzir o efluente futuro conforme novo processo a ser instalado na fábrica, assim como as novas unidades de tratamento da ETE que serão implantadas na mesma.

Para realização do processo de branqueamento, primeiramente foi calculado o teor absolutamente seco da polpa termomecânica, pela Equação 8.

$$AS (\%) = \frac{\text{Peso seco}}{\text{Peso úmido}} \times 100 \quad (08)$$

onde:

AS = teor absolutamente seco da polpa (%);

Peso seco = peso da polpa após 24 h em estufa (g);

Peso úmido = peso da polpa (g).

O cálculo do teor absolutamente seco da polpa (AS) destina-se a determinar a umidade presente na polpa e a quantidade de produtos químicos e água a serem utilizados no processo de branqueamento.

A carga de produtos químicos e as condições do branqueamento foram fornecidas pela empresa e variam de acordo com a alvura final da polpa desejada. A exigência de alvura da polpa para comércio é de 75%, especificação do produto da indústria estudada. O processo de branqueamento consistiu em apenas um estágio, com a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), hidróxido de sódio (NaOH), silicato e DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) nas seguintes proporções:

- 25 Kg/tsa de hidróxido de sódio (NaOH);
- 30 Kg/tsa de silicato de sódio (Na₂SiO₃);
- 4 Kg/tsa DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético);
- Água desmineralizada
- 36 Kg/tsa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂);

O DTPA também pode ser substituído pelo EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), ambos possuem a mesma função de quelação dos metais no processo de branqueamento da polpa. Sendo assim, nos ensaios de laboratório foi utilizado o EDTA.

Os produtos químicos, juntamente com a água desmineralizada, foram misturados à polpa, seguindo a ordem anteriormente listada e assim a polpa foi levada ao banho-maria durante duas horas (período de reação da torre de branqueamento) a uma consistência de 28%. Após o período de reação, realizou-se a diminuição da consistência para 4,6% com adição de água desmineralizada e com efluente de retorno do próprio branqueamento, em proporção de 27% e 73%, respectivamente. Essa diminuição da consistência é necessária para possibilitar o bombeamento da polpa em tubulações em escala industrial. A seguir, a polpa branqueada foi centrifugada, elevando-se a consistência para aproximadamente 50%, e desagregada, finalizando o processo. Todo o efluente de diluição gerado nesse processo foi coletado e armazenado em câmara fria a 5°C até a sua utilização. A Figura 7 mostra um fluxograma com as etapas do processo de branqueamento.

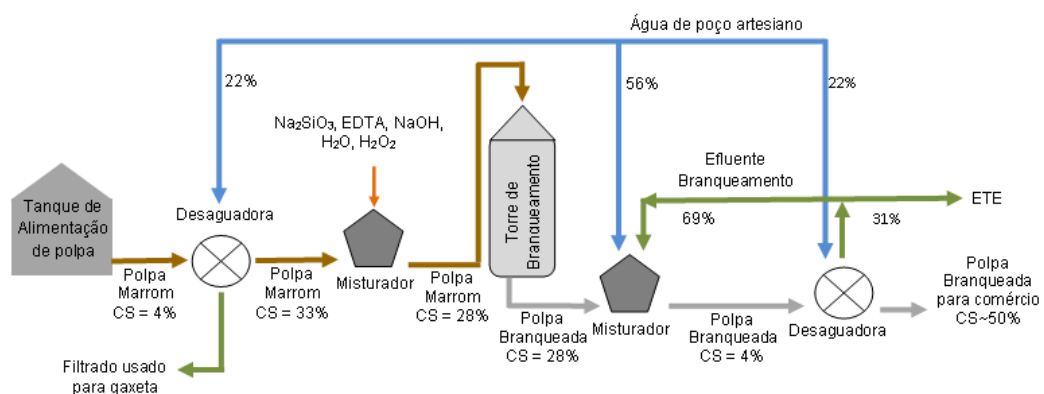


Figura 7 – Fluxograma das etapas do processo de branqueamento.

Fonte: Autor.

Com a polpa branqueada foram confeccionadas folhas para conferir o atendimento à alvura desejada (75%), segundo o método TAPPI T452 om-92.

4.1.2 Geração e caracterização do efluente futuro

Baseado nos dados fornecidos pela empresa gerou-se o efluente futuro resultante da mistura do efluente industrial atual com o efluente gerado na simulação do branqueamento numa proporção de 80,5% de efluente do branqueamento e 19,5% de efluente industrial. Porcentagens essas que são equivalentes à soma de 8 m³/h do efluente industrial e 33 m³/h do efluente do novo processo de branqueamento.

A caracterização dos três efluentes (industrial, branqueamento e futuro) foi realizada pelas análises de DQO solúvel, DBO₅, cor, condutividade elétrica (CE), turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT), conforme procedimentos descritos no SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* - APHA/AWWA/WEF, 2012), e pela análise de metais (manganês, magnésio, cloretos, ferro, cálcio, sódio, potássio e cobre) conforme o método TAPPI T266 om-02.

4.2 Etapa 2: Tratamentos do efluente futuro

O sistema de tratamento do efluente futuro foi constituído por unidade de tratamento preliminar composta por peneiras, tratamento primário físico-químico por meio de flotação e tratamento secundário biológico composto por um processo anaeróbio, reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), seguido por um processo aeróbio de lodos ativados (LA) e por último um tratamento terciário de filtração por membranas. A Figura 8 mostra um fluxograma esquemático da sequência de tratamento adotada.

Na entrada e saída de cada unidade do tratamento foram monitorados diariamente os teores de DQOs, DBO₅, SST, SDT, cor, pH, turbidez e CE do efluente durante todo o experimento, obedecendo os procedimentos de SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012).

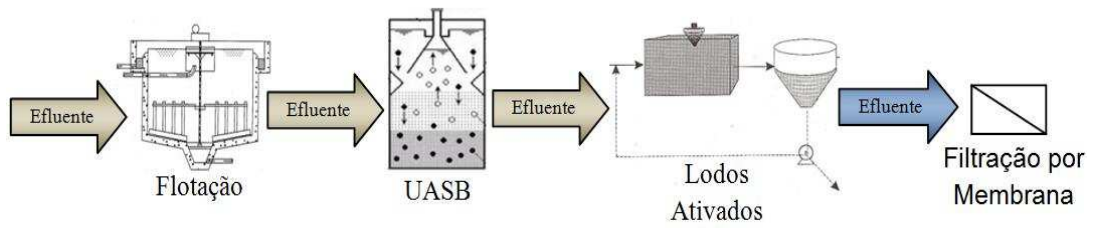


Figura 8 – Fluxograma da sequência de tratamento adotada.

Fonte: Autor.

4.2.1 Flotação

O protótipo (Figura 9) para a flotação consistiu de um injetor de ar e um Flotatest com três jarros de dois litros cada.

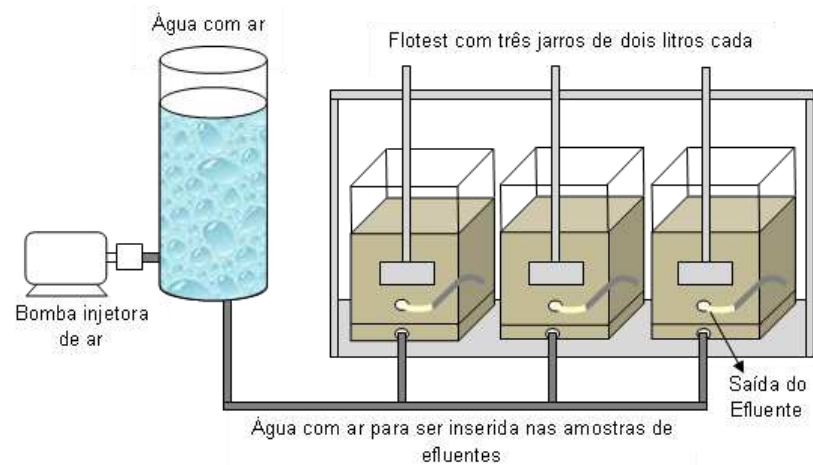


Figura 9 - Protótipo do flotação.

Fonte: Autor.

A flotação foi realizada com uso do coagulante policloreto de alumínio (PAC) a uma dose de 5,65 mL/L com uma concentração de 18% (ou 102 mg/L), valor aplicado na fábrica termomecânica estudada. O pH de entrada foi do próprio do efluente futuro, próximo da neutralidade.

O efluente foi submetido a uma etapa de coagulação, mistura rápida a 300 rpm durante 15 segundos e em seguida pela floculação por meio de mistura lenta a 80 rpm por 8 minutos. Após esse período, injetou-se água com 20% de ar para que os flocos flotassem. O efluente tratado foi caracterizado e seguiu para o UASB, O lodo gerado na flotação foi quantificado e caracterizado quanto a SST, conforme os procedimentos de SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012).

4.2.2 Tratamento anaeróbio - reator UASB

O protótipo (Figura 10) construído para o tratamento biológico anaeróbio consistiu em um reator de alimentação contínua com 3000 mL de volume útil, tempo de detenção hidráulico (TDH) de 18 h e vazão de 4 L/d. O TDH escolhido foi proposto pela fábrica de celulose fornecedora do efluente similar a unidade industrial.

O reator foi montado com um tubo PVC de 0,1 m de diâmetro, a uma altura útil de 0,4 m. Como refletores, foram utilizados bicos de garrafas plásticas de refrigerante. Foram colocadas torneiras ao longo da altura do reator para o controle do volume de lodo, a uma distância de oito cm de cada, em direções diferentes. A relação DQO:N:P no efluente de entrada do sistema foi corrigida para 250:5:1 e DBO:N:P em 100:3,5:0,5 com uma solução nitrofosfatada, relação a qual é utilizada para efluentes de indústria de celulose e papel TMP. O pH de entrada no reator foi ajustado, mantendo-se na faixa de 7,5 a 8,5.

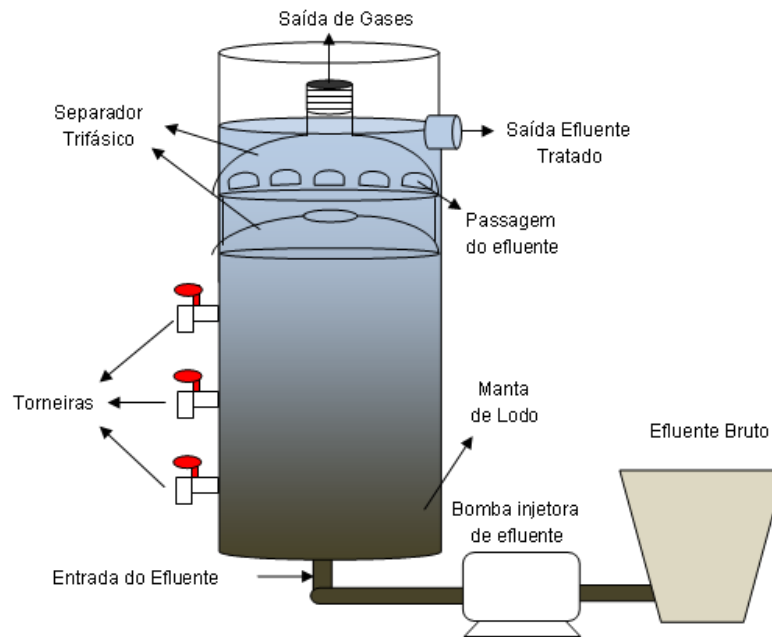


Figura 10 - Protótipo do reator UASB.

Fonte: Autor.

O lodo biológico anaeróbio utilizado como inóculo foi coletado em reator UASB de uma estação de tratamento de esgotos sanitários da cidade de Araponga, Minas Gerais. A adaptação do lodo ao efluente foi realizada com efluente sanitário e com efluente futuro, com aumento gradativo da proporção deste último (20%, 40%, 60%, 80% e 100%), a estabilização da eficiência de remoção de DQOs pelo reator.

4.2.3 Lodos ativados

O aparato experimental (Figura 11) consistiu de um reator sequencial em batelada, com 1000 mL de volume útil. Cada ciclo de operação (TDH) durou 24 horas, sendo 22 horas de aeração/reação, uma hora de repouso/decantação e uma hora para enchimento, conforme atualmente realizado pela empresa. Assim, realizou-se um ciclo diário durante o período de experimento.

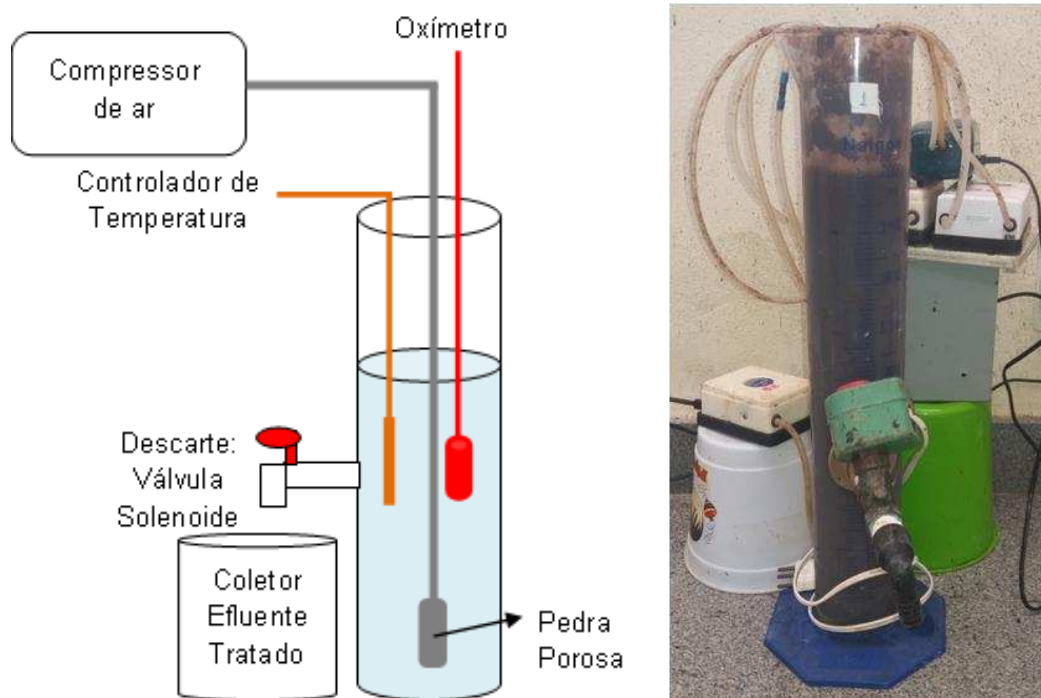


Figura 11 - Protótipo do sistema de lodos ativados.

Fonte: Autor.

O efluente de saída do UASB foi armazenado em câmara fria à 5°C até sua passagem pelo reator de lodos ativados, sendo a alimentação realizada de forma manual no início de cada ciclo. A temperatura do reator foi mantida a 35°C, durante todo o ciclo, através de um termostato, permitindo condições mesofílicas. O pH de entrada no reator foi ajustado, mantendo-se na faixa de 6,5 a 8,0. A relação DQO:N:P foi corrigida em 250:5:1 com solução nitrofosfatada, em todos os ciclos, o que é ideal para o

tratamento para garantir e manter a disponibilidade de nutrientes nos reatores. O oxigênio dissolvido foi mantido com concentração sempre acima de 2 mg/L.

O tempo de residência celular na fase do tratamento biológico não foi controlado. Em função do volume útil dos reatores, se tornou inviável o descarte programado de lodo. Não houve remoção intencional de lodo do sistema.

O nível de oxigênio dissolvido (OD), além do pH, condutividade elétrica (CE) e temperatura, foram monitorados diariamente. Para tal, foram utilizadas as sondas e o multiparâmetro HQ 40 da Hach.

O lodo biológico utilizado como inóculo do protótipo de LA foi o lodo do próprio processo atual de tratamento de lodos ativados da ETE da empresa estudada. A adaptação do lodo foi realizada com a utilização do efluente industrial atual juntamente com o efluente futuro, com aumento gradativo da proporção (20%, 40%, 60%, 80% e 100%), até a estabilização da eficiência de remoção de DQOs.

4.3 Etapa 3: Realização do mapa hídrico industrial e determinação dos parâmetros de qualidade de água para reuso do efluente futuro no processo fabril

O balanço hídrico (mapa hídrico) foi realizado por meio dos dados coletados em visita técnica na fábrica de polpa celulósica termomecânica.

Para a montagem do balanço hídrico, seguiu-se as informações contidas no Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria (Hespanhol *et al.*, 2007), que define as etapas gerais para realização de um plano de conservação e reuso de água. O balanço hídrico foi realizado por meio da utilização de nove hidrômetros instalados na empresa, com uma frequência de medição diária, dados fornecidos pela indústria.

De posse do balanço hídrico, determinou-se os pontos de maior consumo de água no processo termomecânico, assim como os parâmetros de qualidade

das águas provenientes de um poço artesiano e de um rio. Todas as análises de qualidade da água do poço e do rio foram realizadas por laboratório externo, conforme procedimentos descritos no SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012), sendo estas fornecidas pela empresa.

4.4 Etapa 4: Tratamento terciário via membranas

Adotou-se uma membrana polimérica de nanofiltração (NF), membrana AFC30 tubular, fornecidas pela empresa PCI Membranes.

Os experimentos foram conduzidos em um aparelho de filtração em laboratório (Figura 12). Para garantir condições de operação constantes, o sistema foi equipado com dispositivos de medição de pressão.

O efluente foi armazenado em um reservatório do qual foi bombeado para as membranas. Foi utilizado sistema de fluxo contínuo, com total de reciclagem, o que significa que o retido (concentrado) pela membrana foi continuamente reciclado para o reservatório de entrada. Este modo de operação garante concentrações estáveis na corrente de alimentação.

Durante a filtração, o fluxo de permeado foi medido em intervalos de tempo regulares (de hora em hora), assim como a eficiência de remoção de matéria orgânica.

O efluente futuro tratado (permeado), assim como o concentrado da membrana, foram caracterizados de acordo com os parâmetros DQOs, DBO₅, cor, SST, SDT, turbidez, pH e CE, segundo os procedimentos descritos no SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012) e pela análise de metais (manganês, magnésio, cloretos, ferro, cálcio, sódio, potássio e cobre) conforme o método TAPPI T266 om-02, para avaliar a possibilidade de reuso do permeado no processo.

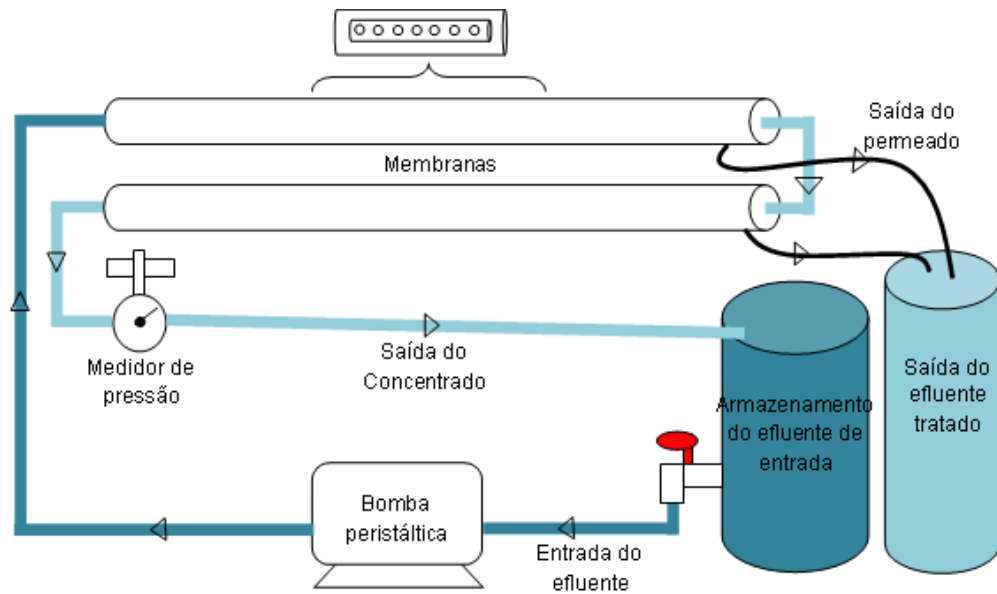


Figura 12 - Protótipo experimental de membranas.

Fonte: Autor.

