

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
***CAMPUS LONDRINA***  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARCELLA MAXIMIANO VIANA SILVA**

**APLICAÇÃO DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA PARA REÚSO DE  
EFLUENTE TERCIÁRIO COMO PRÉ-TRATAMENTO NA PRODUÇÃO DE ÁGUA  
DESMINERALIZADA EM INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

**LONDRINA**  
**2022**

**MARCELLA MAXIMIANO VIANA SILVA**

**APLICAÇÃO DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA PARA REÚSO DE  
EFLUENTE TERCIÁRIO COMO PRÉ-TRATAMENTO NA PRODUÇÃO DE ÁGUA  
DESMINERALIZADA EM INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

**APPLICATION OF ULTRAFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS FOR THE  
REUSE OF TERTIARY EFFLUENT AS PRETREATMENT IN THE PRODUCTION  
OF DEMINERALIZED WATER IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado  
Coorientadora: Profa. Dra. Pricila Marin

**LONDRINA**

**2022**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**MARCELLA MAXIMIANO VIANA SILVA**

**APLICAÇÃO DE ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA PARA REÚSO DE  
EFLUENTE TERCIÁRIO COMO PRÉ-TRATAMENTO NA PRODUÇÃO DE ÁGUA  
DESMINERALIZADA EM INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 07 de dezembro de 2022

---

Guilherme Duenhas Machado  
Doutor em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Londrina*

---

Pricila Marin  
Doutora em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Londrina*

---

Patrícia Hissae Yassue Cordeiro  
Doutora em Engenharia Química  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus Londrina*

---

Andrea Antonini Bertolazzo  
Klabin Unidade Puma

**LONDRINA**

**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Esforcei-me muito para chegar onde estou, para finalizar este trabalho e esta importante etapa de minha vida. Aprendi ao longo desta trajetória, que a verdadeira felicidade não anda só. Por isso, inicio meus agradecimentos à Deus, que me permitiu realizar e viver o sonho de ser engenheira, me fortalecendo para superar todas as dificuldades com muita fé e amor.

Gostaria de deixar registrado, o meu reconhecimento à minha família, à minha mãe Márcia Regina Maximiano Silva, ao meu pai, Márcio Jorge Viana Silva e ao meu irmão, Guilherme Antônio Maximiano Viana Silva, que sempre estiveram ao meu lado, desde a escolha do curso até os dias ausentes para dedicar-me a este projeto. Acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Agradeço ao meu namorado, Leonardo Piojetti Brito dos Santos, por inúmeras vezes, em meio ao meu desespero, me incentivar, mostrar minhas qualidades, minha capacidade e seu orgulho por mim. No simples, graças a ele, me mantive forte e determinada, mesmo nos dias mais difíceis. E aos meus amigos, por estarem presentes durante todos esses anos de estudo, vivendo e marcando intensamente minha história. A vocês, meu muito obrigada, os quero para vida!

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado e Prof. Dra. Pricila Marin, pela sabedoria e paciência com que me guiaram durante a escrita deste trabalho. Além, deixo minha gratidão a todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica.

Agradeço também, a oportunidade que me foi concebida para estagiar em uma indústria multinacional de papel e celulose, onde pude adquirir conhecimentos valiosos, pessoais e profissionais. Em especial, à minha tutora, Andréa Antonini Bertolazzo, que contribuiu com a minha transição de estudante para Engenheira Química.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização deste projeto, obrigada!