4.5 Etapa 5: Avaliação das alternativa de reuso dos permeados

A partir da caracterização físico-química e análise de metais, avaliou-se o uso dos permeados no processo de branqueamento, etapa que representa o maior consumo de água na indústria de produção de polpa celulósica termomecânica. Avaliou-se a substituição de 50, 75 e 100% da água do poço artesiano utilizada para a diluição da polpa durante o branqueamento. Para simular essas condições, realizou-se:

- Ensaios laboratoriais com os três cenários de recirculação do efluente tratado, cujo objetivo foi avaliar possíveis modificações na qualidade do produto através das análises de alvura e reversão de alvura da polpa termomecânica branqueada, e nas características físico-químicas dos efluentes gerados nesses cenários, e;
- Modelagem computacional, por meio do programa Aspen Plus®, para determinação dos valores máximos de metais que podem ser atingidos com esses três cenários de recirculação do efluente tratado, e assim determinar também a necessidade de possíveis modificações no processo.

A Figura 13 mostra o fluxograma os cenários de substituição da água provida do poço artesiano por efluente da saída da NF.

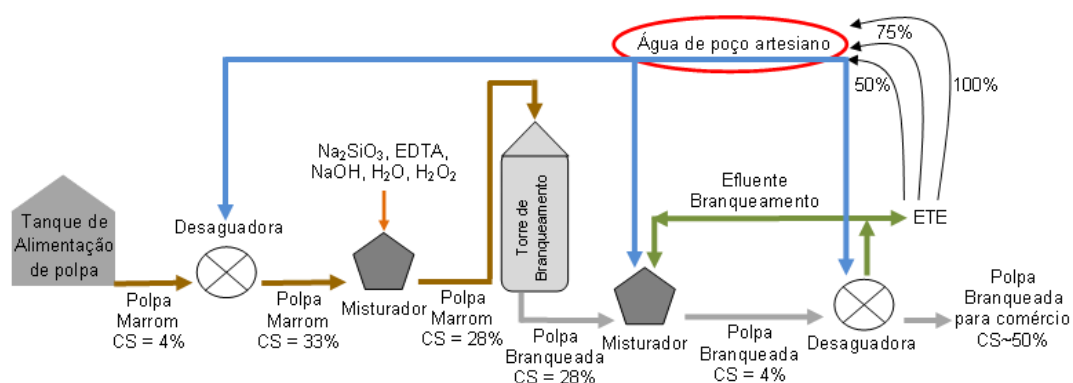


Figura 13 – Fluxograma de substituição da água de poço por efluente tratado no processo de branqueamento.

Fonte: Autor.

4.5.1 Ensaios laboratoriais

Avaliou-se no processo de branqueamento a substituição da água de poço artesiano na lavagem da polpa por efluente tratado a proporções de 50, 75 e 100%.

Foram confeccionadas folhinhas para conferir o atendimento à alvura desejada (75%), segundo o método TAPPI T452 om-92. A estabilidade da alvura também foi mensurada, através do delta entre a alvura antes e após tratamento térmico em estufa ($\Delta R457\%ISO$). Comparou-se os resultados destes dois parâmetros na lavagem da polpa branqueada com:

- Água desmineralizada (simulando a água do poço artesiano);
- Água desmineralizada + efluente de retorno do branqueamento (processo que será implantado na fábrica);
- 50% água desmineralizada + 50% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento;
- 75% água desmineralizada + 25% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento;
- 100% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento.

Além da comparação das análises de alvura e reversão de alvura da polpa com a adição do permeado, também houve a caracterização dos efluentes para os parâmetros DQOs, DBO_5 , cor, CE, turbidez, SST e SDT, conforme procedimentos descritos no SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012).

4.5.2 Simulação do processo de branqueamento de polpa TMP no modelo computacional - ASPEN PLUS®

Foi utilizado o simulador ASPEN PLUS® (2018). O motivo da escolha deste programa é sua base de dados de propriedades físicas, que possui grande número de componentes. Além de que, este pode ser facilmente adaptado para outros tipos de processos de produção que não seja o da indústria petroquímica.

Foram simulados os retornos de 50, 75 e 100% do efluente tratado em substituição da água de poço no processo de branqueamento da polpa. Os componentes químicos que não tinha no banco de dados, foram

desenhos e adicionados. A partir da simulação, foi acompanhado o acúmulo de íons não processáveis ao longo do fechamento de circuito. Para cada cenário estudado, foi verificado o efeito na concentração e estabilização de Fe, Cu e Mn, e a necessidade em aumentar o consumo de H₂O₂ e/ou de quelantes para atingir a alvura necessária.

Para proceder com a simulação computacional, foram necessários dados referentes à vazão, temperatura e pressão de cada equipamento, assim como a composição química em cada etapa e todas as possíveis reações da polpa nestas. As características dos componentes do fluxograma e o modelo termodinâmico utilizado são apresentados na Tabela 1.

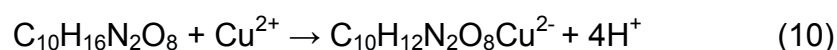
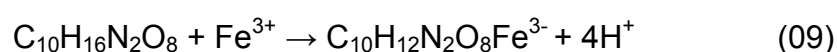
Tabela 1 - Características dos componentes utilizados no fluxograma de simulação.

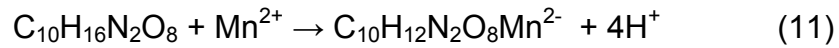
Equipamento	Pressão	Temperatura	Tempo	Fases de Equilíbrio	Modelo Termodinâmico
Filtros	1 atm	25°C *	-	Líquido-Sólido	SOLIDS
Tanque de Quelação	1 atm	25°C *	-	Líquido	SOLIDS
Divisor	1 atm	25°C *	-	Líquido-Sólido	SOLIDS
Misturadores	1 atm	25°C *	-	Líquido	SOLIDS
Torre de branqueamento	1 atm	80°C	2 h	Líquido	SOLIDS

* Temperatura próxima a ambiente.

No processo de branqueamento com um estágio de peróxido acontecem concomitantemente as seguintes reações, todas inseridas no simulador:

Reação 1: Quelação (EDTA - C₁₀H₁₆N₂O₈) + Metais de transição (Fe, Cu e Mn) → reação de quelação, neutralização dos metais (reação 1:1).





Com a utilização de quelante, têm-se o benefício da remoção seletiva dos metais de transição (ferro, cobre e manganês), deixando na polpa os metais que são desejáveis (principalmente o magnésio, que é um inibidor da decomposição do peróxido de hidrogênio). Para Mg, o quelante tem preferência pelo cátion de maior carga (Colodette e Gomes, 2015).

Reação 2: Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) + meio alcalino (NaOH) → formação do ânion perhidroxila (HOO^-).



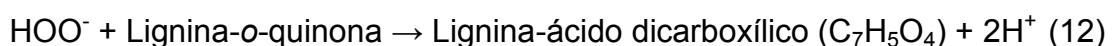
Reação 3: Perhidroxila + lignina + extrativos → alvejamento da polpa

A lignina tem representatividade e alto coeficiente de absorção de luz, enquanto os extrativos têm baixa representatividade e coeficiente de absorção de luz médio (Colodette e Gomes, 2015). Assim, sua influência é mínima na geração de cor na polpa, então considerou-se apenas a reação do perhidroxila com a lignina.

Dentro os cinco tipos de cromóforos ligados à lignina e que geram a cor na polpa, considerou-se aquele mais representativo na polpa de eucalipto TMP, ou seja, *orto*-quinona.

Lignina: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3, \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$

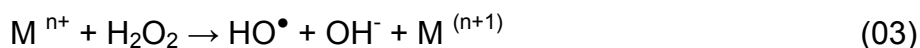
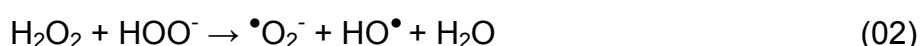
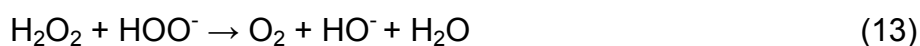
o-quinona: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$



Reação 4: Celulose e Hemicelulose → não sofrem nenhuma reação.

A representatividade quantitativa dos carboidratos da madeira é grande, mas o coeficiente de absorção de luz desses componentes é baixo, já que são quase totalmente brancos (Colodette e Gomes, 2015).

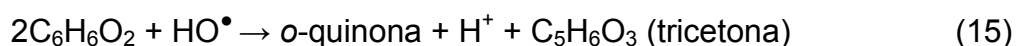
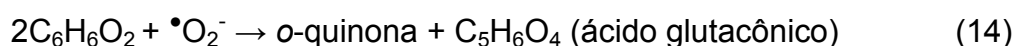
Reação 5: Peróxido de hidrogênio + Metais de transição (M) → reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.



Reação 6: Fenóis livres da lignina (incolores) + oxidantes eletrolíticos → formação de grupo cromóforo, reação de escurecimento da polpa.

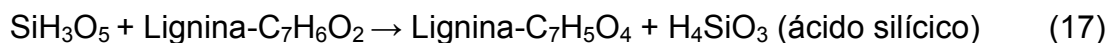
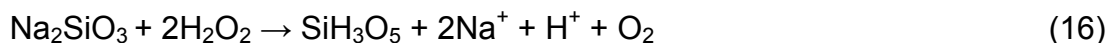
Dentre os fenóis livres presentes na lignina de eucalipto de polpa TMP, três se destacam: siringol, catecol e guaiacol. O Catecol é ainda mais representativo do que os demais, sua fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$.

Os oxidantes eletrolíticos são resultados da reação de decomposição, sendo eles: $\bullet\text{O}_2^-$ e $\text{HO}\bullet$.

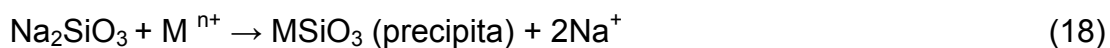


Reação 7: Aditivos (Na_2SiO_3) + Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) → formação do peroxissilicato (SiH_3O_5).

O peroxissilicato é um alvejante ainda melhor do peróxido de hidrogênio, e vai reagir com os grupos cromóforos para alveamento da polpa.



Reação 8: Aditivos (Na_2SiO_3) + Metais de transição \rightarrow sequestro de metais



Assim como o quelante, o aditivo também tem preferência de seletividade pelo metal de maior carga de cátions para troca com o sódio.

Por fim, para que ocorra o branqueamento da polpa é necessário que a reação de alveamento seja maior do que a soma das reações de escurecimento da polpa e de decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.6 Análises estatísticas

Os resultados das características físico-químicas dos efluentes foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro. Para a condução dos testes estatísticos, foi utilizado o *software* SISVAR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos efluentes

A caracterização dos efluentes do processo de branqueamento, do industrial, efluente atual da fábrica e do futuro, mistura do efluente industrial com o filtrado do branqueamento, quanto a DQO solúvel, DBO₅, SST, SDT, cor verdadeira, turbidez, pH, CE e metais, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização dos efluentes: industrial, branqueamento e futuro.

Parâmetros	Unidades	Efluentes		
		Industrial	Branqueamento	Futuro
DQOs	mg.L ⁻¹	7.266±595 c	6.282±545 c	5.834±192 c
DBO ₅	mg.L ⁻¹	2.872±123 c	2.149±60 b	2.604±253 c
SST	mg.L ⁻¹	1.771±176 c	324±29 a	974±64 b
SDT	mg.L ⁻¹	4.008±391 c	7.172±323 f	6.024±132 e
CE	mS.cm ⁻¹	1,2±0,03 a	5,5±0,10 e	4,8±0,12 c
Cor Real	uC	7.780±416 d	825±78 b	1.680±113 c
Turbidez	UNT	152±14c	116±7 b	327±4,6 d
pH	-	4,6±0,3 a	8,0±0,3 c	6,9±0,1 b
Fe ²⁺	mg.L ⁻¹	1,92 b	0,58 a	0,51 a
Ca ²⁺	mg.L ⁻¹	36 b	16 a	16 a
Cu ²⁺	mg.L ⁻¹	0,24 c	0,19 b	0,12 a
Mn ²⁺	mg.L ⁻¹	3,41 c	0,88 b	0,66 a
Mg ²⁺	mg.L ⁻¹	47 b	4 a	7 a
Na ⁺	mg.L ⁻¹	78 a	1350 c	963 b
K ⁺	mg.L ⁻¹	192 b	31 a	48 a
Cloretos	mg.L ⁻¹	21 a	19 a	16 a

Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra na linha diferem pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro.

O efluente industrial, atualmente gerado na empresa, possui altas concentrações de DQOs (7.266 mg/L), DBO₅ (2.872 mg/L), SST (1.771 mg/L), SDT (4.008 mg/L), cor (7.780 uC) e turbidez (152 UNT). Contudo, esses valores estão de acordo com os citados por Menezes (2011), onde a DQO típica de efluente TMP se situa entre 6.000 e 9.000 mg/L, a DBO₅ em torno de 3.000 a 4.000 mg/L e SST acima de 500 mg/L. Bajpai *et al.* (1999)

encontrou valores de DBO de 2.800 mg/L e DQO de 7.210 mg/L para efluentes TMP. Esses valores se devem ao fato que no processo TMP ocorre à dissolução de alguns materiais orgânicos, como lignina, carboidratos e extrativos de lascas, e sendo assim os compostos orgânicos presentes nos efluentes da TMP consistem em lignina (40%), carboidratos (40%) e extrativos (20%) (Rintala e Puhakka, 1994; Mata, 2016).

O pH ácido (4,6) do efluente industrial TMP também já foi relatado em estudos, com valores próximos de 4,2 (Rintala e Lepisto, 1992; Bajpai *et al.*, 1999; Dubeski *et al.*, 2001, Pokhrel e Viraraghavan, 2004; Ashrafi *et al.*, 2015). Estes valores se devem a presença dos ácidos nos extrativos (ácidos graxos e ácidos resinosos) (Gomide e Colodette, 2007).

Os valores de metais encontrados no efluente industrial podem ser comparados com os valores relatados por Yu e Hwang (2003) para efluentes de polpa celulósica TMP, que encontraram 566 mg/L de Na⁺, 136 mg/L de Ca²⁺, 120 mg/L de K⁺, 15 mg/L de Mg²⁺. Os valores de sódio (78 mg/L) e cálcio (36 mg/L) do efluente industrial estão abaixo dos encontrados por esses autores, enquanto que os valores de potássio (192 mg/L) e magnésio (47 mg/L) do efluente industrial estão acima. Mas essa variação é normal, pois os valores de metais são de acordo com o tipo de madeira utilizada, assim como sua idade, água de processo, produtos químicos utilizados no branqueamento e contato dos equipamentos (Brasileiro *et al.*, 2001).

O efluente de branqueamento apresentou 6.282 mg/L de DQOs, 2.149 mg/L de DBO₅, 324 mg/L de SST, 825 uC de cor real e 116 UNT de turbidez, concentrações abaixo das encontradas no efluente industrial. Ressaltando que, o efluente industrial é o efluente derivado da polpação, já o efluente de branqueamento é efluente originado do branqueamento da polpa gerada na polpação. Assim, as diminuições das concentrações dos parâmetros listados acima estão relacionadas com o peróxido de hidrogênio utilizado no processo de branqueamento. Larisch e Duff (1997) relatam que tecnologias de branqueamento totalmente isentas de cloro podem resultar em altas concentrações de peróxido de hidrogênio residual no efluente e que a presença de mais de 20 mg/L de deste produto químico no efluente

diminuiu o DBO em até 25%. A quantidade de peróxido residual dentro da corrente de efluente é variável e depende tanto da eficiência de branqueamento quanto das condições de polpação e branqueamento (Larisch e Duff, 1997). Bowers *et al.* (1989) afirma que o H_2O_2 pode reduzir a carga de toxicidade para o tratamento biológico aeróbico através da oxidação parcial de compostos fenólicos presentes no efluente. Isso sugere um resultado benéfico da presença de peróxido de hidrogênio no efluente antes do tratamento secundário biológico.

O pH com características de alcalinidade (8,0) do efluente do branqueamento se deve ao fato da utilização do hidróxido de sódio neste processo.

Tanto a CE (5,5 mS/cm), quanto os SDT (7.172 mg/L) aumentaram significativamente no efluente de branqueamento em relação ao efluente industrial. Os principais sais que contribuem para o aumento da CE são os sais de potássio, sódio, cálcio, magnésio na forma de sulfatos, cloretos, carbonatos e bicarbonatos presentes no efluente de branqueamento. A CE é um parâmetro muito importante no tratamento de efluentes, principalmente quando a intenção é avaliar a possibilidade de reuso para o efluente, pois se há muitos íons presentes em solução e, em altas concentrações, podem causar a corrosão de tubulações e equipamentos (Metcalf e Eddy, 2003). Já o aumento nos valores de SDT está relacionado ao aumento da presença de metais no efluente de branqueamento, o que ocorre devido à adição de produtos químicos neste processo. O aumento significativo do íon Na^+ se deve ao fato da utilização do NaOH para alcalinização do meio e do Na_2SiO_3 como aditivo no processo de branqueamento.

O efluente futuro é resultado da mistura dos efluentes industriais e de branqueamento em proporções que obedeceram a realidade industrial. Assim, os valores dos seus parâmetros se encontram, em sua maioria, intermediários aos desses dois. Isto representa a ocorrência de diluição do efluente industrial. O pH neutro (6,9) encontrado no efluente futuro se deve a mistura do pH ácido (4,6) do efluente industrial com o pH álcali (8,0) do efluente do branqueamento.

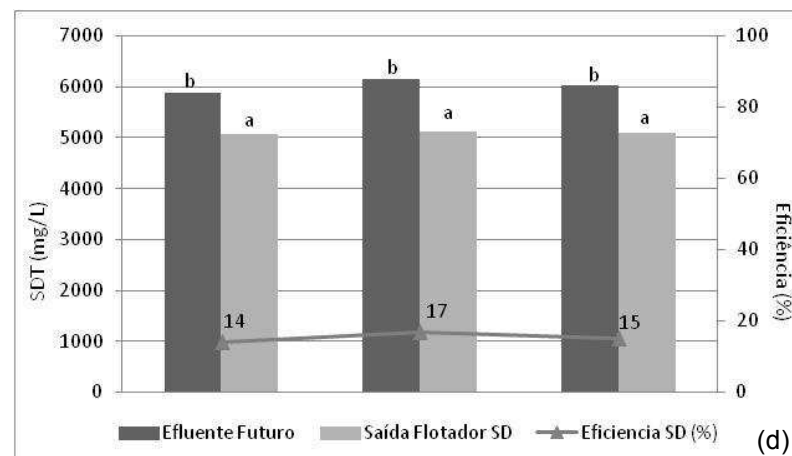
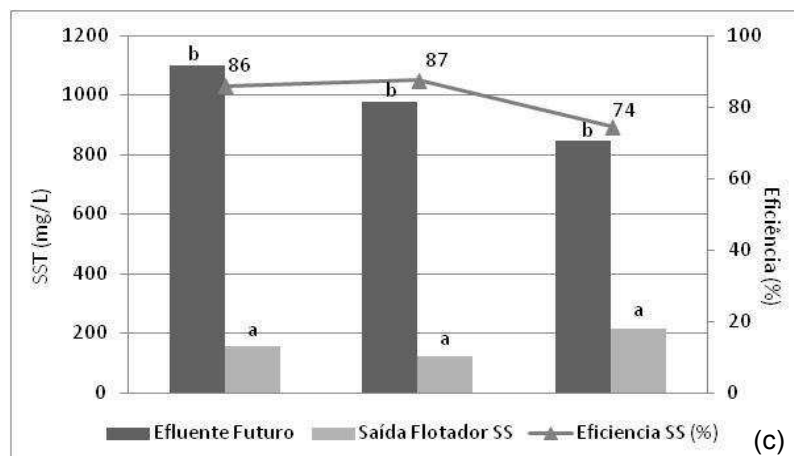
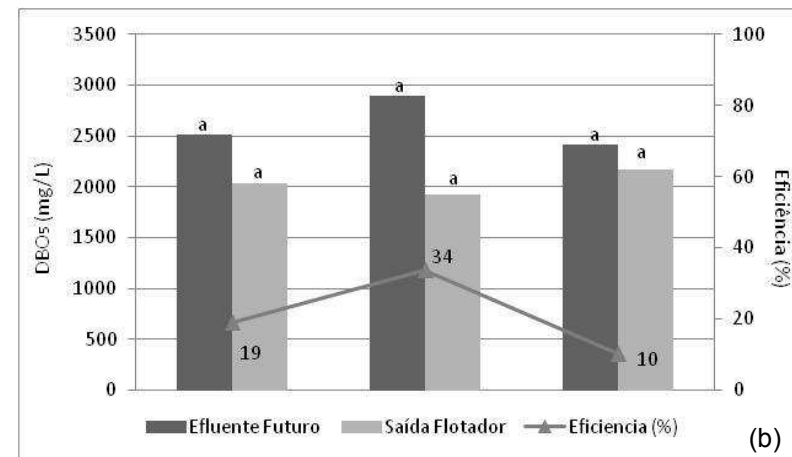
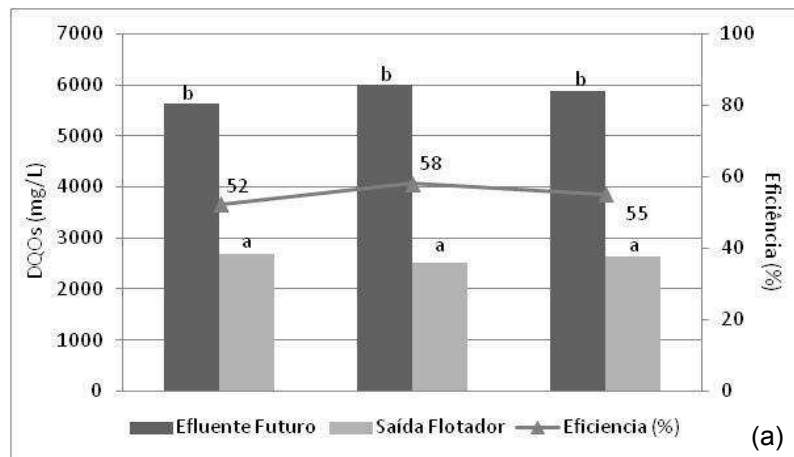
A relação DBO/DQO do efluente futuro que se encontra acima de 0,4, demonstra a biodegradabilidade do efluente e propensão a tratamentos biológicos.