## RESUMO

Na indústria de papel e celulose há uma preocupação constante sobre o crescente consumo de água industrial, tendo em vista as frequentes crises hídricas no estado do Paraná e o volume de captação necessário para o processo produtivo. Visando implementar a economia circular de redução do consumo de água na indústria, o presente trabalho analisou todas as áreas que utilizam o fluido para operação e propôs a reutilização do efluente terciário como corrente de entrada na estação de tratamento de água desmineralizada (ETAC). Para tanto, realizou-se uma análise de caracterização do efluente terciário a fim de selecionar o tratamento adequado para reutilização. Efetuou-se teste preliminar de adsorção, comprovando sua eficácia na remoção de cor e turbidez. Buscando metodologias que removessem cor, turbidez, condutividade, DQO e SST, propôs-se um sistema de ultrafiltração (UF) integrado com osmose reversa (RO). Simulações computacionais representativas do processo integrado de separação por membranas, realizadas no software *SuperPro Designer*®, mostraram que a metodologia aplicada é consistente e eficaz. Foram recuperados 88,56% de água, com o objetivo reaproveita-la como corrente de alimentação da estação de água desmineralizada. O relatório econômico dos equipamentos gerado pelo simulador, em comparativo com os ganhos da planta, estipula retorno financeiro aproximado em 32 dias. Pode-se concluir que, com a implementação do sistema de membranas, será possível reduzir o consumo de água o que resultaria, em aumento produtivo e econômico, tornando a indústria de papel e celulose mais circular e sustentável.

Palavras-chave: Papel e celulose; Reúso; Efluente; Ultrafiltração; Osmose Reversa.

## ABSTRACT

In the pulp and paper industry there is a constant concern about the growing consumption of industrial water, in view of the frequent water crises in the state of Paraná and the volume of withdrawal necessary for the production process. Aiming to implement the circular economy of water consumption reduction in the industry, this work analyzed all areas that use the fluid for operation and proposed the reuse of the tertiary effluent as an input stream in the demineralized water treatment plant (ETAC). To this end, a characterization analysis of the tertiary effluent was performed in order to select the appropriate treatment for reuse. A preliminary adsorption test was performed, proving its effectiveness in removing color and turbidity. In search of methodologies to remove color, turbidity, conductivity, COD and TSS, an ultrafiltration (UF) system integrated with reverse osmosis (RO) was proposed. Computational simulations representing the integrated membrane separation process, performed in SuperPro Designer® software, showed that the applied methodology is consistent and effective. A total of 88.56% of water was recovered, with the objective of reusing it as feed stream for the demineralized water station. The economic report of the equipment generated by the simulator, in comparison with the gains of the plant, stipulates an approximate financial return in 32 days. It can be concluded that, with the implementation of the membrane system, it will be possible to reduce water consumption, which would result in a productive and economic increase, making the pulp and paper industry more circular and sustainable.

Keywords: Pulp and Paper; Reuse; Wastewater; Ultrafiltration; Reverse Osmosis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma de produção de papel e celulose.....	15
Figura 2 - Diagrama das correntes de entrada e saída de água da ETA.....	16
Figura 3 - Estrutura representativa do sistema Densadeg®.....	17
Figura 4 - Fluxograma da ETE.....	22
Figura 5 - Vista superior dos filtros da ETAC 1 .....	26
Figura 6 - Filtros pressurizados da ETAC 2 .....	27
Figura 7 - Ilustração da troca iônica em resinas catiônicas e aniônicas.....	28
Figura 8 - Colunas de troca catiônica (à esquerda) e aniônica (à direita) .....	29
Figura 9 - Coluna de troca iônica com leito misto.....	30
Figura 10 - Esquema geral de um processo de separação por membrana .....	36
Figura 11 - Características dos processos de separação por membranas .....	37
Figura 12 - Separação com membranas por filtração tangencial .....	39
Figura 13 - Separação com membranas por filtração tangencial .....	39
Figura 14 - Módulos de membranas nas configurações de (a) placa, (b) espiral, (c) tubular e (d) fibra oca .....	41
Figura 15 - Ultrafiltração com fibra oca na configuração 'de dentro pra fora' ...	43
Figura 16 - Ultrafiltração com fibra oca na configuração 'de fora para dentro' .	43
Figura 17 - Fluxos e pressões envolvidos na osmose e osmose reversa.....	46
Figura 18 - Caixas de dados calculados retirados do PI Datalink® .....	58
Figura 19 - Água consumida e produzida diariamente na ETAC 1.....	58
Figura 20 - Adsorção por agitação mecânica .....	62
Figura 21 - Comparativo da coloração do efluente antes e após a adsorção ....	62
Figura 22 - Fluxograma do sistema de integração por membranas .....	64
Figura 23 – Simulação computacional do processo de ultrafiltração (SuperPro Designer®) .....	69
Figura 24 – Simulação computacional do processo de osmose reversa (SuperPro Designer®) .....	71
Figura 25 - PSM <i>versus</i> parâmetros solicitados pela ETAC 1 .....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Operações unitárias para tratamento de efluentes <i>versus</i> residuais removidos .....	33
Quadro 2 - Características das membranas orgânicas e inorgânicas.....	40
Quadro 3 - Sugestões para redução do consumo de água em cada setor da fábrica.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade da água industrial.....	19
Tabela 2 - Níveis de tratamento de efluente e características de remoção .....	22
Tabela 3 - Limite de concentração para compostos inorgânicos no descarte de efluentes.....	25
Tabela 4 - Ordem de seletividade dos íons, sólidos dissolvidos totais (SDT) ...	29
Tabela 5 - Parâmetros finais de qualidade da água ETAC 1 .....	31
Tabela 6 - Configurações dos módulos de Separação por Membrana.....	42
Tabela 7 - Desempenho da ultrafiltração.....	45
Tabela 8 - Estudos para reúso de efluentes de papel e celulose por UF .....	45
Tabela 9 - Rejeição da membrana de poliamida .....	47
Tabela 10 – Estudos de RO como pós-tratamento de efluente .....	48
Tabela 11 - Análise do efluente terciário (ETE 1).....	60
Tabela 12 – Comparativo das amostras bruta e após a adsorção .....	63
Tabela 13 - Composição dos componentes da corrente S-101.....	68
Tabela 14 – Taxa de fluxo das correntes de permeado (S-103) e rejeito da UF (S-104).....	70
Tabela 15 – Taxa de fluxos de permeado (S-107) e rejeito (S-108) da RO.....	71
Tabela 16 – Composição e concentração final do permeado.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAF	Flotação por ar dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAC	Estação de Tratamento de Água para Caldeira
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
ICP	Espectro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
PES	Polietersulfona
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PSM	Processos de Separação por Membranas
PVDF	Polifluoreto de Vinilideno
RO	Osmose Reversa
SDI	Índice de Densidade de Sedimentos
SDT	Total de Sólidos Dissolvidos
SST	Sólidos Suspensos Totais
TTC	Tratamento Terciário Complementar
UF	Ultrafiltração

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{m}$	Vazão mássica [ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$Fe$	Ferro
$Ca$	Cálcio
$Na$	Sódio
$K$	Potássio
$Mg$	Magnésio
$Mn$	Manganês
$Cu$	Cobre
$Al$	Alumínio
$Ba$	Bário
$Sr$	Estrôncio
$Zn$	Zinco
$SiO_2$	Dióxido de silício
$CU$	Coefficiente de uniformidade [adimensional]
$J$	Fluxo de massa por difusão [ $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$D$	Difusividade [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$C$	Concentração [ $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$P'_m$	Permeabilidade volumétrica [ $\text{m}^3\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ]
$\varepsilon$	Porosidade da membrana [adimensional]
$r$	Raio dos poros [m]
$\mu$	Viscosidade da solução [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\tau$	Tortuosidade [adimensional]
$n$	Número de poros da membrana [adimensional]
$A$	Área da membrana [ $\text{m}^2$ ]
$e_m$	Espessura da membrana [m]
$C_{iR}$	Concentração do soluto retido [ $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$C_{iF}$	Concentração do soluto na corrente de alimentação [ $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$CF$	Fator de concentração [adimensional]
$R_i$	Coefficiente de rejeição [adimensional]
$Q_R$	Fluxo volumétrico do rejeito na purga [ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]
$Q_F$	Fluxo volumétrico da alimentação [ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]