5.2 Flotação

Os resultados de DQOs, DBO₅, SST, SDT, cor real, turbidez, CE e pH no efluente de saída da flotação, em comparação com efluente de entrada (efluente futuro), são apresentados na Figura 14, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros. Os resultados não diferiram significativamente entre suas repetições, porém diferem significativamente entre a entrada e saída do tratamento.

O processo físico-químico de flotação alcançou uma eficiência de remoção de DQOs e DBO₅ de até 58% e 34%, respectivamente. Quanto à remoção de turbidez, este tratamento alcançou patamares de 93% e de aproximadamente 97% de cor. Para SDT atingiu uma remoção de 17% e SST de 88%. Esses resultados corroboram com os encontrados por Quartaroli (2012), que avaliando o desempenho da flotação por ar dissolvido no pós-tratamento de efluentes de lodos ativados em uma indústria de polpa celulósica Kraft alcançou uma redução de até 90% de turbidez, 88% de cor verdadeira e 68% de DQO, utilizando como coagulante o PAC a uma dose 175 mg/L e 50 mg/L de polímero catiônico, as quais são doses maiores que as utilizadas neste estudo.

O pH no efluente (4,98, valor médio de três repetições) de saída da flotação diminuiu significativamente, o que se deve ao fato da adição do coagulante PAC que possui o pH ácido. Não se elevou o valor do pH do efluente na entrada da flotação para proporcionar as melhores condições de pH para o coagulante. Em escala real, a correção de pH é realizada concomitantemente com a adição do PAC, o que propicia que o efluente de saída tenha um pH próximo da neutralidade.



Continuação

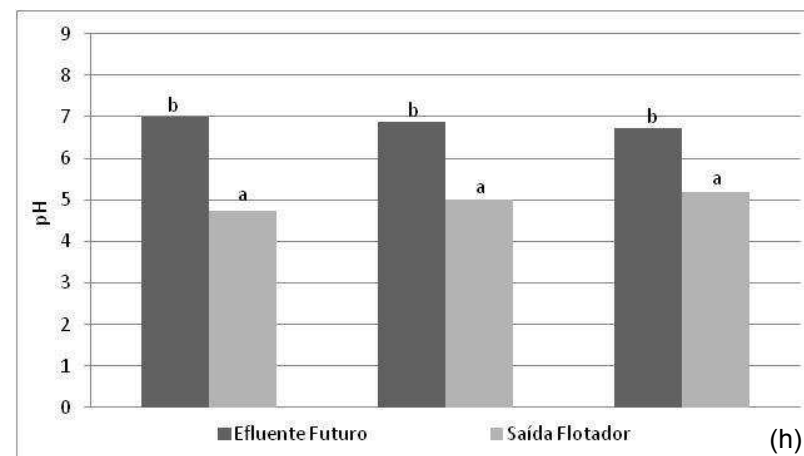
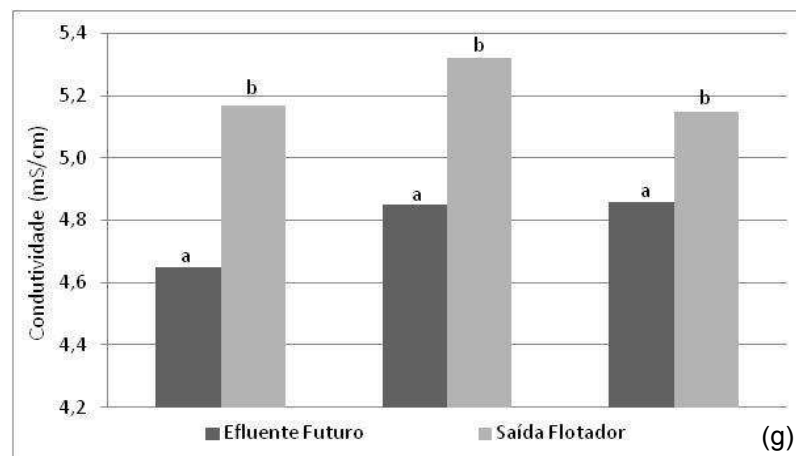
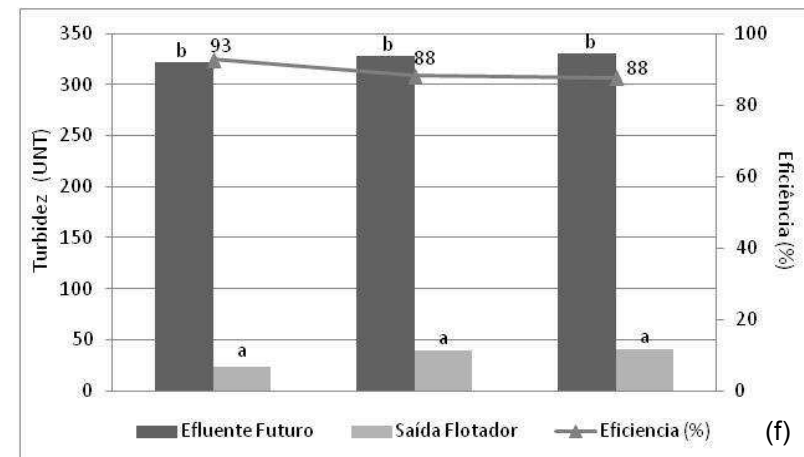
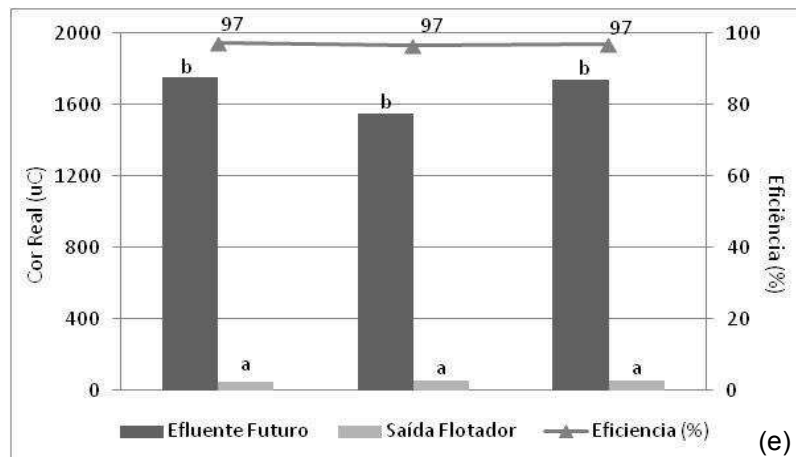


Figura 14 – Remoção de DQOs (a), DBO₅ (b), SST (c), SDT (d), cor real (e), turbidez (f), variação da CE (g) e do pH (h) nas repetições do efluente de saída da flotação em comparação com o efluente futuro (efluente de entrada da flotação). Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

A CE aumentou significativamente depois da flotação, de 4,79 para 5,21 mS/cm, valores médios de três repetições, isto por causa da adição do coagulante na coagulação/floculação, que é rico em sais inorgânicos.

Com a quantidade de ar injetado, o lodo flutuou parcialmente e outra parte decantou. Esse fato pode estar relacionado com dois fatores: o primeiro relaciona-se a baixa quantidade de ar injetado (20% de ar), visto que foi utilizada a capacidade máxima do equipamento; o segundo fator relaciona-se à dose de coagulante PAC utilizada (102 mg/L), que pode ter sido muito alta, ocorrendo à formação de flocos maiores e mais densos que promovem o mecanismo de varredura dos flocos e não a adsorção e neutralização de cargas. Não obstante, em situação industrial, tanto a injeção de ar como a dosagem de PAC devem ser otimizadas.

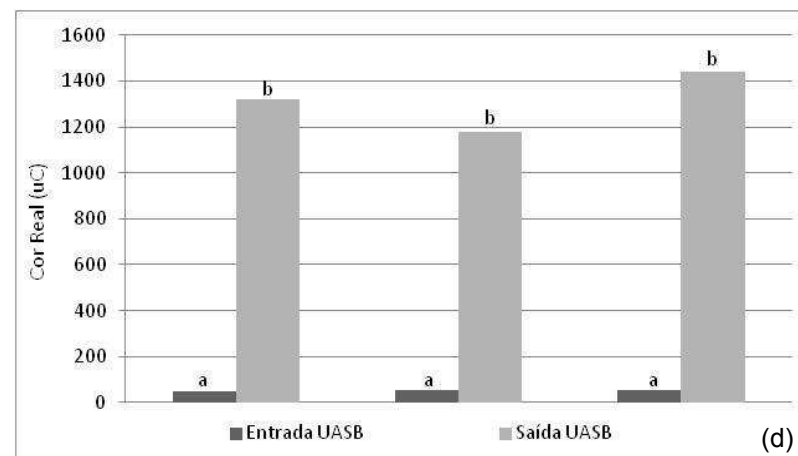
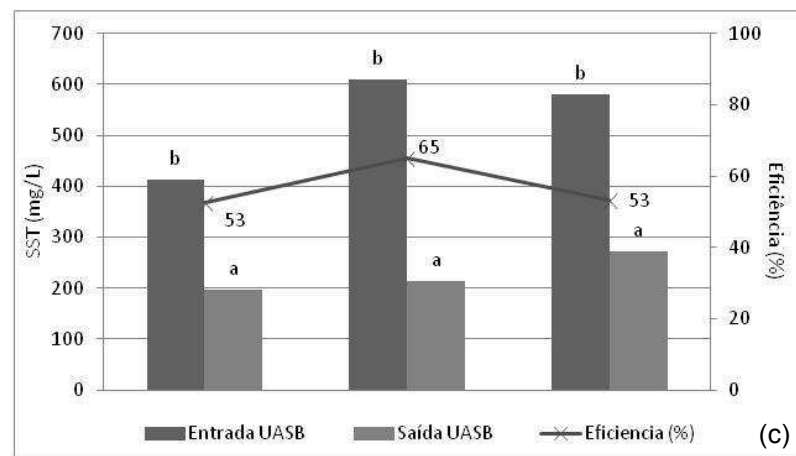
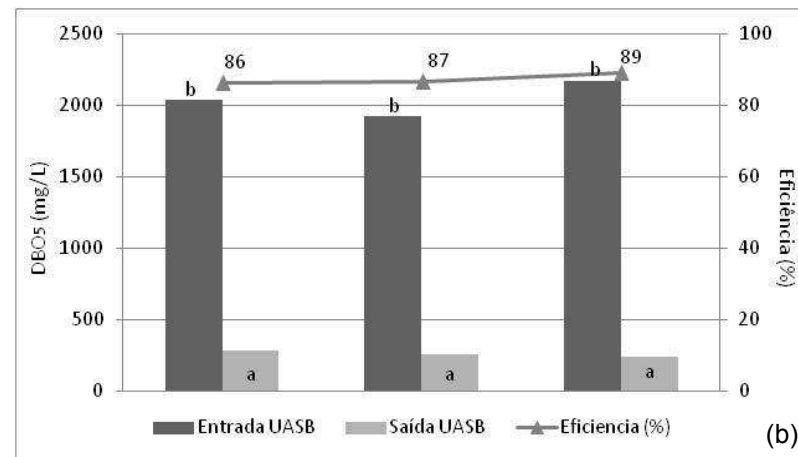
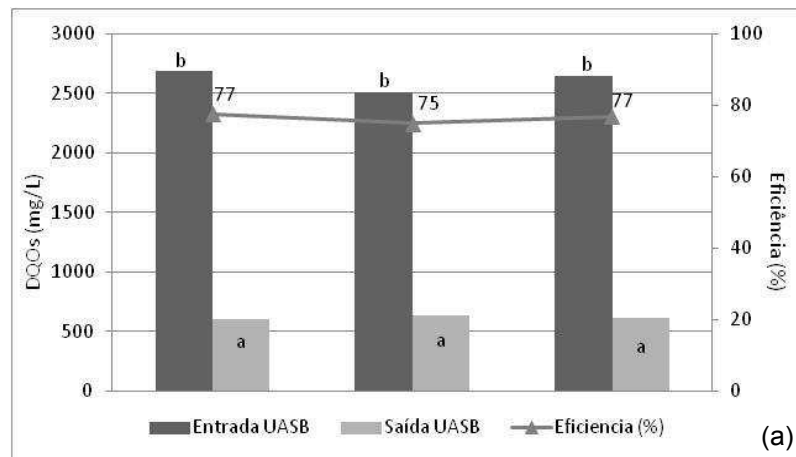
A utilização da flotação como tratamento primário tem sido adotada para proporcionar a recuperação de fibras, ou seja, retorno do lodo primário para o processo fabril. Neste processo, a coagulação e floculação promovem a formação de flocos, promovendo a aglomeração dos sólidos suspensos e recuperando, assim, não só as fibras, mas parte de outros materiais como cargas e finos. Além de diminuir as perdas, também ocorre a possibilidade de reutilização deste material. A média da quantidade de lodo gerado foi de 0,17 L/L. Pohn *et al.* (2016) afirmam que na indústria de polpa celulósica o processo de flotação é usado principalmente para separação de partículas de fibras de celulose. Estes autores relatam também que as fibras de celulose não aderem às bolhas de gás ascendentes, mas são removidas por arrastamento físico na espuma de flotação, sendo que os melhores resultados de flotação são alcançados com bolhas pequenas para polpa química.

5.3 Reator UASB

O efluente de saída do flotador apresentou pH muito baixo (4,98, valor médio de três repetições) devido a adição do PAC. Por se tratar de um processo biológico, o UASB requer um efluente de alimentação que

proporcione um ambiente adequado para os microrganismos. Um pH baixo de alimentação pode causar um desequilíbrio no metabolismo anaeróbio que ocorre no reator. Assim, houve a necessidade da correção do pH no efluente de saída do flutador para valores entre 7,5 e 8,5, o que resultou na formação de precipitados, causando um aumento significativo da turbidez e SST. Em escala real, essa correção de pH acontece simultaneamente a adição do coagulante, sendo possível a remoção desses precipitados no próprio processo de flotação. Diante da mudança das características do efluente após a correção do pH, os valores dos parâmetros de DQOs, DBO₅, SST, cor, turbidez e pH na saída do UASB foram comparados em função dos valores de entrada no mesmo, e não em função dos valores de saída da flotação (Figura 15). Os resultados alcançados não diferiram significativamente entre suas repetições, porém diferiram entre a entrada e saída do tratamento.

O reator UASB exibiu uma eficiência de remoção de DQOs de aproximadamente 78% e de 89% para a DBO. O pH de saída permaneceu próximo a 7,0. Para os parâmetros de SST e turbidez, o UASB apresentou uma remoção de 65% e 78%, respectivamente. Rintala e Puhakka (1994) relatam que para efluentes TMP a eficiência da degradabilidade anaeróbica varia de 60 a 87% para a remoção de DQO. Habets e de Vegt (1991) alcançaram cerca de 60-70% de eficiência de remoção de DQO em processos anaeróbios mesofílicos em efluentes de indústria de celulose e papel termomecânica. Rintala e Lepisto (1992) obtiveram cerca de 60% de remoção de DQO em reatores UASB de 55 e 70 °C com efluentes de polpa celulósica termomecânica. Já Meyer e Edwards (2014) relatam taxas de remoção de DQO em efluentes da fábrica de polpa celulósica TMP entre 60-80% em reatores UASB.



Continuação

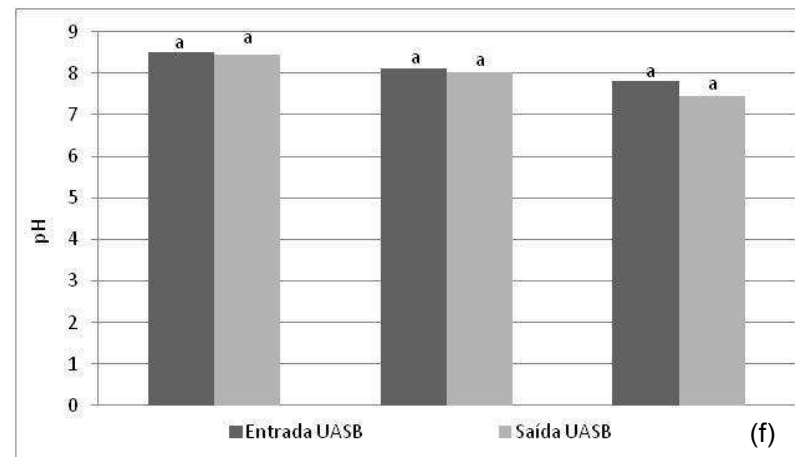
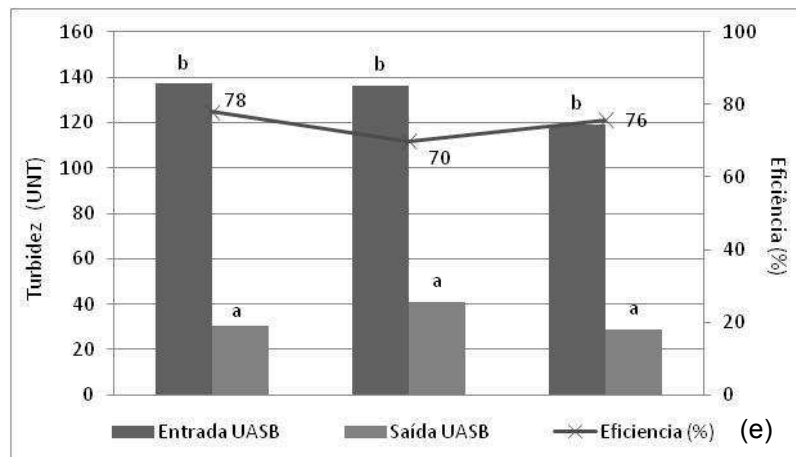


Figura 15 - Remoção de DQOs (a), DBO₅ (b), SST (c), cor (d), turbidez (e) e variação do pH (f) nas repetições do efluente de saída do tratamento biológico anaeróbio (reator UASB) em comparação com o efluente de entrada no mesmo. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

A biodegradabilidade anaeróbia e a toxicidade metanogênica são fortemente dependentes das características das águas residuais (Cates *et al.*, 1995). Estudos afirmam que a polpação TMP produz efluentes mais adequados para os processos biológicos anaeróbios devido à sua alta biodegradabilidade e baixas concentrações de compostos inibitórios como sulfato, sulfito, peróxido de hidrogênio, taninos e os ácidos do extrativo, ou seja, baixa toxicidade metanogênica (Ekstrand *et al.*, 2013). Contudo, há relatos de que residuais de peróxido de hidrogênio no efluente do processo TMP inibe a metanogênese. O emprego de um pré-tratamento aeróbio prévio ao tratamento anaeróbio torna possível a eliminação do peróxido de hidrogênio (Dessi *et al.*, 2018).