$f_i$

Rendimento de concentração [adimensional]

$N$

Número de unidades idênticas do módulo [adimensional]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1 Objetivos gerais</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1 Processo de produção de papel e celulose</b> .....	<b>14</b>
3.2.1 Estação de tratamento de água .....	15
3.2.2 Estação de tratamento de efluente.....	19
<u>3.2.2.1 Descarte e caracterização do efluente industrial</u> .....	<u>23</u>
3.2.3 Estação de tratamento de água desmineralizada .....	25
<b>3.3 Tecnologias para reúso de efluentes industriais</b> .....	<b>32</b>
3.3.1 Filtração.....	34
3.3.2 Adsorção .....	35
3.3.3 Separação por membranas .....	36
<u>3.3.3.1 Ultrafiltração</u> .....	<u>42</u>
<u>3.3.3.2 Osmose reversa</u> .....	<u>45</u>
<u>3.3.3.3 Sistema integrado de membranas</u> .....	<u>48</u>
<u>3.3.3.4 Modelagem de processos de separação por membranas</u> .....	<u>49</u>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>52</b>
<b>4.1 Análise do consumo de água nos diferentes setores da empresa</b> .....	<b>52</b>
<b>4.2 Análise do consumo, produção de água e efeito econômico na ETAC</b> ....	<b>52</b>
<b>4.3 Análise dos parâmetros físicos e químicos do efluente terciário</b> .....	<b>52</b>
<b>4.4 Teste preliminar de adsorção</b> .....	<b>53</b>
<b>4.5 Avaliação de sistema integrado de membranas para reúso do efluente</b> ..	<b>54</b>
<b>4.6 Simulação computacional para os módulos de membranas</b> .....	<b>54</b>
<b>5 ANÁLISE DE DADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>55</b>
<b>5.1 Análise do consumo de água nos diferentes setores da empresa</b> .....	<b>55</b>
<b>5.2 Análise do consumo, produção de água e e efeito econômico na ETAC</b> .	<b>57</b>
<b>5.3 Análise dos parâmetros físicos e químicos do efluente terciário</b> .....	<b>59</b>
<b>5.4 Teste preliminar de adsorção</b> .....	<b>61</b>
<b>5.5 Avaliação de sistema integrado de membranas para reúso do efluente</b> ..	<b>64</b>
<b>5.6 Simulação computacional para os módulos de membranas</b> .....	<b>67</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>74</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O conceito de ciclo hidrológico cria a ilusão de que a água é um recurso infinito por retornar, após seu uso e tratamento, para a fonte matriz de captação. Todavia, tal afirmação é inverídica. Trata-se de um recurso natural renovável, ou seja, finito, o qual apresenta-se escasso em algumas regiões. Diante disso, a preocupação social e ambiental cresceu abundantemente a fim de preservar e reutilizar este bem tão essencial à vida (RESENDE, 2019).

Ao longo da história brasileira, a importância da água foi reconhecida pelas legislações e, em 8 de janeiro de 1997, foi proposta a Lei nº9.433, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), enumerando entre os instrumentos de gestão dos recursos hídricos, a outorga. Trata-se de uma autorização emitida pelo órgão ambiental de cada estado, que fornece o direito de captação de água. Esta licença depende de análises técnicas realizadas pelos gestores, tais como qualidade e quantidade, atentando-se as diversidades sociais, econômicas e geográficas de cada região do país (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2019). Por esse motivo, o recurso hídrico adquiriu com os anos, o status de mercadoria para a sociedade industrial.

Segundo a Confederação Nacional da Indústria, a cada segundo, no Brasil, são retirados 2,3 milhões de litros de água dos rios para uso industrial. Caso os padrões de consumo sejam mantidos, em 30 anos, a demanda pelo recurso hídrico deverá crescer, aproximadamente, 400%. Indústrias fabricantes de papel por exemplo, que possuem a etapa de branqueamento da celulose, necessitam de uma elevada vazão de água (OPERSAN, 2020). Em decorrência disto, como todas as empresas possuem a licença da outorga para operação, necessitam reduzir o consumo de água nos processos fabris para que, em caso de acréscimo produtivo, se mantenham dentro do limite pré-acordado. Ademais, a redução do nível de chuvas juntamente com o elevado consumo de água, fez com que estados, como o Paraná, decretassem situação de emergência devido à crise hídrica (ENGIE, 2022).