Após o tratamento no UASB, houve um aumento significativo da cor verdadeira no efluente de saída, devido a anaerobiose. Vidal *et al.* (2001) relataram que a cor é um parâmetro importante, de difícil remoção pelo metabolismo bacteriano. Em geral, as bactérias anaeróbias não têm a capacidade de degradar as estruturas cromóforas da lignina e, conseqüentemente, a remoção de cor precisa ser alcançada por outros tipos de tratamentos (Feijoo *et al.*, 1995; Sierra-Alvarez *et al.*, 1990). Sierra-Alvarez *et al.* (1990) relataram que o tratamento anaeróbio não foi eficaz na remoção dos altos níveis de cor dos licores de polpa do processo SODA e que, com a exposição do efluente anaeróbio ao ar, a cor do efluente aumentou para níveis superiores aos do afluente. Níveis de cor crescentes foram previamente observados após a aeração de águas residuais tratadas de fábricas termomecânicas de papel anaerobicamente (Rintala, e Vuoriranta, 1988). Esse fenômeno talvez esteja relacionado a um aumento nos grupos fenólicos devido à remoção biológica de grupos metoxi de estruturas de anéis aromáticos que se sabe que ocorrem sob condições anaeróbicas (Kaiser e Hanselmann, 1982). Os compostos fenólicos resultantes que possuem grupos hidroxila vizinhos são suscetíveis a modificações autoxidativas que levam à formação de compostos coloridos (Kortekaas *et al.*, 1998). Vidal e Diez (2005) utilizaram o UASB para tratamento de efluentes de indústria celulósica Kraft e afirmaram que o sistema UASB funcionou com baixas taxas de carga orgânica para a

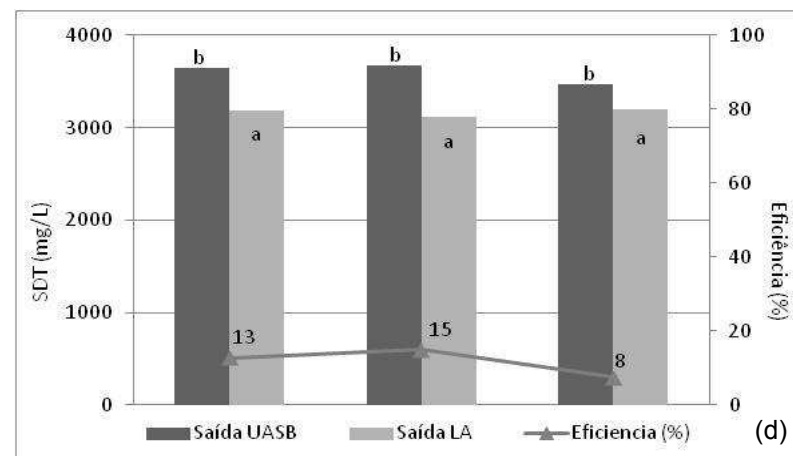
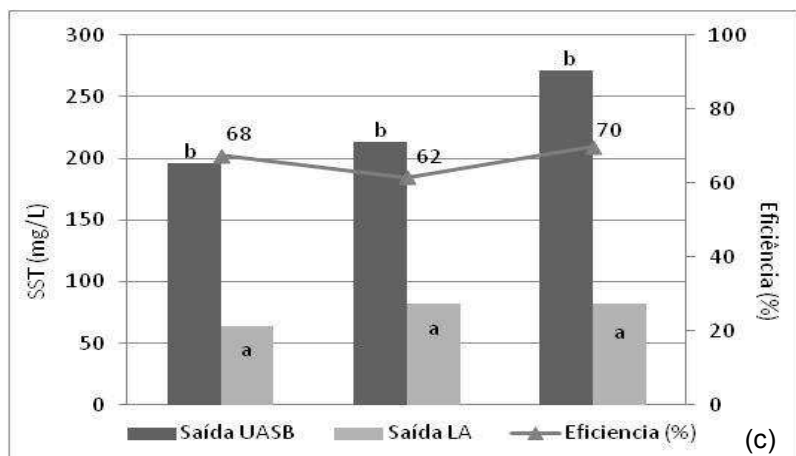
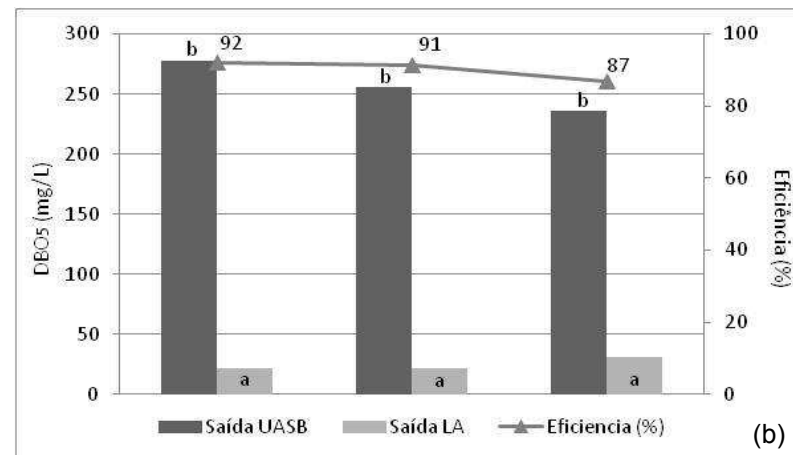
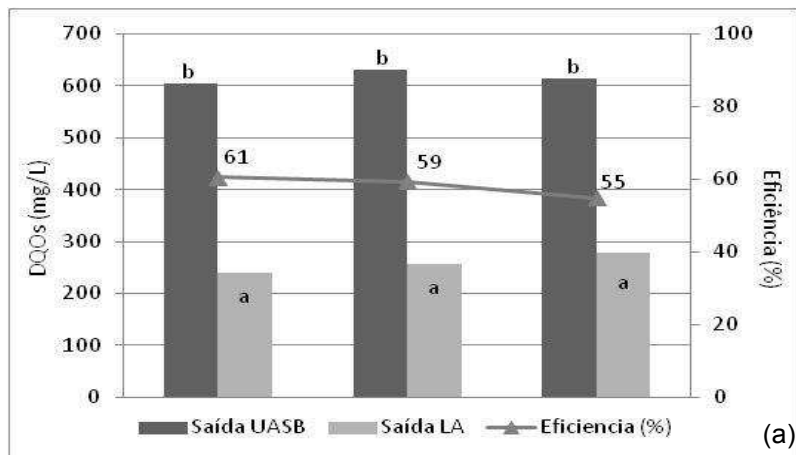
remoção de DQO variando sua eficiência entre 10 e 30%, porém não ocorreu a remoção de cor devido ao alto peso molecular do efluente anaeróbio, que se deve a alta presença de compostos fenólicos.

De maneira geral, efluentes de fábrica de celulose são normalmente tratados pelo processo de lodos ativados, porém os processos anaeróbios têm a vantagem de acoplar o tratamento de esgoto à produção de energia renovável, produzir uma menor quantidade de lodo e exigirem um volume menor do que os processos aeróbicos (Ashrafi *et al.*, 2015). Chinnaraj e Rao (2006) substituíram uma lagoa anaeróbia convencional que tratava as águas residuais de uma fábrica de polpa celulósica por um reator UASB, para gerar bioenergia e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, alcançando 80-85% de redução de DQO com o fator de produção de biogás de 520 L/kg DQO reduzido.

5.4 Lodos ativados

Os resultados das análises de DQOs, DBO₅, SST, SDT, cor real, turbidez e pH no efluente de saída do processo de lodos ativados em comparação com efluente de entrada (saída UASB) estão representados na Figura 16, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros. Os valores não diferiram significativamente entre suas repetições, porém diferem significativamente entre a entrada e saída do tratamento.

O tratamento via lodos ativados atingiu uma eficiência de remoção de 61% para DQOs, 92% para DBO₅, 11% para cor, 15% para SDT, 70% para SST e 86% para turbidez. O pH de saída permaneceu próximo ao neutro, assim como o da entrada. Piotto (2003) afirma que os valores típicos para o tratamento por lodo ativado estão na faixa de: 85 a 98% de remoção de DBO, 60 a 85% de DQO e de 85 a 90% de remoção de SST. Juana e Ruonala (1991) apresentaram remoções de 90% de DBO, 70% de DQO, em sistemas de lodos ativados para efluentes de fábricas de polpa celulósica.



Continuação

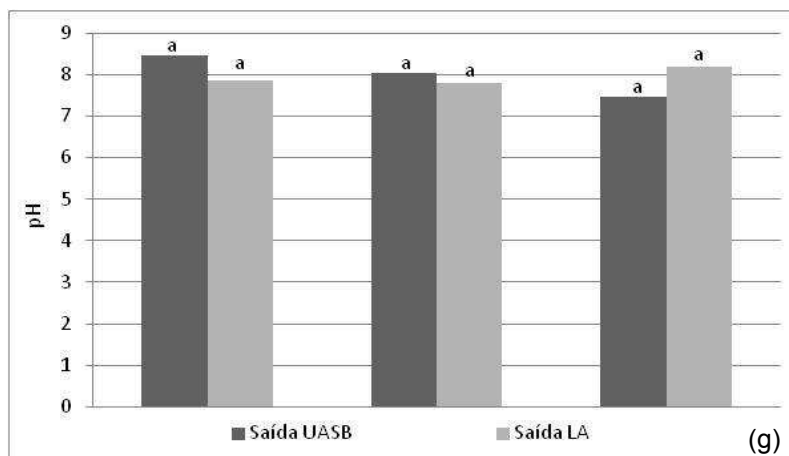
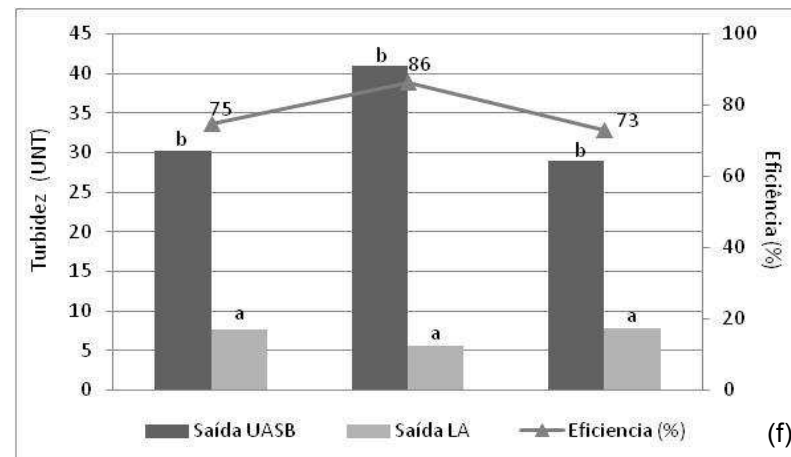
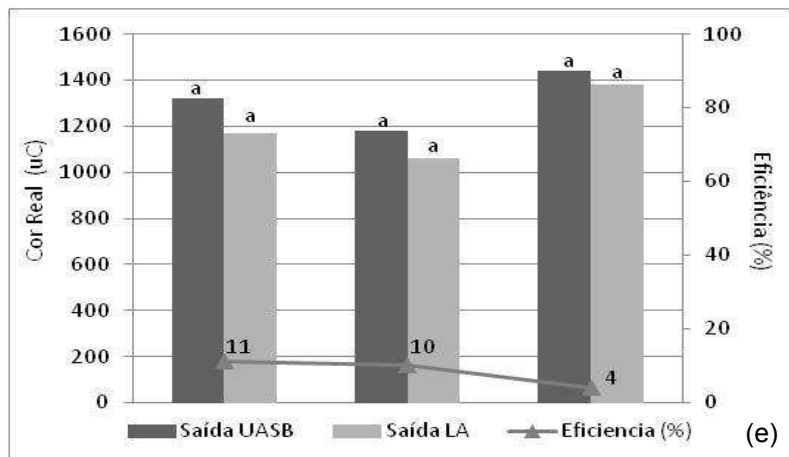
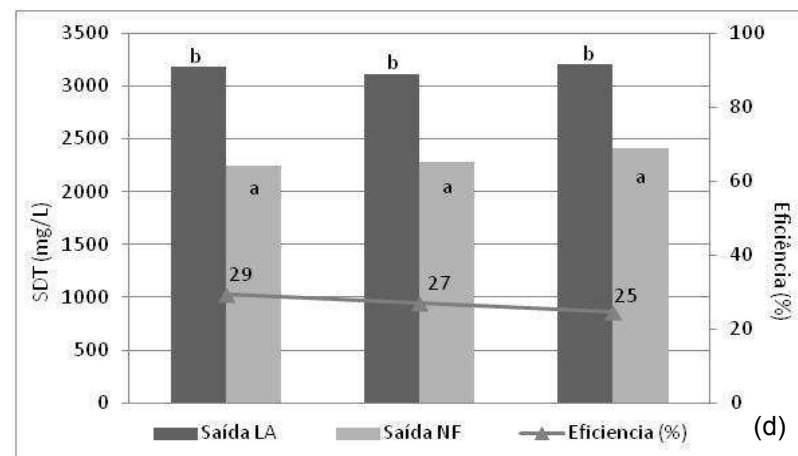
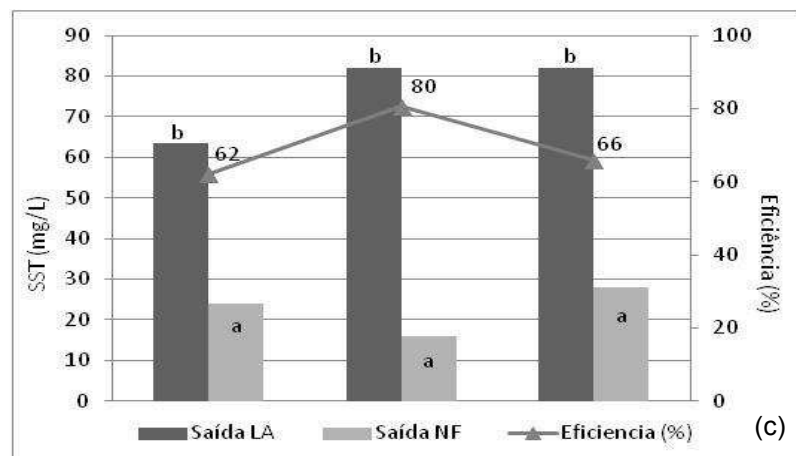
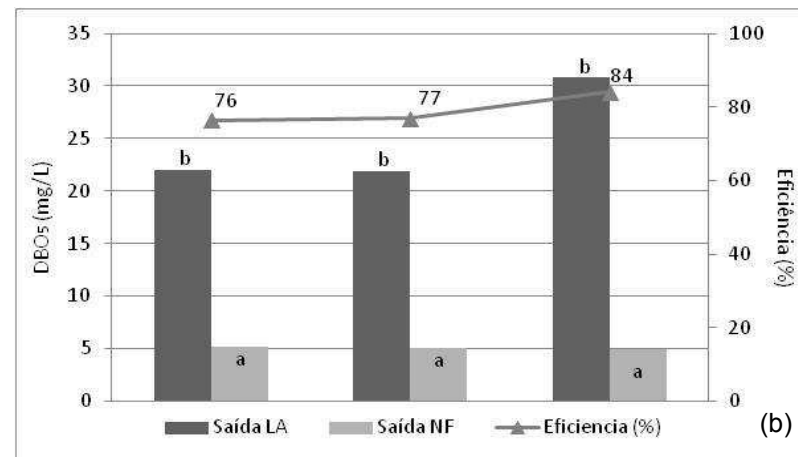
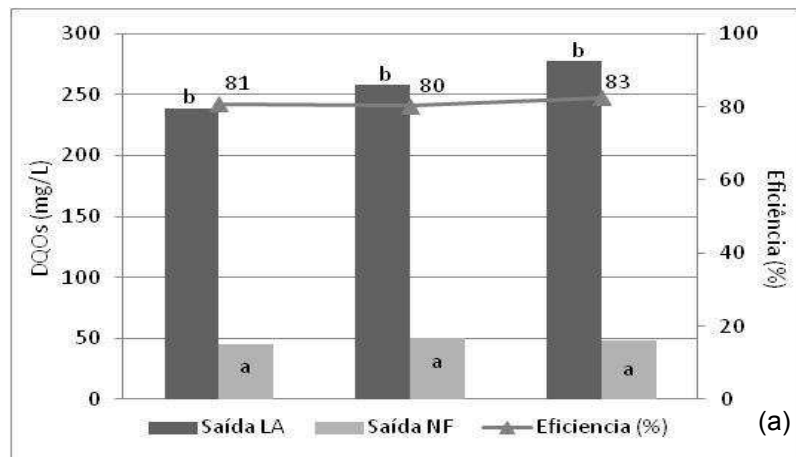


Figura 16 - Remoção de DQOs (a), DBO_5 (b), SST (c), SDT (d), cor (e), turbidez (f) e variação do pH (g) nas repetições do efluente de saída do tratamento biológico aeróbio de reator de lodos ativados (LA) em comparação com o efluente de saída do UASB (efluente de entrada no LA). Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

O tratamento biológico é o processo mais utilizado para o tratamento de águas residuárias geradas pela indústria de celulose e papel, sendo o processo de lodos ativados o mais comum entre eles (Metcalf e Eddy, 2003). Contudo, a utilização de sistemas de tratamento biológicos (anaeróbio e aeróbio) integrados têm mostrado resultados satisfatórios. Tezel *et al.* (2001) estudaram a sequência de tratamento anaeróbio/aeróbio aplicada ao efluente de uma indústria de celulose e papel na Turquia e obtiveram remoções de 91% de DQO. Singh e Thakur (2006) realizaram um tratamento anaeróbio e aeróbico em biorreator de duas etapas para remoção de cor no efluente de fábrica kraft de celulose e papel, alcançando eficiências de remoção de cor de 95% e DQO de 88%.

5.5 Filtração por membranas

Os resultados das análises de DQOs, DBO₅, SST, SDT, cor, turbidez, CE e pH no permeado de saída da NF em comparação com efluente de entrada (saída LA) estão apresentados na Figura 17, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros. Os resultados não diferiram significativamente entre suas repetições, porém diferem significativamente entre a entrada e saída do tratamento.