Como citado anteriormente, as fábricas de papel e celulose consomem grande volume de água que, após tratamento, são devolvidos aos corpos receptores (CINQUE *et al.*, 1996). Portanto, controlar os parâmetros dos efluentes amenizando a concentração dos contaminantes e enquadrando-os nos níveis permitidos pelo

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) disposto na Resolução nº430/2011, além de essencial, reflete em menores impactos ambientais e contribui nas futuras captações.

A execução de mapeamentos minuciosos no chão de fábrica, observando-se a proposta de redução do consumo de água, tem como finalidade conhecer as particularidades de cada seção do processo e seus reais consumidores. As soluções para as adversidades encontradas são subdivididas em duas principais categorias: curto e longo prazo. Algumas implementações, tais como estancar vazamentos, inibir usos inadequados e diminuir dias e horas nas lavagens do piso fabril, referem-se aos aperfeiçoamentos em curto prazo. Já as aplicações mais longas, requerem estudos mais profundos, visando hipóteses que beneficiem o reaproveitamento, redistribuição de água entre as áreas e, por consequência, retorno financeiro expressivo.

Diante disto, o presente trabalho visa contribuir com o tema pelo estudo da redução do consumo de água na indústria de papel e celulose através da reutilização do efluente terciário, tornando-a mais sustentável dentro dos padrões outorgados, possibilitando o aumento produtivo de celulose.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivos gerais**

Diante da tendência global de consumo consciente e escassez de água e considerando a possibilidade de futuras ampliações na planta de uma indústria de papel e celulose do norte do Paraná, este trabalho propõe a redução do consumo de água dentro do processo industrial, a fim de não ultrapassar o limite da outorga de vazão máxima de 8.400 m<sup>3</sup>/h, captados do Rio Tibagi.

### **2.2 Objetivos específicos**

Com este propósito principal e, após avaliar todas as áreas envolvidas no processo que utilizam o recurso hídrico para operação, verificou-se uma oportunidade de implementação da proposta na planta de Estação de Tratamento de Águas para Caldeiras (ETAC). A proposta refere-se à substituição total da vazão de alimentação de água industrial da ETAC pelo efluente terciário da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Para factibilidade da hipótese, avaliou-se os parâmetros de qualidade da água de entrada e saída da ETAC, além das propriedades do efluente terciário (emissário).

Para a obtenção do propósito, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Levantar as características do efluente terciário da ETE 1 e ETE 2, diferenciar as estações pela etapa terciária de tratamento e definir melhor compatibilidade com a ação proposta;
- Conhecer os padrões de qualidade da água de entrada e saída da ETAC a fim de equalizar o pós-tratamento do efluente terciário com os parâmetros solicitados pelos fornecedores;
- Propor e analisar tecnologias e tratamentos capazes de remover impurezas do efluente para sua reutilização;
- Dimensionar e estimar os cálculos econômicos gerados com a aplicação do sistema de reúso.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

O tratamento adequado da água pode reduzir a demanda por recursos naturais, proporcionar melhorias na eficiência do sistema e melhorar o desempenho financeiro de uma empresa, proporcionando muitos benefícios ambientais. Para tanto, faz-se necessário o conhecimento de conceitos dos possíveis métodos de reutilização do efluente como água de alimentação na entrada da ETAC, detalhando as estações de tratamento dispostas em indústrias de papel e celulose, a fim de compreender a hipótese de melhoria elencada neste trabalho.

#### 3.1 Processo de produção de papel e celulose

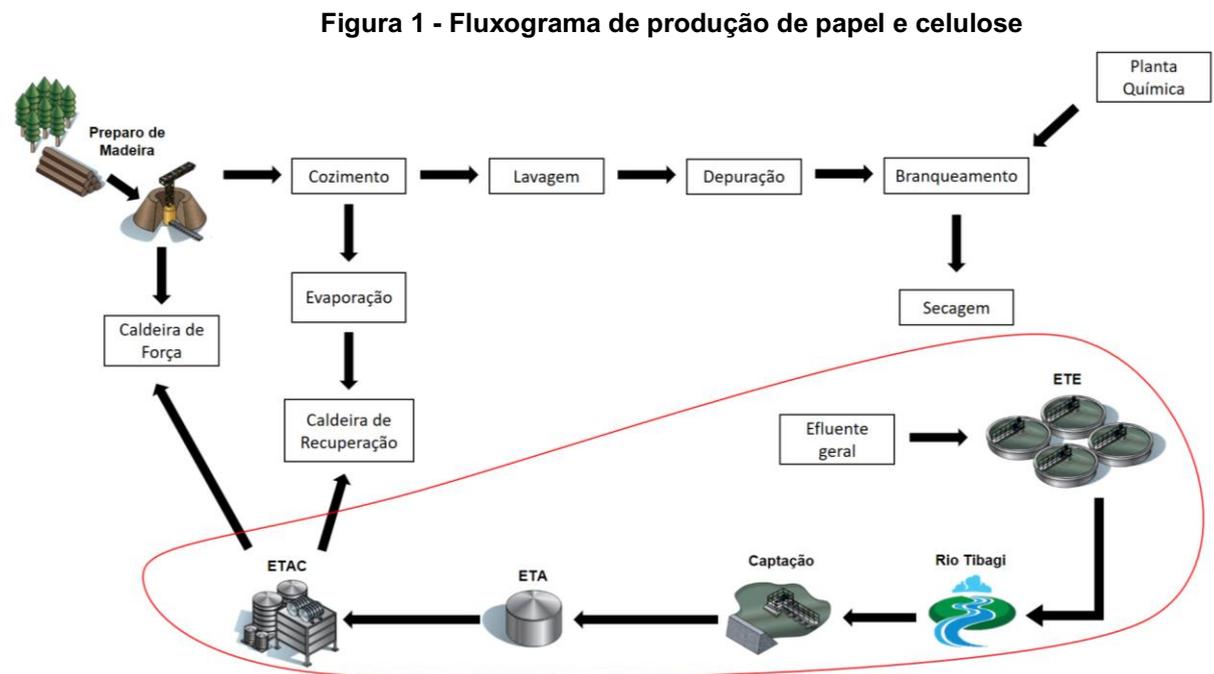
Considerando uma indústria de papel e celulose a base de eucalipto e/ou pinus, inicia-se o processo produtivo com o plantio e colheita da principal matéria-prima. Em seguida são transportadas até o pátio de preparo de madeira, onde as toras passam por descascadores e picadores, que as cortam em tamanhos predeterminados, conhecidos industrialmente como cavacos. Faz-se, então, a separação da fração inutilizável dos troncos, tais como cascas, folhas e galhos, que são queimados na caldeira de força e transformados em energia elétrica para alimentar a própria indústria. Os cavacos seguem para linha de fibras, onde são cozidos em digestores – reatores contínuos –, com água e agente químicos. Os químicos são compostos pela mistura de soda e sulfeto de sódio, conhecido na indústria como licor branco, gerado pela transformação de sódio em soda na caustificação (BAJPAI, 2018).

Após o cozimento dos cavacos, separa-se as fibras soltas (polpa) do líquido composto por lignina, celulose e hemicelulose. Este sumo, conhecido como licor preto, é retirado do digestor e encaminhado para a evaporação. As polpas, por sua vez, são lavadas em filtros lavadores para prosseguirem no processo de deslignificação (remoção da lignina), na etapa do branqueamento. O objetivo é aumentar a alvura por dissolução dos componentes responsáveis pela coloração da polpa, principalmente a lignina, com a adição de peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro (ROURE, 2018).