Continuação

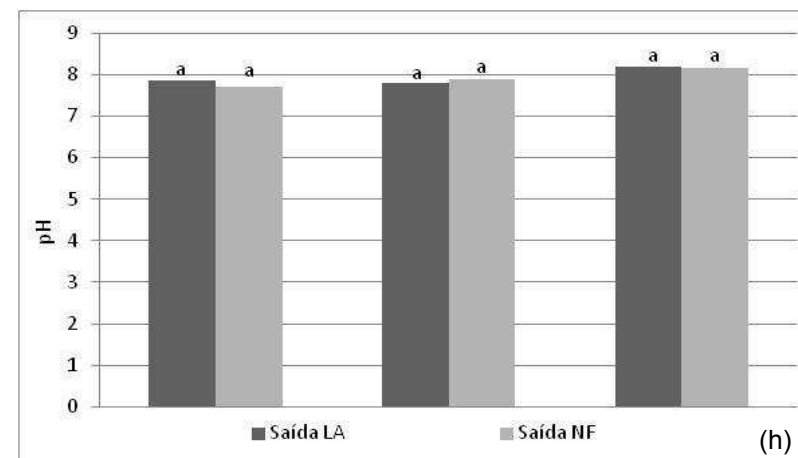
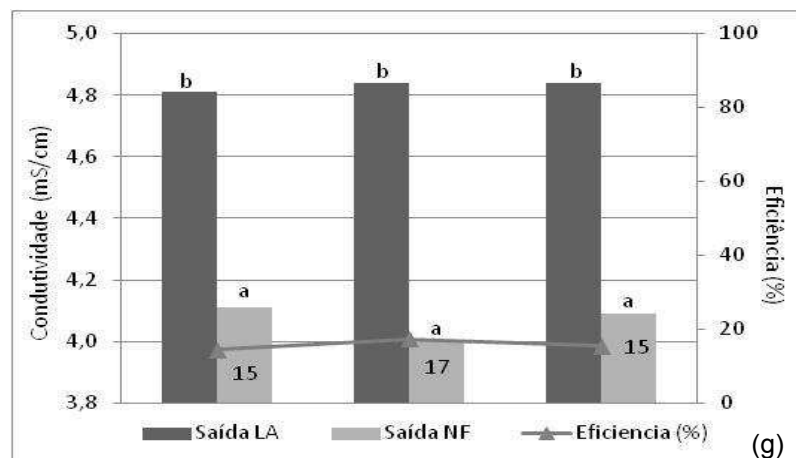
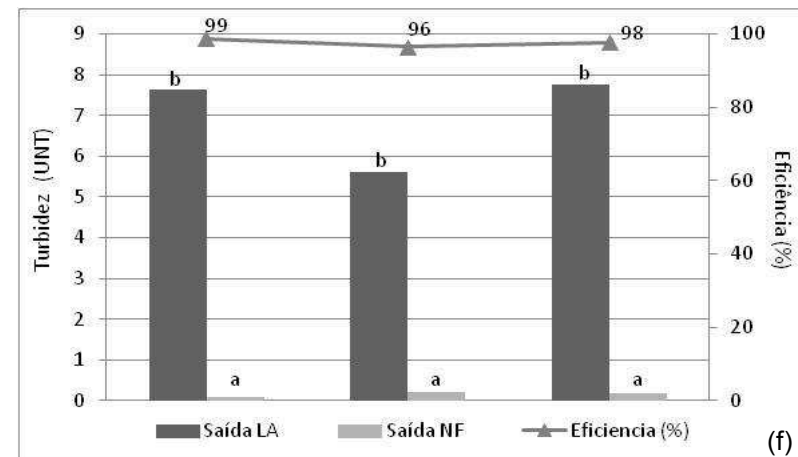
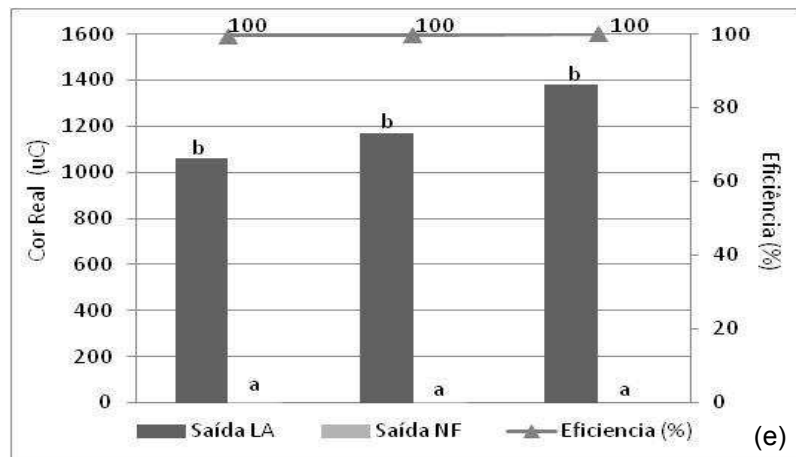


Figura 17 - Remoção de DQOs (a), DBO₅ (b), SST (c), SDT (d), cor (e), turbidez (f), variação da CE (g) e do pH (h) nas repetições do efluente de saída da NF em comparação com o efluente de saída do LA (efluente de entrada na NF). Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro.

O permeado da NF apresentou uma eficiência de remoção de 83% para DQOs, 84% para DBO₅, 100% para cor, 29% para SDT, 81% para SST e 99% para turbidez. Esses resultados corroboram com os encontrados na literatura. Ciputra et al. (2010) compararam a eficiência de uma NF com uma resina de troca iônica e com um carvão ativado granular para a remoção de matéria orgânica dissolvida recalcitrante do efluente de uma fábrica mecânica de papel. A NF foi a que apresentou o melhor desempenho entre as três opções de tratamento. Neves (2014), ao comparar a aplicação de membranas filtrantes como alternativas de pós-tratamento de efluente de uma indústria Kraft de papel e celulose, concluiu que as membranas melhoraram a qualidade do efluente, alcançando eficiências de remoção de cor de até 84%, 84,3% para DQO e 99% para turbidez. Sakurai et al. (2016) integraram um sistema de membranas com um processo oxidativo avançado (POA) em efluentes de indústria de celulose e papel e alcançaram resultados de remoção de cor verdadeira de até 99,5%, DQO de 96% e turbidez de 99,9%.

O pH no permeado permaneceu próximo ao neutro (7,8), assim como o da entrada. A CE diminuiu 17% no efluente de saída da NF, diferença estatisticamente significativa, o que está relacionado com a remoção de íons metálicos.

Os resultados das análises de metais realizadas no efluente permeado da NF, em comparação com o efluente de entrada, são apresentados na Tabela 3.

Conforme esperado, devido ao tamanho dos poros das membranas de NF, atingiu-se remoções de 82,4% para ferro, 74,2% para cálcio, 88,9% para cobre, 98,8% para manganês, 57,4% para magnésio, 47,2% para sódio, 27,6% para potássio e 87% para cloretos. Os menores valores de remoção de Mg, Na e K devem-se a seletividade da membrana por cátions com maior valência. A NF tem a vantagem adicional de separar seletivamente íons de carga única com uma ampla faixa de valores de rejeição, o que viabiliza a concentração de íons metálicos e, ao mesmo tempo, a recuperação de ácidos (González et al., 2002; Zhong et al., 2007).

Arumugham *et al.* (2018) utilizaram membranas de NF positivamente carregadas, alcançaram uma rejeição de 89 e 93,5% para os sais multivalentes CaCl_2 e AlCl_3 , respectivamente, e uma menor rejeição de 18,7 e 25,6% para os sais univalentes Na_2SO_4 e NaCl , respectivamente. Gao *et al.* (2014) utilizaram membranas de NF contendo grupos funcionais carregados negativamente para remoção de metais pesados, alcançaram rejeições superiores a 98% de metais pesados e rejeições superiores a 99% de diversos íons.

Tabela 3 – Análise de metais na entrada e saída do permeado de NF.

Parâmetros	Unidades	Efluentes	
		Saída LA	Saída NF
Fe^{2+}	mg.L ⁻¹	3,31 b	0,582 a
Ca^{2+}	mg.L ⁻¹	24,4 b	6,285 a
Cu^{2+}	mg.L ⁻¹	0,225 b	0,025 a
Mn^{2+}	mg.L ⁻¹	2,84 b	0,034 a
Mg^{2+}	mg.L ⁻¹	28,9 b	12,3 a
Na^+	mg.L ⁻¹	913 b	482,55 a
K^+	mg.L ⁻¹	81,8 a	59,25 a
Cloretos	mg.L ⁻¹	25,6 b	3,44 a

Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

5.6 Sequência de tratamento

Os resultados das análises de DQOs e DBO_5 ao longo da sequência (flotação + UASB + LA + NF) de tratamento do efluente futuro estão representados na Figura 18, assim como a eficiência de remoção.

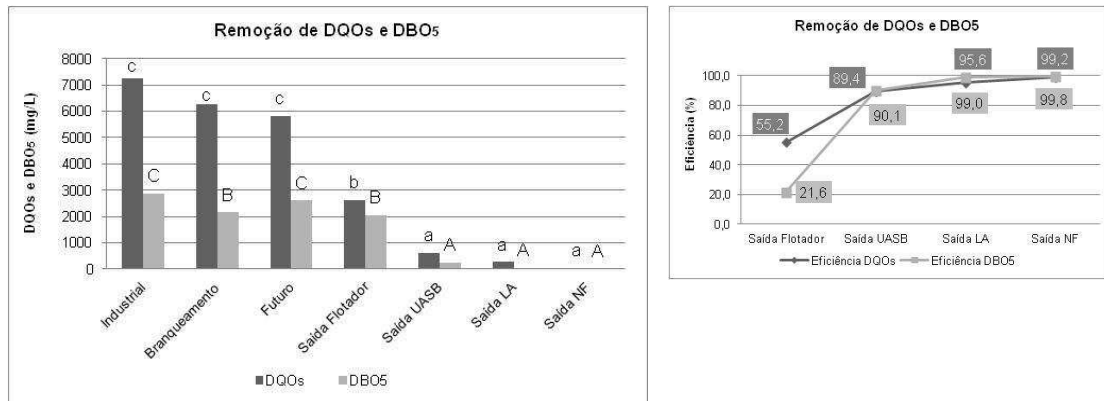


Figura 18 - Remoção e eficiência de remoção de DQOs e DBO₅ no efluente ao longo da sequência de tratamento testada. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro. Letras minúsculas representam a DQOs, já as maiúsculas representam a DBO₅.

A sequência de tratamento adotada promoveu uma eficiência de remoção de 99,8% para DQOs e 99,2% para DBO₅. Avaliando estatisticamente esses dois parâmetros ao longo do tratamento, percebe-se que as maiores eficiências de remoção ocorrem no flotador e no reator UASB, sendo que a partir do UASB não há influência significativa na remoção desses parâmetros.

O alto valor de DQO do efluente industrial TMP e, conseqüentemente no efluente de mistura, se deve a concentração de fibras celulósicas. O que justifica a grande remoção de DQO no flotador, ou seja, à alta remoção de fibras no lodo primário. Contudo, considerando os testes de avaliação da perda de fibras, uma consideração importante é que medições de DQO e de SST não mostram sozinhas os teores de fibras, apesar da associação (Foelkel, 2011).

Os resultados das análises de cor real e SDT ao longo da sequência de tratamento do efluente futuro estão representados na Figura 19, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros.

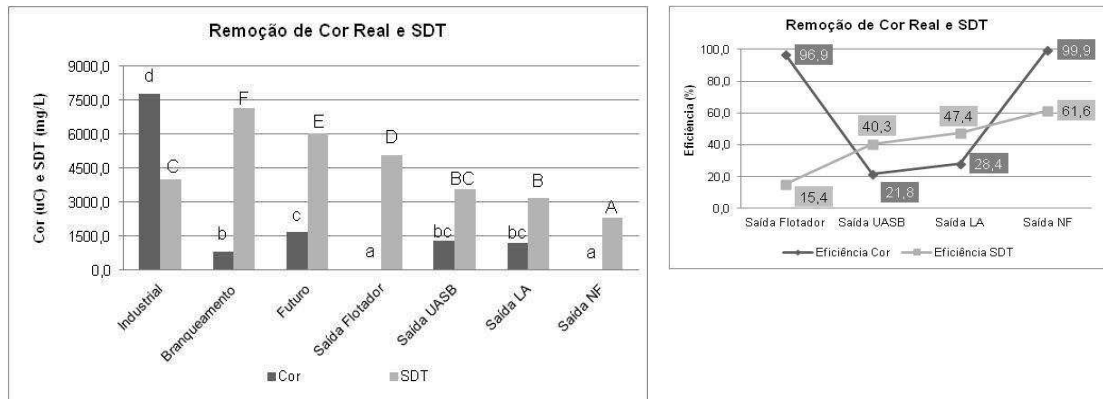


Figura 19 - Remoção e eficiência de remoção de cor e SDT no efluente ao longo da sequência de tratamento testada. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro. Letras minúsculas representam a cor, já as maiúsculas representam os SDT.

Os SDT nada mais são que um conjunto de todas as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas em um líquido, podendo estar em formas moleculares ou ionizadas. Já a cor de uma determinada amostra associa-se ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética, devido à presença dos SDT. Dessa maneira, se apresentou esses dados em conjunto.

A sequência de tratamento promoveu uma eficiência de remoção de 99,9% de cor e 61,6% de SDT. Só a flotação foi responsável por remover 96,9% da cor. Porém, como explicado anteriormente, o tratamento anaeróbio resultou em um considerável aumento de cor.

O tratamento via NF foi o que apresentou os melhores valores para remoção de cor. Segundo Jonsson *et al.* (1996), a tecnologia de membranas pode ser utilizada para tratamento de efluentes de indústrias de celulose e papel com a intenção principal de remover cor e DQO.

A cor escura nos efluentes das fábricas de celulose termomecânicas é uma das responsáveis pelo problema de poluição da água. Sobretudo nos casos em que o curso receptor tem um fluxo baixo ou variável, as descargas de águas residuais altamente coloridas podem diminuir a qualidade do curso d'água (Ghoreishi e Haghghi, 2007). A presença de cromóforos de lignina é responsável pelos altos níveis de cor em muitos efluentes da indústria

florestal (Sierra-Alvarez *et al.*, 1990). Sjostrom (1981) sugeriu os seguintes cromóforos de lignina que podem contribuir para a cor: (1) grupos carboxilas, (2) estruturas quinonas, (3) radicais livres e (4) complexos metal/orgânicos. Por isso, os altos valores de cor encontrados no efluente industrial e, conseqüentemente, no efluente futuro. Springer e Pires (1993) afirmam que a origem da cor nos efluentes termomecânicos está diretamente associada a moléculas de alto peso molecular (maior que 1000), que contribui com 70% da cor no efluente de uma indústria integrada de celulose e papel. Portanto, a NF que possui diâmetro médio dos poros de 0,001 a 0,005 μm foi capaz de reter essas moléculas de maior peso molar.

Os resultados de CE ao longo da seqüência de tratamento do efluente futuro estão representados na Figura 20, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros.

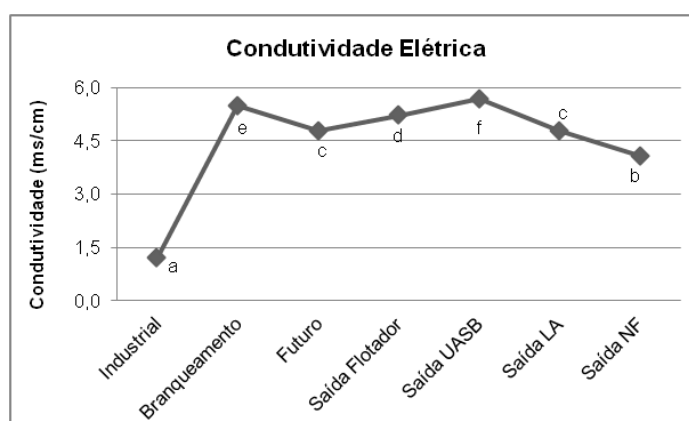


Figura 20 – Perfil da CE no efluente ao longo da seqüência de tratamento testada. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro. Letras minúsculas representam a CE, já as maiúsculas representam o pH.

Ao longo da seqüência de tratamento, se observa variação significativa da CE. A medição da CE permite inferir sobre a presença de íons provenientes das substâncias inorgânicas, geralmente os SDT, tal como é o caso dos cloretos, sulfetos, sulfatos, fosfatos e carbonatos (Metcalf e

Eddy, 2003). Assim, nota-se que os menores valores de CE condizem com os menos valores de SDT e foram visualizados no efluente de saída da NF.

Os resultados das análises de turbidez e SST ao longo da sequência de tratamento do efluente futuro estão representadas na Figura 21, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros.

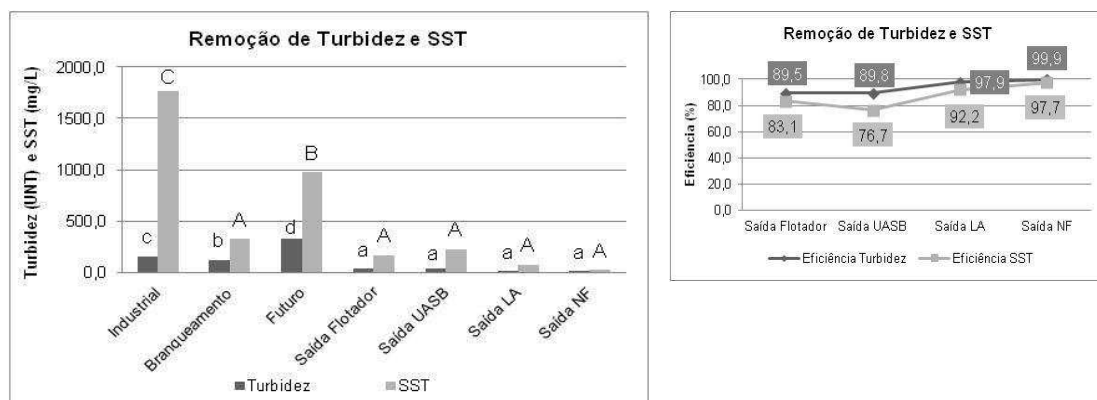


Figura 21 - Remoção e eficiência de remoção de turbidez e SST no efluente ao longo da sequência de tratamento testada. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro. Letras minúsculas representam a turbidez, já as maiúsculas representam os SST.

A turbidez da água atribui-se principalmente às partículas sólidas em suspensão que diminuem a sua transparência e reduzem a transmissão da luz no meio. Assim com os SDT, os SST podem ser de origem orgânica ou inorgânica.

Houve uma remoção de 99,9% de turbidez e 97,7% de SST no final da sequência de tratamento. Conforme esperado, o flotador foi o responsável pela maior fração de remoção de ambos os parâmetros, visto que o tratamento primário é utilizado para a remoção de sólidos em suspensão. As demais unidades de tratamento não influenciaram significativamente para a remoção desses parâmetros. Observa-se também que ambos os parâmetros analisados se comportaram de maneiras semelhantes ao longo da passagem pelo tratamento.

Os resultados de pH ao longo da sequência de tratamento do efluente futuro estão representadas na Figura 22, assim como a eficiência de remoção desses parâmetros.

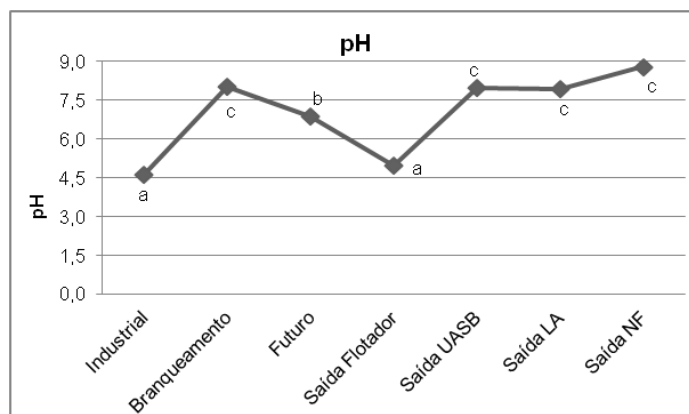


Figura 22 – Perfil da pH no efluente ao longo da sequência de tratamento testada. Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

O pH variou significativamente ao longo dos tratamentos. Os valores mais baixos encontrados ao longo da sequência foram do efluente industrial, pela presença de compostos ácidos dos extrativos e do efluente de saída do flotador, pela adição do coagulante PAC. Os demais mantiveram pH próximo da neutralidade.

O controle do pH durante o processo de tratamento é extremamente importante e necessário. Na etapa da floculação, é necessário o pH ideal para o funcionamento dos coagulantes. Já nos processos biológicos, seja aeróbio ou anaeróbio, é necessário proporcionar o ambiente ideal para os microrganismos, já que o crescimento rápido das bactérias responsáveis pela degradação da matéria orgânica exige um pH adequado.

Com essa sequência de tratamento, houve uma remoção de aproximadamente 99,2% de DQOs e 99,8% de DBO₅ ao longo de todas as unidades. A cor, SDT, SST e turbidez diminuíram 99,9%, 61,6%, 97,7% e 99,9%, respectivamente. A CE diminuiu significativamente em 15%. O pH de saída se manteve próximo ao neutro.

5.7 Balanço hídrico da fábrica de polpa TMP

O balanço hídrico é uma ferramenta simples e bastante útil, que permite mapear todos os consumos de água dentro do processo de produção em forma de um diagrama. Com a análise dos processos de produção é possível identificar, viabilizar e implementar projetos de redução e reuso de água dentro do processo produtivo e de consumo humano, pois permite orientar uma política de melhoria gradativa da qualidade da informação referente aos fluxos de água na indústria. Mudanças na operação da unidade não implicam no seu desuso, pois essas podem ser incorporadas ao balanço sem maiores comprometimentos.

A Figura 23 representa o balanço hídrico de massa realizado para a indústria de produção de polpa celulósica termomecânica.

Avaliando o balanço hídrico dessa indústria termomecânica, nota-se que:

- São três as origens de entrada de água no processo: água da madeira, água do rio e água do poço artesiano;
- As saídas de água nesse processo se dão de cinco formas: evaporação, lançamento direto no rio, ETE, consumo humano e produto acabado;
- A quantidade de água de entrada no processo industrial é de 1.083 m³/d (somatório de 180 m³/d água de poço, mais 723 m³/d água de rio, mais 180 m³/d água da madeira) e a quantidade de água de saída é de 1.083 m³/d (somatório de 0,5 m³/d para consumo humano, mais 471 m³/d lançadas diretamente no rio, mais 121 m³/d evaporada no processo, mais 194 m³/d presentes no produto acabado), mais 296,5 m³/d águas residuárias para a ETE, que depois de tratadas são lançadas no rio;

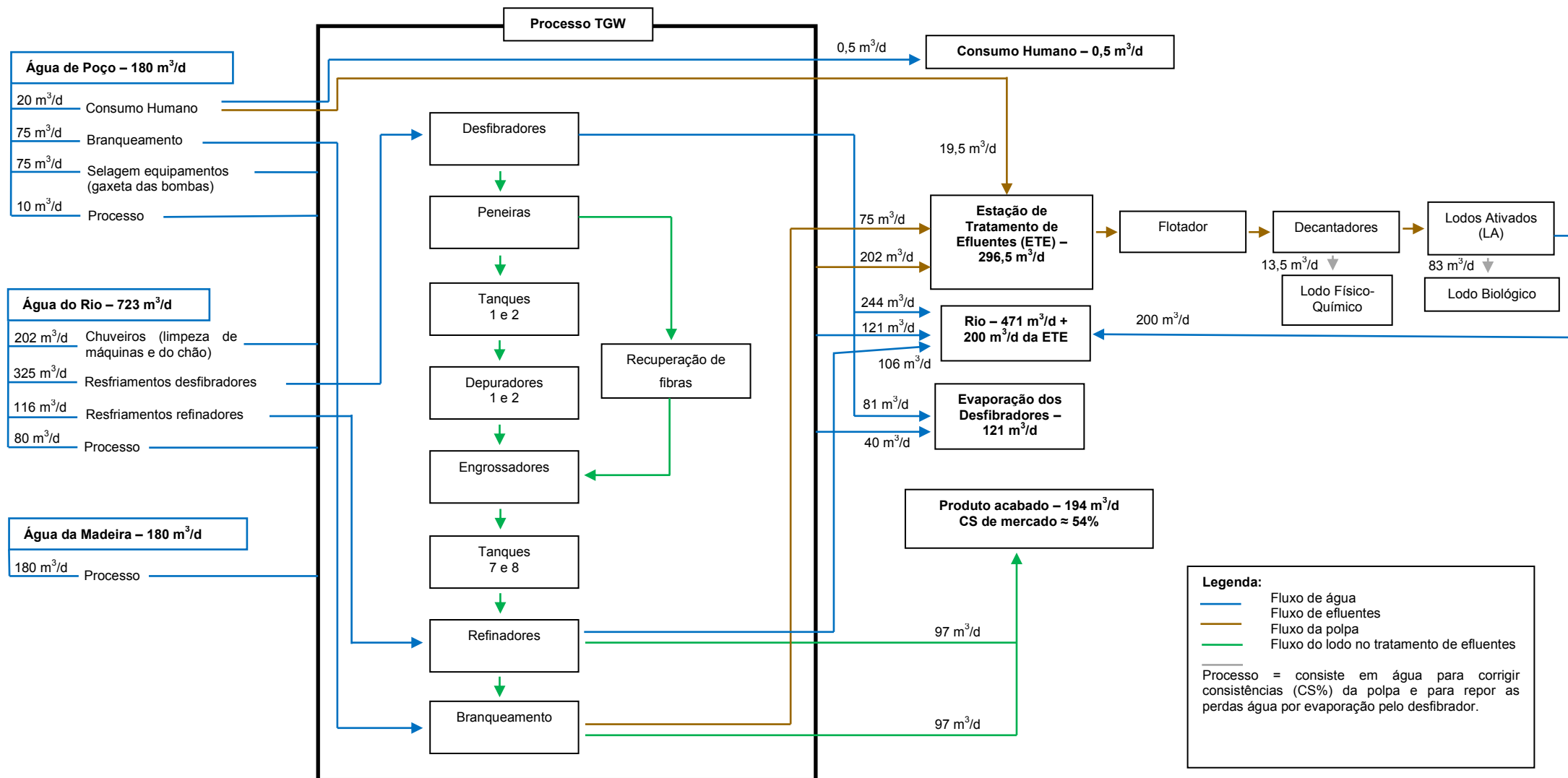


Figura 23 – Balanço Hídrico de uma indústria de produção de polpa TGW.

- A água de madeira é introduzida no processo através das próprias toras de madeira, não sendo possível e nem interessante à substituição da mesma.
- A vazão de água captada do rio é a maior das três fontes de origem de água no processo, porém do total de água captada a grande maioria retorna para o rio sem a necessidade de tratamento ou é perdida por evaporação ou no produto acabado.
- A vazão captada no poço, com uma qualidade de água superior as outras duas, serve para o consumo humano, para a dissolução dos produtos químicos utilizados no branqueamento de aspersão e para gaxetas. Grande parte dessa água é direcionada para a ETE.

Com base nessas informações coletadas pelo balanço hídrico, nota-se o grande potencial de substituição da água para o branqueamento pelo permeado da NF. Dessa forma, é visada a redução da captação de água do poço e o não lançamento do efluente tratado no rio, buscando uma fábrica de *efluente-zero* através do fechamento de circuito de água. Caso a utilização desta água tratada não seja viável economicamente para o processo de branqueamento, é possível a utilização da mesma como água de gaxeta para os equipamentos, avaliando assim as possíveis incrustações e corrosões em equipamentos e tubulações.

5.8 Reuso do efluente tratado – permeado da NF

5.8.1 Características da água captada do rio e do poço artesiano

Os resultados referentes à caracterização das águas captadas no rio e no poço artesiano são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de qualidade da água de poço e da água do rio que entram no processo produtivo de uma indústria de polpa celulósica TMP.

	Parâmetros	Unidade	Resultados
Água do Poço	Temperatura	°C	20
	pH	-	6,8
	Cloro residual livre	mg.L ⁻¹	<0,100
	CE	µS.cm ⁻¹	117,0
	Cor	uC	<8,000
	Cloreto	mg.L ⁻¹	<0,500
	Cobre	mg.L ⁻¹	<0,005
	Dureza Total	mg.L ⁻¹	36,00
	Ferro Total	mg.L ⁻¹	<0,050
	Manganês	mg.L ⁻¹	0,011
	Nitrato (N)	mg.L ⁻¹	<0,114
	Sódio	mg.L ⁻¹	8,390
	SDT	mg.L ⁻¹	98,00
	Turbidez	UNT	0,30
Água do Rio	Parâmetros	Unidade	Resultados
	DQOs	mg.L ⁻¹	18,53
	SDT	mg.L ⁻¹	70,00
	SST	mg.L ⁻¹	16,25
	OD	mg.L ⁻¹	6,40
	Turbidez	UNT	11,40
	Cor real	uC	59,30
	P total	mg.L ⁻¹	1,16

Avaliando e comparando os resultados com aqueles apresentados para o permeado de NF, observa-se que:

- A temperatura do permeado é a ambiente, não interferindo negativamente no processo;
- O pH de ambos estão próximos da neutralidade;
- A CE do permeado (4.000 µS.cm⁻¹) é superior a CE da água de poço;
- Cobre, ferro e manganês do permeado (0,025 mg/L, 0,582 mg/L e 0,034 mg/L, respectivamente) são superiores ao valor da água do poço;
- A turbidez do permeado está abaixo dos valores encontrados tanto para a água do rio, quanto para a água do poço, sendo de 0,10 UNT;
- O valor encontrado de DQO, aproximadamente 46 mg/L, do permeado é superior ao valor do poço;

- Os SDT do permeado são superiores aos valores encontrados no rio e na água do poço, sendo de 2.248 mg/L;
- A quantidade de SST do permeado é muito próxima ao da água de poço, de 16 mg/L;
- A cor do permeado está abaixo da encontrada para a água do poço, variando de 0 até 5 uC.

Ao comparar as características físico-químicas do permeado da NF com as das águas captadas no rio e no poço artesiano, nota-se que alguns parâmetros apresentam valores semelhantes, já outros apresentam valores que favorecem e também desfavorecem o permeado. Contudo, é atrativo avaliar o uso do permeado como substituição do processo de maior consumo de água, ou seja, no branqueamento.

O uso do permeado da NF pode interferir no processo de branqueamento de duas formas. A primeira é pela concentração de metais de transição, principalmente ferro, cobre e manganês, pois estes sequestram o peróxido de hidrogênio que deveria reagir com a polpa para o seu alveijamento. Isso resultaria em um maior consumo de peróxido de hidrogênio ou em uma diminuição da alvura da polpa branqueada. Além dos metais de transição, o outro fator que pode afetar o branqueamento é cor do permeado, sendo que, a cor está relacionada com a presença de materiais húmicos e fúlvicos, o que conseqüentemente exigiria uma maior quantidade de alvejante, aumentando o custo do processo de branqueamento. Porém, a concentração de metais encontrada no permeado é relativamente baixa e os valores de cor estão inferiores aos da água do poço atualmente utilizada. Assim, espera-se que a interferência seja inexistente.

5.8.2 Ensaios laboratoriais de branqueamento

Para polpas TMP, que são geralmente usadas para a fabricação de papel imprensa (jornais, revistas), papel para catálogos e propagandas em

geral, os principais parâmetros de controle da qualidade são a alvura e a reversão de alvura (Colodette e Gomes, 2015).

Os resultados da análise de alvura e reversão de alvura da polpa branqueada com água desmineralizada (simulando a água do poço artesiano) (1), água desmineralizada + efluente de retorno do branqueamento (processo que será implantado na fábrica) (2), 50% água desmineralizada + 50% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento (3), 75% água desmineralizada + 25% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento (4) e 100% efluente tratado + efluente de retorno do branqueamento (5), estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação da variação de alvura e reversão de alvura com a substituição da água de poço pelo permeado da NF.

Tratamento	Alvura	Reversão de Alvura (Δ)
	% ISO	unidades ISO
1 - Água Desmineralizada	83,32 \pm 0,22 a	5,87 \pm 0,26 a
2 - Água Desmineralizada + Efluente Branqueamento	83,37 \pm 0,20 a	5,76 \pm 0,31 a
3 - 50% Água Desmineralizada + 50% Efluente tratado + Efluente Branqueamento	83,97 \pm 0,26 a	6,38 \pm 0,34 a
4 - 25% Água Desmineralizada + 75% Efluente tratado + Efluente Branqueamento	83,50 \pm 0,34 a	5,99 \pm 0,73 a
5 - Efluente tratado + Efluente Branqueamento	83,43 \pm 0,45 a	5,43 \pm 0,81 a

Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra na coluna diferem pelo teste de *Tukey* a nível de 5% de probabilidade de erro.

A utilização do efluente tratado não influenciou significativamente na alvura e na reversão de alvura em nenhuma das proporções avaliadas. Assim, demonstra-se o grande potencial da substituição da água de poço pelo efluente tratado, sem perdas de qualidade do produto.

A alvura é um importante indicador de qualidade da polpa branqueada, que é tendenciosa a se deteriorar (reversão de alvura) com o tempo e fatores do meio. Essa deterioração está principalmente relacionada à composição química da polpa (Colodette e Gomes, 2015). Forsskåhl (2000) afirma que a presença de cromóforos de lignina é geralmente

considerada como uma desvantagem, uma vez que provoca a reversão do brilho típico das polpas mecânicas. Parthasarathy e Christian (2005) corroboram com essa afirmativa, relatando que a intensa presença de complexos de lignina-carboidrato, em particular a presença de grupos carbonila, contribuem para uma reduzida branqueabilidade da polpa bem como para a reversão de alvura. Andrady *et al.* (1991), atribuíram o amarelamento (reversão de alvura) da polpa TMP branqueada com peróxido de hidrogênio sob radiação monocromática à presença do excesso de grupos carbonila nas estruturas celulósicas. Eiras *et al.* (2005) afirmam que não há correlação entre o conteúdo de metais na polpa branqueada com a reversão de alvura da mesma.

A caracterização dos efluentes gerados para as proporções de substituição da água desmineralizada pelo permeado da NF estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação das características dos efluentes gerados com a substituição da água de poço pelo permeado da NF.

Parâmetros	Unidades	Efluentes				
		1	2	3	4	5
DQOs	mg.L ⁻¹	2168±116 a	3052±253 b	3402±58 bc	3727±153 c	3177±118 b
DBO ₅	mg.L ⁻¹	1119±118 a	1594±74 bc	1419±90 b	1803±64 c	1392±127 ab
SST	mg.L ⁻¹	1293±150 d	643±55 ab	842±15 c	723±22 bc	468±40 a
SDT	mg.L ⁻¹	2813±202 a	5257±92 b	5037±55 b	5841±85 c	5229±200 b
Cor Real	uC	372±8 a	655±9 d	558±13 b	610±13 c	550±10 b
Turbidez	UNT	672±26 c	317±41 b	420±14 b	319±75 b	200±32 a
CE	mS.cm ⁻¹	2,24±0,07 a	3,84±0,05 b	4,16±0,09 c	4,66±0,09 e	4,54±0,09 d
pH	-	9,00±0,3 a	9,36±0,1 b	9,31±0,1 b	9,23±0,1 ab	9,27±0,1 b

Médias de três repetições não seguidas pela mesma letra na linha diferem pelo teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade de erro.

A DQOs variou significativamente nos cenários avaliados. Contudo, a DQOs do efluente no processo a ser implantado na indústria (cenário 2) não obteve uma diferença considerável da substituição de 100% pelo permeado (cenário 5). Encontrou-se o mesmo resultado para DBO₅, SS, SD e pH. Já a

turbidez e a cor verdadeira diminuíram significativamente no efluente com retorno total do permeado em relação ao efluente do processo a ser implantado na empresa. Por outro lado, a CE aumentou significativamente no efluente com o aumento das proporções de reuso. Isto está relacionado à maior quantidade de íons metálicos no permeado em relação à água desmineralizada.

Assim, pode-se concluir que o retorno total do permeado não irá variar significativamente nas características físico-químicas do efluente gerado, sendo possível o tratamento do mesmo na sequência avaliada.

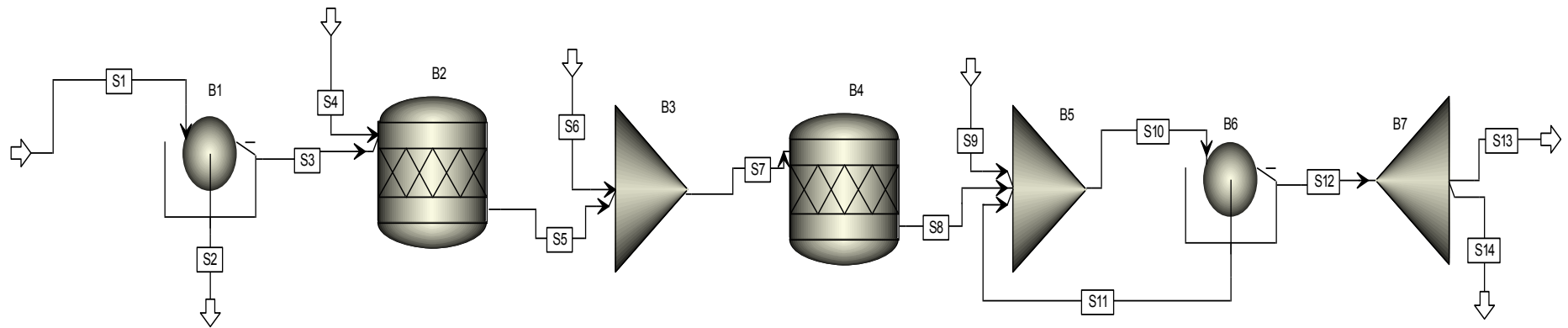
5.8.3 Modelagem matemática por meio do programa ASPEN PLUS ®

A simulação foi baseada na recirculação do efluente tratado para o processo de branqueamento em proporções de 50, 75 e 100% em substituição à entrada de água poço. O fluxograma no processo para a simulação é apresentado na Figura 24, onde a identificação de cada sigla é explicada abaixo.

O diagrama de fluxo de blocos (PFB) do processo foi composto por 2 filtros (Filter Rotary), 2 misturadores (Mixer Triangle), 1 divisor (FSplit Triangle), 1 reator para branqueamento (RStoic ICON1) e 1 reator para quebração (RStoic ICON1) e por diferentes correntes de fluxo.

Componentes do processo de simulação - correntes de fluxo e os blocos:

- Corrente S1: nesta têm-se a entrada de água industrial e/ou efluente tratado e da polpa celulósica a uma CS de 3,3%, onde contêm os grupos cromóforos e os fenóis livres. Em ambos têm-se a presença de metais de transição (Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+});
- Equipamento B1: consiste em um filtro, para representar a mesa desaguadora em escala industrial, para o aumento da CS da polpa para 33%;



Legenda:

- B1 – Filtro Desaguador 1
- B2 – Reator de Quelação
- B3 – Misturador 1
- B4 – Torre de Branqueamento
- B5 – Misturador 2
- B6 – Filtro Desaguador 2
- B7 – Divisor

Figura 24 – Representação do PFB no Aspen-Plus® da planta de branqueamento estudada.

- Corrente S2: representa a água retirada da polpa, onde contém também os metais, os grupos cromóforos e os fenóis livres;
- Corrente S3: consiste na vazão da polpa para a entrada na quelação;
- Corrente S4: onde ocorre a entrada do EDTA para as reações de quelação;
- Equipamento B2: reator de quelação, onde se insere as reações de quelação (reações 09 a 11) dos metais de transição com o EDTA;
- Corrente S5: consiste na vazão da polpa quelada para a entrada o misturador;
- Corrente S6: consiste na entrada dos produtos químicos o processo de alvejamento da polpa, são eles o NaOH, H₂O₂ e Na₂SiO₃;
- Equipamento B3: misturador da polpa com os produtos químicos para o alvejamento, onde a CS da mesma cai para 28%;
- Corrente S7: consiste na vazão da polpa para a entrada na torre de branqueamento;
- Equipamento B4: torre de branqueamento, onde foi inserido todas as reações de alvejamento (reações 01 e 12) e escurecimento (reações 14 e 15) da polpa, de decomposição do H₂O₂ (reações 02, 03, 04, 05 e 13) e dos aditivos (reações 16, 17 e 18);
- Corrente S8: consiste na vazão da polpa para a entrada no segundo misturador;
- Corrente S9: consiste na entrada de água de poço e/ou efluente tratado para a diluição da polpa (CS = 4%) para efeito de bombeamento em escala industrial;
- Equipamento B5: segundo misturador;
- Corrente S10: consiste na vazão da polpa para a entrada no segundo filtro para desaguamento;
- Equipamento B6: segundo filtro;
- Corrente S11: consiste na água retirada do desaguamento da polpa, conhecida como, efluente de branqueamento, o qual é retornado para a diluição da polpa;
- Corrente S12: vazão de saída da polpa branqueada com efluente de destino a ETE. Visto que no filtro não teve como inserir duas saídas,

como alternativa colocou-se um divisor para separação da polpa e do efluente de destino à ETE;

- Equipamento B7: divisor da para separação da polpa e do efluente de destino à ETE;
- Corrente S13: polpa branqueada a uma CS de 50%, para comércio e
- Corrente S14: efluente do branqueamento com destino à ETE.

Os resultados obtidos para concentração de metais no efluente de destino para a ETE a partir da simulação computacional nas diferentes proporções de reuso do efluente tratado são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Concentração de metais no efluente de destino a ETE na simulação computacional através do Aspen Plus® em diferentes proporções de reuso do efluente tratado.

Componentes	Concentração (kmol/h)			
	Água do poço	Efluente tratado		
		50%	75%	100%
Mn²⁺	0,000475	0,000970	0,00122	0,001450
Fe³⁺	0,002050	0,012929	0,018368	0,023595
Cu²⁺	0,000181	0,000542	0,000722	0,000948

As concentrações de metais no efluente de destinação à ETE apresentadas na Tabela 7 são os valores máximos possíveis com o reuso do efluente a longo prazo. Nota-se, conforme esperado, que ocorreu um aumento dessas concentrações com o aumento do volume de reuso do efluente tratado.

Visto que esses metais (Fe, Cu, e Mn) causam interferência no processo de branqueamento da polpa, podendo ocasionar o aumento do consumo de H₂O₂ ou de quelantes, para atingir a alvura desejada. Contudo, existe um residual de EDTA nos efluentes da ETE (Apêndice A) em todas as proporções de reuso avaliadas, que pode está reagindo com esses metais de transição e ocorrendo a quelação dos mesmos.

Por outro lado, considerando o desempenho da NF utilizada na sequência de tratamento, a qual atingiu remoções de 82%, 89% e 99% para Fe, Cu e Mn, respectivamente, ressalva-se que a remoção dessas concentrações também ocorrerá de forma eficiente.

Não obstante, assim como os testes laboratoriais, a simulação comprova o potencial de reuso parcial e até mesmo total do efluente tratado na sequência avaliada.

6. CONCLUSÕES

Foi realizado o processo de branqueamento em laboratório de acordo com as etapas a serem implantadas na fábrica, e caracterizar os filtrados. Assim, foi possível produzir e caracterizar o efluente futuro da fábrica.

O emprego da sequência de tratamento proposta foi satisfatório não só para o atendimento a padrões legais de lançamento de efluentes como para possibilitar o reuso do efluente tratado. Cada etapa de tratamento apresentou desempenho conforme relatado em literatura. A eficiência de remoção de DQO solúvel, DBO₅, cor verdadeira e turbidez do efluente futuro na sequência de tratamento avaliada foram de 99,8%, 99,2%, 61,6% e 97,7% respectivamente.

O balanço hídrico foi essencial para escolha dos pontos para reuso dos efluentes tratados, assim como os de maior consumo de água e geração de efluentes na produção de polpa celulósica TMP. Concluiu-se que, assim como nos demais tipos de fabricação, na produção TMP o ponto de maior consumo de água é no processo de branqueamento.

Foi possível caracterizar a água utilizada no processo de branqueamento e avaliar a possibilidade de substituição da mesma pelo efluente tratado.

Após o reuso do efluente tratado no processo de branqueamento em testes laboratoriais, a qualidade da polpa não foi alterada, conforme parâmetros de alvura e reversão de alvura.

O simulador Aspen Plus ® foi uma ferramenta de grande importância para avaliação da concentração de metais nos efluentes de destino à ETE que, posteriormente tratados, poderão ser reutilizados no processo.

Com esses resultados comprovou-se, a partir da sequência adotada, que é possível o reuso dos efluentes tratados sem alteração da qualidade do produto final, podendo vislumbrar uma fábrica com consumo mínimo de água.

7. RECOMENDAÇÕES

Na etapa de tratamento da flotação recomenda-se avaliar a dose do coagulante (PAC) utilizada. Visto que esta dose utilizada neste tratamento laboratorial foi à mesma utilizada atualmente no processo fabril TMP da indústria em questão, porém com a modificação do efluente vale realizar testes de jarros para adequação de uma nova dose desse coagulante. Além disso, recomenda-se também avaliar a necessidade de uso de um polímero para melhor formação de flocos.

Outra recomendação para o tratamento de flotação é definir a porcentagem correta de ar a ser injetado, para que haja somente a flotação dos flocos e não ocorra a decantação dos mesmos.

No tratamento anaeróbio UASB, recomenda-se avaliar a eficiência do mesmo com TDH maiores, visando uma aumento de sua eficiência de remoção de matéria orgânica. Já para o tratamento biológico aeróbio, recomenda-se avaliar o funcionamento do mesmo com TDH menores, visto que, após 16h de aeração já é considerado um sistema de lodos ativados com aeração prolongada, e às vezes pode não variar tanto a eficiência. Isto economizaria gastos de energia para a empresa.

No tratamento de separação via membranas, têm-se a geração do concentrado. Diante do dilema mundial com a escassez de água potável, assim como, o potencial do concentrado (caracterização no Apêndice B), pela presença de metais que são essenciais para plantas, recomenda-se avaliar a utilização deste em fertirrigação de mudas de eucalipto, assim como sua toxicidade a longo prazo.

REFERÊNCIAS

AL-SHAMARANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. - Separation of oil from water by dissolved air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Volume 209, Issue 1, pp. 15-26, 2002.

AKBARI, A.; DESCLAUX, S.; ROUCH, J. C.; APTEL, P.; REMIGY, J. C. – New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. **Jornal of Membrane Science**. Volume 286, Issues 1-2, pp. 342-350, December, 2006.

ANDRADY, A. L.; PARTHASARATHY, V. R.; SONG, Y.; FUEKI, K.; TORIKAI, A. - Photo yellowing of mechanical pulp: part 1- examining wavelength sensitivity of light-induced yellowing using monochromatic light. **Tappi Journal Atlanta**. Volume 74, pp.162-168. August, 1991.

APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW. **Standard Methods**, p. 541, 2012.

ARUMUGHAM, T.; KALEEKKAL, N. J.; RANA, D. - Fabrication of novel aromatic amine functionalized nanofiltration (NF) membranes and testing its dye removal and desalting ability. **Polymer Testing**. Volume 72, pp. 1-10. December, 2018.

ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. - Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. **Jornal Environmental Management**. Volume 15, pp. 146-157. August, 2015.

AZEVEDO, Marco Antônio Bandeira. **Diferentes Processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2011.

BARROS, R. M. - Energia de Biogás da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos e de Aterros Sanitários. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). **Revista O Futuro da Energia**. Volume 1, Dezembro, 2016.

BAJPAI, P.; BAJPAI, P.K.; KONDO, R. - Treatment of Wastewaters with Anaerobic Technology. In: **Biotechnology for Environmental Protection in the Pulp and Paper Industry**. Springer, Berlin, Heidelberg. pp. 109-139. January, 1999.

BATISTA, Leonard de Almeida. **Conservação de água no processo de produção de polpa celulósica branqueada**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2014.

BERECHE, Reynaldo Palacios Bereche. **Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de**

cana-de-açúcar. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BENTO, A. P.; SEZERINO, P. H.; BARBOSA, T. C.; PHILIPPI, L. S. - **Comparação entre Modelos Adaptados ao Diagnóstico do Tratamento de Esgotos por Lodos Ativados, Baseados em Parâmetros Biológicos.** Trabalho apresentado no VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, 2002.

BHUNIA, P.; GHANGREKAR, M. M. - Statistical modeling and optimization of biomass granulation and COD removal in UASB reactors treating low strength wastewaters. **Bioresource Technology.** Volume 99, Issue 10, pp. 4229–4238. July, 2008.

BOWERS A. R.; GADDIPATI P.; ECKENFELDER W. W. J.; MONSEN R. M. - Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide. **Water Science and Technology.** Volume 21, Issues 6-7, pp. 477-486. June, 1989.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PIRÓ-VELOSO, D. - A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova,** São Paulo. Volume 24, nº 6, p. 819-829. 2001.

BROSSEAU, C.; EMILE, B.; LABELLE, M. A.; LAFLAMME, E.; DOLD, P. L.; COMEAU, Y. - Compact secondary treatment train combining a lab-scale moving bed biofilm reactor and enhanced flotation processes. **Water Research.** Volume 106, pp. 571-582. December, 2016.

CARVALHO, A. M. M. L.; FERREIRA, C. R.; FANTINI, M. J.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. – Technological assessment of Eucalyptus wood clones: Part 1 - Wood quality for kraft pulp production. **Scientia Forestalis.** nº 70, pp. 161-170. January, 2006.

CARVALHO, Danilo Pereira de. **Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

CATES, D.; EGGERT, C.; YANG, J.; ERIKSSON, K. - Comparação de efluentes do branqueamento TCF e ECF de polpas Kraft. **Tappi Jornal.** Volume 78, Issue 12, pp. 93-98. 1995.

CHEN, C.; LIANG, J.; YOZA, B. A.; LI, Q. X.; ZHAN, Y.; WANG, Q. - Evaluation of an up-flow anaerobic sludge bed (UASB) reactor containing diatomite and maifanite for the improved treatment of petroleum wastewater. **Bioresource Technology.** Volume 243, pp. 620-627. November, 2017.

CHINNARAJ, S.; RAO, G. V. - Implementation of an UASB anaerobic digester at bagasse-based pulp and paper industry. **Biomass and Bioenergy.** Volume 30, Issue 3, pp. 273-277. March, 2006.

CIPUTRA, S.; ANTONY, A.; PHILLIPS, R.; RICHARDSON, D.; LESLIE, G. - Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. **Chemosphere**. Volume 81, Issue 1, pp. 86-91. September, 2010.

COLODETTE, J. L.; EIRAS, K. M. M.; OLIVEIRA, R.; VENTORIM, G. - **The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability**. In: 28th EUCEPA CONFERENCE. Sustainable Development for the pulp e paper, Lisboa. Tomar: Tecnicelpa. Volume 30, n° 3, pp. 65-73. June, 2003.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. – **Branqueamento de Polpa Celulósica, da produção da polpa marrom ao produto acabado**. Editora UFV. 2015.

COSTA, M. M.; OLIVEIRA, M. J. de; SANTOS, C. A.; FILHO, C. L. - **Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura da polpa kraft branqueada de Eucalyptus spp.** In: 1st Colloquium International on Eucalyptus Kraft Pulp, UFV. p. 4-5. Setembro, 2003.

DEL NERY, V.; DAMIANOVIC, M. H. Z.; BARROS, F. G. - The use of upflow anaerobic sludge blanket reactors in the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. **Water Science and Technology**. Volume 44, Issue 4, pp. 83-88. 2001.

DESSI, P.; PORCA, E.; LAKANIEMI, A. M.; COLLINS, G.; LENS, P. N. L. - Temperature control as key factor for optimal biohydrogen production from thermomechanical pulping wastewater. **Biochemical Engineering Journal**. Volume 137, pp. 214-221. September, 2018.

DIEZ, M. C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; MARTINO, A. De; CAPASSO, R. - Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. **Chemosphere**. Volume 68, Issue 9, pp. 1798-1805. August, 2007.

DIXON, N. G. H.; GAMBRILL, M. P.; CATUNDA, P. F.; VAN HAANDEL, A. C. - Removal of pathogenic organisms from the effluent of na upflow anaerobic digester using waste stabilization ponds. **Water Science Technology**. Volume 31, Issue 12, pp. 275-284. 1995.

DOHERTY, W.; REYNOLDS, A.; KENNEDY, D. – The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**. Volume 33, Issue 9, pp.1158-1167. September, 2009.

DUBESKI, C. V.; BRANION, R. M. R.; LO, K. V. - Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors. **Jornal of Environmental Science and Health**. Volume 36, Issue 7, pp. 1245-1255. 2001.

EIRAS, K. M. M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. – **Estudo das causas de reversão de alvura de polpas Kraft de eucalipto**. Apresentado no Cerne, Lavras. Volume 11, nº 4, p. 354-368. out./dez. 2005.

EKSTRAND, E. M.; LARSSON, M.; TRUONG, X. B.; CARDELL, L.; BORGSTRÖM, Y.; BJÖRN, A.; EJLERTSSON, J.; SVENSSON, B.H.; NILSSON, F.; KARLSSON, A. - Methane potentials of the Swedish pulp and paper industry – A screening of wastewater effluents. **Applied Energy**. Volume 112, pp. 507-517. December, 2013.

ELLIS, M. J.; EMPIE, J. - Towards kraft mill closure: influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability. **Appita Jornal**. Volume 56, pp. 466-470. November, 2003.

FARIA, P. G. S. DE; NAGALLI, A.; FREIRE, F. B.; RIELLA, M. C. - Reaproveitamento do concentrado gerado por sistema de tratamento de água por osmose reversa em uma clínica de hemodiálise. **Engenharia Sanitária Ambiental**. Volume 21, nº 2. abr/jun 2016.

FARRUGIA, B. - **Membranas de filtração, tecnologia eficiente em aplicações diversas**. Revista Meio Filtrante. Publicado em: Data:04/09/2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/6489-noticias>. Visto em: 11/10/2017.

FEIJOO, G.; VIDAL, G.; MOREIRA, M. T.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. - Degradation of high molecular weight compounds of Kraft pulp mill effluents by a combined treatment with fungi and bacteria. **Biotechnology Letters**. Volume 17, Issue 11, pp. 1261-1266. November, 1995.

FOELKEL, C - **Os Eucaliptos e os Elementos Não Processuais na Fabricação de Celulose Kraft**. Eucalyptus Online Book & Newsletter. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Setembro, 2011.

FORSSKÄHL I. - Brightness reversion. In: **Forest Products Chemistry**, Stenius P., (ed.). Fapet Oy, Helsinki, Finland, pp. 279-333. 2000.

GAO, J.; SUN, S. P.; ZHU, W. P.; CHUNG, T. S. - Chelating polymer modified P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for high efficient heavy metal removal. **Water Research**. Volume 63, Issue 15, pp. 252-261. October, 2014.

GARCIA-IVARS, J.; MARTELLA, L.; MASSELLA, M.; CARBONELL-ALCAINA, C.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; IBORRA-CLAR, M. I. - Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. **Water Research**. Volume 125, pp. 360-373. November, 2017.

GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, M. R. - Chromophores removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch. **Chemical Engineering Journal**. Volume 127, Issues 1–3, pp. 59-70. March, 2007.

GÖNDER, Z. B.; ARAYICI, S.; BARLAS, H. - Treatment of pulp and paper mill wastewater using ultrafiltration process: optimization of the fouling and rejections. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Volume 51, Issue 17, pp. 6184-6195. April, 2012.

GONÇALVES, J. J. DE B.; LOPES, L.C. – **Impacto da presença do ácido hexenurônico nas fibras de celulose durante o branqueamento das polpas Kraft de eucalipto**. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

GONZÁLEZ, M. P.; NAVARRO, R.; SAUCEDO, I.; AVILA, M.; REVILLA, J.; BOUCHARD, C. – Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**. Volume 147, Issues 1-3, pp. 315-320. September, 2002.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. - Qualidade da madeira. In: BOREM, A. (Ed.) **Biotecnologia florestal**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 25-54. 2007.

GRÖTZNER, M. DE B.; SCHROEDER, L. H.; BRAGA, D. M.; MARTINELLI, S. H. S.; PIKKA, O.; XAVIER, C. R. - **Physical-chemical treatment for CTMP effluent**. The 46th ABTCP International Pulp and Paper Congress. São Paulo. p. 8-10. October, 2013.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J. K. - Adapting dissolved air flotation for the clarification of seawater. **Desalination**. Volume 311, pp. 90-94. February, 2013.

HABETS, L. H. A.; DE VEGT, A. L. - Anaerobic treatment of bleached TMP and CTMP effluent in the Biopaq UASB system. **Water Science Technology**. Volume 24, pp. 331-45. August, 1991.

HAMAGUCHI, Marcelo. **Análise do circuito de água em processo de fabricação de papel imprensa integrada com produção e pastas termomecânicas**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2007.

HEINEMANN, S. - Chemical pulp. In: **Handbook of Paper and Board**, H. Holik (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 21–22. 2006.

HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, L. DI. B.; SILVA, M. C. C. DA. - **Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria**. Centro Internacional de Referência em Reuso de Água – CIRRA/IRCWR. Rio de Janeiro: FIRJAN/SEBRAE-RJ, p. 29, 2007.

Instituto Brasileiro de Árvore (IBÁ) – **Relatório Anual 2017**. Disponível em: https://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf. Visto em: 10/02/2019.

JARVIS, P., BUCKINGHAM, P., HOLDEN, B., JEFFERSON, B. - Low energy ballasted flotation. **Water Research**. Volume 43, Issue 14, pp. 3427-3434. August, 2009.

JEONG, H. S., KIM, Y. H., YEOM, S. H., SONG, B. K., LEE, S. I. - Facilitated UASB granule formation using organic-inorganic hybrid polymers. **Process Biochemistry**. Volume 40, Issue 1, pp. 89-94. January, 2005.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; FERRERO, E.; MALFEITO, J. J.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. - Integrated processes for produced water polishing: Enhanced flotation/sedimentation combined with advanced oxidation processes. **Chemosphere**. Volume 168, pp. 309-317. February, 2016.

JONSSON, A. S.; JONSSON, C.; TEPPLER, M.; TOMANI, P.; Wännström, S. - Treatments of paper coating color effluents by membrane filtration. **Desalination**. Department of Chemical Engineering, Lund University, Estocolmo, Sweden, 1996.

JORDÃO, Pedro Manuel Alves. **Estudo e Otimização da Estação de Tratamento Secundário da CELBI, S.A.** Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Instituto Politécnico de Tomar. 2012.

JUANA, J.; RUONALA, S. – Trends and guideline in water pollution control in the Finnish pulp and paper industry. **Tappi Journal**. Volume 74, Issue 7, pp. 105-111. July, 1991.

KAISER, J. P.; HANSELMANN, K. W. - Fermentative metabolism of substituted monoaromatic compounds by a bacterial community from anaerobic sediments. **Archives Microbiology**. Volume 133, Issue 3, pp. 185-194. December, 1982.

KHANSOTHONG, S.; HUNSOM, M. - Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**. Volume 151, Issue 1-3, pp. 228-234. August, 2009.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE; HERNANDEZ, J. A. - **Manual didático Polpa e Polpa celulósica**. 3ª Edição. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba. 2013.

KONG, L.; HASANBEIGI, A.; PRICE, L. - Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: a technical review. **Journal of Cleaner Production**. Volume 122, pp. 5-28. May, 2016.

KORTEKAAS, S.; WIJNGAARDE, R. R.; KLOMP, J. W.; LETTINGA, G.; FIELD, J. A. - Anaerobic treatment of hemp thermomechanical pulping wastewater. **Water Research**. Volume 32, Issue 11, pp. 3362-3370, November, 1998.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAI SRI, C; CHOMSURIN, C. - Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. **Journal of Hazardous Materials**. Volume 142, Issues 1-2, pp. 250-257. April, 2007.

LARISCH, B. C.; DUFF, S. J. B. - Effect of H₂O₂ on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent. **Water Research**. Volume 31, Issue 7, pp. 1694-1700. July, 1997.

LI, C.; RAGAUSKAS, A. J. - Brightness reversion of mechanical pulps - Part XVII: Diffuse Reflectance Study on Brightness Stabilization by Additives Under Various Atmospheres. **Cellulose**. Volume 7, Issue 4, pp. 369-385, December, 2000.

LIANG, L.; ZHANG, J.; FENG, P.; LI, C.; HUANG, Y.; DONG, B.; LI, L.; GUAN, X. - Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**. Volume 9, Issue 1, pp. 16-38. February, 2015.

LIN, H.; GAO, W.; MENG, F.; LIAO, B. Q.; LEUNG, K. T.; ZHAO, L.; CHEN, J.; HONG, H.; - Membrane Bioreactors for Industrial Wastewater Treatment: A Critical Review. **Critical Reviews Environmental Science Technology**. Volume 42, pp. 677-740. April, 2012.

MAGNUSSON, Hellen. **Process simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHP plant**. Thesis (Master in Energy Engineering) - Umea University, Sweden. pp. 44. 2005.

MAMIŃSKA, R. T. - Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 78, pp. 764-772. October, 2017.

MANSKINENA, K.; NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R. - Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. **Chemical Engineering Journal**. Volume 166, Issue 3, pp. 954-961. February, 2011.

MATA, Rafles Anselmo da. **Efeitos do Lixiviado de Cinzas de Precipitações Eletrostáticos de Caldeiras de Recuperação no Tratamento Biológico de Efluentes de Indústrias de Polpa Celulósica KRAFT**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2016.

MENEZES, F. C. Ì - **Uso de redes neurais artificiais na predição da dosagem do sulfato de alumínio e do hidróxido de sódio no processo**

de coagulação. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

METCALF e EDDY - **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse.** Singapura: McGraw-Hill, 2003.

MEYER, T., EDWARDS, E. A. - Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water Research.** Volume 65, pp. 321-349. November, 2014.

MIELI, João Carlos de Almeida. **Sistema de Avaliação Ambiental na Indústria de Celulose e Papel.** Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2007.

MININNI, G.; LAERA, G.; BERTANZA, G.; CANATO, M.; SBRILLI, A. - Mass and energy balances of sludge processing in reference and upgraded wastewater treatment plants. **Environmental Science and Pollution Research.** Volume 22, Issue 10, pp. 7203-7215. January, 2015.

MULDER, M. - **Basic principles of membrane technology.** Kluwer Academic Publishers, pp. 363, 1991.

NATURAL TEC - **Flotação e Flotadores: Tratamento Preliminar da Água.** Disponível em: <http://www.naturaltec.com.br/flotadores/>. Visto em: 06 de novembro de 2017.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. - Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências e Tecnologia.** Nº 1. Jul-dez., 2007.

NAVIA, R.; INOSTROZA, X.; DIEZ, M. C.; LORBER, K. E. - Irrigation model of bleached Kraft mill wastewater through volcanic soil as a pollutants attenuation process. **Chemosphere.** Volume 63, Issue 8, pp. 1242-1251. May, 2006.

NEVES, Ludmila Carvalho. **Aplicação de Microfiltração e Ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO-PR. Irati-PR. 2014.

PARTHASARATHY, G.; KRISHNAGOPALAN - Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill. **Advances in Environmental Research.** Volume 5, Issue 1, pp. 61-79. February, 2001.

PARTHASARATHY, V. R.; CHISTIAN, M. - **Aracruz Nexen chemicals technology exchange and discussion.** Aracruz, 2005.

PIOTTO, Z. C. - **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Polpa celulósica - Estudo de Caso.** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

POHN, J. D. R.; GRABNER, M.; ZAUNER, P.; RADL, S. - Separation of cellulose fibres from pulp suspension by froth flotation fractionation. **Separation and Purification Technology**. Volume 169, pp. 304-313. September, 2016.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. - Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. **Science of the Total Environment**. Volume 333, Issues 1-3, pp. 37-58. October, 2004.

QUARTAROLI, Larissa. **Aplicação da flotação por ar dissolvido como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de Polpa celulósica e Celulose**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Irati, 2012.

RENCKEN, G. E.; AARTSEN, J. V. – Secondary Wastewater Treatment Plant for Mondi Business Paper, In: **Richards Bay**. 2017.

RINTALA, J.; VUORIRANTA, P. - Anaerobic-aerobic treatment of thermomechanical pulping effluents. **Tappi Jornal**. pp. 201-207. September, 1988.

RINTALA, J.; LEPISTO, S. - Anaerobic treatment of thermomechanical pulping whitewater at 35-70°C. **Water Reserch**. Volume 26, Issue 10, pp. 1297-305. October, 1992.

RINTALA, J.; PUHAKKA, J. - Anaerobic treatment in pulp and paper mill waste management: A review. **Bioresource Technology**. Volume 47, Issue 1, pp. 1-18. 1994.

SAHA, S.; CHANDAN, D. - Spinning basket membrane ultrafiltration of paper industry waste effluent: Experimental and theoretical aspects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Volume 5, Issue 5, pp. 4583-4593. October, 2017.

SAKURAI, K. S. I.; NEVES, L. C.; SOUZA, J. B. DE; VIDAL, C. M. DE S.; SOUZA, K. V. DE - Post-treatment of effluent from the pulp and paper industry using microfiltration and ultrafiltration membranes combined with the photo-fenton process. **Scientia Forestalis**. Volume 44, nº 112, pp. 937-945. Piracicaba/SP. December, 2016.

SANDLER, S. I. - **Using Aspen Plus® in Thermodynamics Instruction, A Step-by-Step Guide**. Department of Chemical and Biomolecular Engineering. University of Delaware. Newark, DE. 2015.

SANT'ANNA, G. L. Jr. – **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 418. 2010.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. - An overview of oil-water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**. Volume 144, pp. 671-680. February, 2016.

SAVANT, D. V.; ABDUL-RAHMAN, R.; RANADE, D. R. - Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. **Bioresource Technology**. Volume 97, Issue 9, pp. 1092-104. June, 2006.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. - **Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1ª edição da ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2001.

SIERRA-AIVAREZ, R.; KORTEKAAS, S.; VAN EEKERT, M.; HARBRECHT, J.; LETTINGA, G. - The continuous anaerobic treatment of pulping wastewaters. **Jornal of Fermentation and Bioengineering**. Volume 70, Issue 2, pp. 119-127. 1990.

SILVA, Maurício Costa Cabral da. **Clarificação do concentrado gerado no tratamento de água por ultrafiltração: estudo de caso na represa do Guarapiranga**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SINGH, P.; THAKUR, I. S. - Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor. **Bioresource Technology**. Volume 97, Issue 2, pp. 218-223. January, 2006.

SIXTA, H.; POTTHAST, A.; KROTSCHKEK, A. W. - Chemical pulping processes. In: H. Sixta (Ed.), **Handbook of Pulp**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 109-510. 2006.

SJOSTROM, E. - **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. Academic Press, Nova Yorque, EUA. 1981.

SONUNE, A.; GHATE, R. – Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**. Volume 167, pp. 55-63. August, 2004.

SPRINGER, A. M.; PIRES, E. C. - **Remoção eletrolítica de cor: sim, não ou talvez?** Anais do 26º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 1993.

SUN. X.; WANG, C.; LI, Y.; WANG, W.; WEI, J. - Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. **Dessalination**. Volume 355, pp. 68-74. January, 2015.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry - om: Official test method, wavelength of 266 nm. Determination of sodium, calcium, copper, iron and manganese in pulp and paper by atomic absorption spectroscopy. **TAPPI standard method T 266-om-02**.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry - om: Official test method, wavelength of 457 nm, using 45 degree illumination and perpendicular observation. **TAPPI standard method T 452-om-92.**

TARDELLI FILHO, J. – Controle e redução de perdas. 3ª edição São Paulo:Capítulo 10, p. 457-525. In: **Abastecimento de Água.** Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006

TEZEL, U.; GUVEN, E.; ERGUDER, T.; DEMIRER, G. – Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. **Waste Management.** Volume 21, Issue 8, pp. 717-724. 2001.

THOMPSON, G.; FORSTER, C. - Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. **Water Research.** Volume 37, Issue 11, pp. 2636-2644. June, 2003.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. - The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Biosource Technology.** Volume 77, Issue 3, pp. 275-286. May, 2001.

THORNTON, J.; STHURM, R.; KUNKEL, G. – **Water loss control manual,** 2nd ed. New York: Mc Graw-Hill. pp. 6332. 2008.

USTUN, G. E.; SOLMAZ, S. K. A.; ÇINER, F.; BASKAYA, H. S. – Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation-flocculation-desinfection for irrigation reuse. **Desalination.** Volume 277, Issue 1-3, pp. 207-212. August, 2011.

VAN GELUWE, S.; BRAEKEN, L.; VAN DER BRUGGEN, B. - Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review. **Water Research.** Volume 45, Issue 12, pp. 3551-3570. June, 2011.

VICENTINI, Liliana Pedrosa. **Componentes do balanço hídrico para avaliação de perdas em sistemas de abastecimento de água.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

VIDAL, G.; VIDELA, S.; DIEZ, M. C. - Molecular weight distribution of Pinus radiata kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. **Bioresource Technology.** Volume 77, Issue 2, pp. 183-190. April, 2001.

VIDAL, G.; DIEZ, M. C. - Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. **Journal of Environmental Management.** Volume 74, Issue 4, pp. 317-325. March, 2005.

VON SPERLING, M. - **Lodos Ativados. Princípios do tratamento biológico de Águas Residuárias,** 2ª Edição. Volume 4, 1997.

ZHANG, W. H.; KAUR, I.; ZHANG, W.; SHEN, J.; NI, Y. - Recovery of manool from evaporator condensate by induced air flotation in a kraft pulp mill based integrated biorefinery. **Separation and Purification Technology**. Volume 188, Issue 29, pp. 508-511. November, 2017.

ZHONG, C. M.; XU, Z. L.; FANG, X. H.; CHENG, L. - Treatment of acid mine drainage (AMD) by ultra-low-pressure reverse osmosis and nanofiltration. **Environmental Engineering Science**. Volume 24, pp. 1297-1306. November, 2007.

ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. - Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. Volume 172, Issue 1-3, pp. 153-161. October, 2000.

YU, Y.; HWANG, S. - Augmentation of secondary organics for enhanced pretreatment of thermomechanical pulping wastewater in biological acidogenesis. **Process Biochemistry**. Volume 38, Issue 10, pp. 1489-1495. May, 2003.

WANG, W.; HAN, H. - Recovery strategies for tackling the impact of phenolic compounds in a UASB reactor treating coal gasification wastewater. **Bioresource Technology**. Volume 103, Issue 1, pp. 95–100. January, 2012.

WANG, H.; PARK, M.; LIANG, H.; WU, S.; LOPEZ, I. J.; JI, W.; LI, G.; SNYDER, S. A. - Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation. **Water Research**. Volume 125, pp. 42-51. November, 2017.

APÊNDICE A

Resultados completos das simulações no Aspen Plus ®

Tabela 8 – Simulação com água de poço e efluente do branqueamento.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
	B1		B2	B2	B3	B3	B4	B5	B5	B6	B5	B7		
		B1	B1		B2		B3	B4		B5	B6	B6	B7	B7
	MISTURA	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	MISTURA
Sub corrente: MISTURA														
Fluxo Molar (kmol/hr)														
EDTACU	0	0	0	0	0,011	0	0,011	0,011	0	0,029	0,018	0,011	2,39E-03	8,29E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,027	0	0,027	0,027	0	0,072	0,045	0,027	5,93E-03	0,021
EDTAFE	0	0	0	0	0,053	0	0,053	0,053	0	0,144	0,091	0,053	0,012	0,041
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546	0	1,476	0,930	0,546	0,122	0,424
O-QUINON	18,7	16,3	2,5	0	2,5	0	2,5	2,5	0	6,6	4,2	2,5	0,5	1,9
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
EDTA	0	0	0	0,876	0,786	0	0,786	0,786	0	2,123	1,338	0,786	0,176	0,610
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,3	6,3	3,6	0	9,8	6,2	3,6	0,8	2,8
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,2	3,2	2,1	0	5,7	3,6	2,1	0,5	1,6
H2O	6894	5989	905	4	908	129	1037	1038	1441	6700	4221	2479	554	1925
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633	0	7,118	4,484	2,633	0,589	2,045

MN++	0,202	0,176	0,027	0	0	0	0	0	2,12E-03	5,74E-03	3,62E-03	2,12E-03	4,75E-04	1,65E-03
FE+++	0,406	0,353	0,053	0	0	0	0	0	9,15E-03	0,025	0,016	9,15E-03	2,05E-03	7,10E-03
CU++	0,081	0,071	0,011	0	0	0	0	0	8,08E-04	2,18E-03	1,38E-03	8,08E-04	1,81E-04	6,28E-04
P-HYD-02	16,2	14,1	2,1	0	2,1	0	2,1	2,1	0	5,8	3,6	2,1	0,5	1,7
ETHYL-01	197	197	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
Fluxo Total (kmol/hr)	7127	6218	909	5	914	139	1053	1055	1441	6747	4251	2497	558	1939
Fluxo Total (kg/hr)	1,58E+05	1,41E+05	16835	322	17157	2947	20104	20104	25962	1,25E+05	78437	46066	10296	35770
Fluxo Total (L/min)	2548	2269	279	2	282	48	330	337	435	2070	1300	763	171	593
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	80	25	34	25	25	25	25
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Líquida	0,97	0,97	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Sólida	0,03	0,03	2,17E-11	0	2,16E-11	0	1,88E-11	1,87E-11	0	2,93E-12	0	7,91E-12	7,91E-12	7,91E-12
Entalpia (cal/mol)	-66343,8	-66067,3	-68234,1	-4,31E+17	-1,92E+15	-73945,2	-1,67E+15	-1,66E+15	-68251,7	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14

Tabela 9 – Simulação com 50% de água de poço, 50% efluente tratado e efluente do branqueamento.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
	B1		B2	B2	B3	B3	B4	B5	B5	B6	B5	B7		
	B1	B1			B2		B3	B4		B5	B6	B6	B7	B7
	MISTURA	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	MISTURA
Sub corrente: MISTURA														
Fluxo Molar (kmol/hr)														
EDTACU	0	0	0	0	0,011	0	0,011	0,011	0	0,029	0,018	0,011	2,40E-03	8,35E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,027	0	0,027	0,027	0	0,072	0,045	0,027	5,95E-03	0,021
EDTAFE	0	0	0	0	0,055	0	0,055	0,055	0	0,150	0,094	0,055	0,012	0,043
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546	0	1,476	0,930	0,546	0,122	0,424
O-QUINON	18,7	16,3	2,5	0	2,5	0	2,5	2,5	0	6,6	4,2	2,5	0,5	1,9
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
EDTA	0	0	0	0,876	0,783	0	0,783	0,783	0	2,117	1,334	0,783	0,175	0,608
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,3	6,3	3,6	0	9,8	6,2	3,6	0,8	2,8
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,2	3,2	2,1	0	5,7	3,6	2,1	0,5	1,6
H2O	6894	5989	905	4	908	129	1037	1038	1441	6700	4221	2479	554	1925
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633	0	7,118	4,484	2,633	0,589	2,045
MN++	0,203	0,176	0,027	0	0	0	0	0	4,34E-03	0,01173	7,39E-03	4,34E-03	9,70E-04	3,37E-03
FE+++	0,422	0,367	0,055	0	0	0	0	0	0,058	0,156	0,098	0,058	0,013	0,045
CU++	0,082	0,071	0,011	0	0	0	0	0	2,43E-03	6,55E-03	4,13E-03	2,43E-03	5,42E-04	1,88E-03
P-HYD-02	16,2	14,1	2,1	0	2,1	0	2,1	2,1	0	5,8	3,6	2,1	0,5	1,7
ETHYL-01	197	197	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
Fluxo Total (kmol/hr)	7127	6218	909	5	914	139	1053	1055	1441	6748	4251	2497	558	1939

Fluxo Total (kg/hr)	1,58E+05	1,41E+05	16836	322	17158	2947	20105	20105	25965	1,25E+05	78444	46070	10297	35773
Fluxo Total (L/min)	2548	2269	279	2	282	48	330	337	435	2070	1300	764	171	593
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	80	25	34	25	25	25	25
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Líquida	0,97	0,97	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Sólida	0,03	0,03	2,17E-11	0	2,16E-11	0	1,88E-11	1,87E-11	0	2,93E-12	0	7,91E-12	7,91E-12	7,91E-12
Entalpia (cal/mol)	-66340,3	-66063,9	-68230,6	-4,31E+17	-1,91E+15	-73945,2	-1,66E+15	-1,66E+15	-68201,3	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14

Tabela 10 – Simulação com 25% de água de poço, 75% efluente tratado e efluente do branqueamento.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
	B1		B2	B2	B3	B3	B4	B5	B5	B6	B5	B7		
	B1	B1			B2		B3	B4		B5	B6	B6	B7	B7
	MISTURA	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	MISTURA
Sub corrente: MISTURA														
Fluxo Molar (kmol/hr)														
EDTACU	0	0	0	0	0,011	0	0,011	0,011	0	0,029	0,018	0,011	2,41E-03	8,38E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,027	0	0,027	0,027	0	0,072	0,045	0,027	5,96E-03	0,021
EDTAFE	0	0	0	0	0,056	0	0,056	0,056	0	0,153	0,096	0,056	0,013	0,044
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546	0	1,476	0,930	0,546	0,122	0,424
O-QUINON	18,7	16,3	2,5	0	2,5	0	2,5	2,5	0	6,6	4,2	2,5	0,5	1,9
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
EDTA	0	0	0	0,876	0,782	0	0,782	0,782	0	2,114	1,332	0,782	0,175	0,607
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,3	6,3	3,6	0	9,8	6,2	3,6	0,8	2,8
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,2	3,2	2,1	0	5,7	3,6	2,1	0,5	1,6
H2O	6894	5989	905	4	908	129	1037	1038	1441	6700	4221	2479	554	1925
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,233	0,810
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633	0	7,118	4,484	2,633	0,589	2,045
MN++	0,203	0,177	0,027	0	0	0	0	0	5,45E-03	0,015	9,28E-03	5,45E-03	1,22E-03	4,23E-03
FE+++	0,431	0,374	0,056	0	0	0	0	0	0,082	0,222	0,140	0,082	0,018	0,064
CU++	0,082	0,071	0,011	0	0	0	0	0	3,23E-03	8,73E-03	5,50E-03	3,23E-03	7,22E-04	2,51E-03
P-HYD-02	16,2	14,1	2,1	0	2,1	0	2,1	2,1	0	5,8	3,6	2,1	0,5	1,7
ETHYL-01	197	197	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
Fluxo Total (kmol/hr)	7127	6218	909	5	914	139	1053	1055	1441	6748	4251	2497	558	1939

Fluxo Total (kg/hr)	1,58E+05	1,41E+05	16836	322	17158	2947	20105	20105	25967	1,25E+05	78447	46072	10297	35775
Fluxo Total (L/min)	2548	2268	280	2	282	48	330	337	435	2070	1300	764	171	593
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	80	25	34	25	25	25	25
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Líquida	0,97	0,97	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Sólida	0,03	0,03	2,17E-11	0	2,16E-11	0	1,88E-11	1,87E-11	0	2,93E-12	0	7,91E-12	7,91E-12	7,91E-12
Entalpia (cal/mol)	-66338,6	-66062,2	-68228,8	-4,31E+17	-1,91E+15	-73945,2	-1,66E+15	-1,65E+15	-68176,2	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14

Tabela 11 – Simulação com efluente tratado e efluente do branqueamento.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
	B1		B2	B2	B3	B3	B4	B5	B5	B6	B5	B7		
	B1	B1			B2		B3	B4		B5	B6	B6	B7	B7
	MISTURA	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	LÍQUIDO	MISTURA	MISTURA	MISTURA
Sub corrente: MISTURA														
Fluxo Molar (kmol/hr)														
EDTACU	0	0	0	0	0,011	0	0,011	0,011	0	0,030	0,019	0,011	2,46E-03	8,63E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,027	0	0,027	0,027	0	0,074	0,047	0,027	6,06E-03	0,021
EDTAFE	0	0	0	0	0,059	0	0,059	0,059	0	0,159	0,100	0,059	0,013	0,046
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546	0	1,476	0,930	0,546	0,121	0,425
O-QUINON	18,7	16,2	2,5	0	2,5	0	2,5	2,5	0	6,8	4,3	2,5	0,6	2,0
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,231	0,812
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,231	0,812
EDTA	0	0	0	0,876	0,779	0	0,779	0,779	0	2,104	1,326	0,779	0,172	0,606
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,3	6,3	3,6	0	9,8	6,2	3,6	0,8	2,8
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,2	3,2	2,1	0	5,7	3,6	2,1	0,5	1,6
H2O	6894	5967	927	4	931	129	1060	1060	1441	6761	4259	2502	554	1947
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,044	0	2,821	1,777	1,044	0,231	0,812
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633	0	7,118	4,484	2,633	0,583	2,050
MN++	0,204	0,176	0,027	0	0	0	0	0	6,56E-03	0,01773	0,01117	6,56E-03	1,45E-03	5,11E-03
FE+++	0,439	0,380	0,059	0	0	0	0	0	0,107	0,288	0,181	0,107	0,024	0,083
CU++	0,082	0,071	0,011	0	0	0	0	0	4,28E-03	0,012	7,29E-03	4,28E-03	9,48E-04	3,33E-03
P-HYD-02	16,2	14,0	2,2	0	2,2	0	2,2	2,2	0	5,9	3,7	2,2	0,5	1,7
ETHYL-01	197	197	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,37E-09	1,54E-08
Fluxo Total (kmol/hr)	7127	6195	932	5	936	139	1075	1078	1441	6809	4290	2519	558	1961

Fluxo Total (kg/hr)	1,58E+05	1,41E+05	17254	322	17576	2947	20523	20523	25968	1,26E+05	79161	46491	10297,56	36193,64
Fluxo Total (L/min)	2548	2262	286	2	289	48	337	345	435	2089	1312	770	171	600
Temperatura (°C)	25	25	25	25	25	25	25	80	25	34	25	25	25	25
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Líquida	0,97	0,97	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Fração Sólida	0,03	0,03	2,12E-11	0	2,11E-11	0	1,84E-11	1,83E-11	0	2,90E-12	0	7,84E-12	7,84E-12	7,84E-12
Entalpia (cal/mol)	-66336,9	-66052,6	-68227	-4,31E+17	-1,86E+15	-73945,2	-1,62E+15	-1,61E+15	-68150,9	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14

APÊNDICE B

Caracterização dos concentrados da NF

Tabela 12 – Características físico-químicas do concentrado da NF de efluentes de indústria de celulose TMP.

Parâmetros	Unidades	Concentrado NF
DQOs	mg.L ⁻¹	365
DBO ₅	mg.L ⁻¹	37
SST	mg.L ⁻¹	133
SDT	mg.L ⁻¹	3033
C.E.	mS.cm ⁻¹	5,3
Cor Real	uC	1179
Turbidez	UNT	9,6
pH	-	8,6
Fe ²⁺	mg.L ⁻¹	4,79
Cu ²⁺	mg.L ⁻¹	0,16
Ca ²⁺	mg.L ⁻¹	14,7
Mn ²⁺	mg.L ⁻¹	0,29
Na ⁺	mg.L ⁻¹	643
K ⁺	mg.L ⁻¹	88
Cloretos	mg.L ⁻¹	29
Mg ²⁺	mg.L ⁻¹	26