Por fim, a polpa de celulose com a coloração correta, porém com alto teor de umidade, é encaminhada para estágio processual de secagem, que é responsável por remover a umidade da celulose em até 90%, para produzir fardos ou bobinas conforme apresentação de cada produto (BAJPAI, 2018).

Existem, ainda, outras etapas inerentes ao processo produtivo, tais como evaporação, planta química, caldeira de recuperação, estação de tratamento de água, água desmineralizada e efluentes.

Tendo em vista que, no presente trabalho, analisou-se as estações de tratamento, as quais estão descritas em sequência, não se faz necessária uma abordagem aprofundada das outras etapas do processo. A Figura 1 retrata o fluxograma da produção de papel e celulose, com destaque, pelo círculo em vermelho, para a área de interesse deste trabalho.



Fonte: Autor, 2022.

## 3.2 Tratamento de água e efluente da indústria de papel e celulose

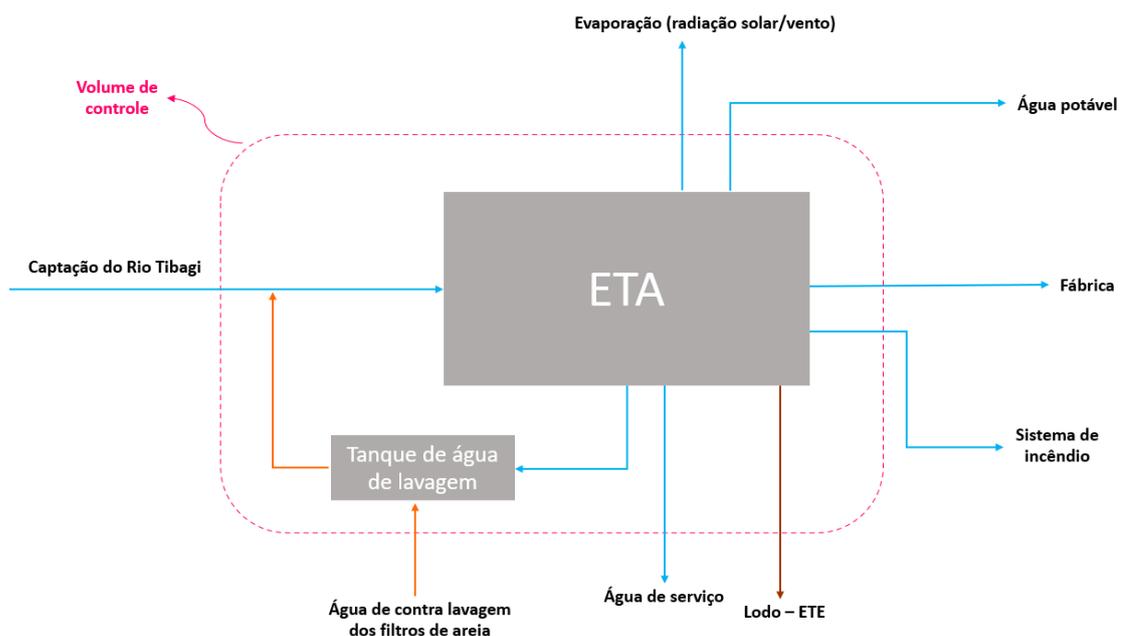
### 3.2.1 Estação de tratamento de água

A estação de tratamento de água (ETA) é responsável por elevar o padrão de qualidade da água bruta, tornando-a própria ao consumo humano (água potável) ou ao uso industrial (SECKLER, 2017). A captação do fluido, normalmente, é realizada em mananciais, como rios, lagos ou fontes subterrâneas de água doce (BK AMBIENTAL, 2020). Na indústria de papel e celulose a qual se refere este trabalho, localizada no norte do Paraná, a captação de água bruta é realizada no Rio Tibagi, que possui bacia hidrográfica com área total aproximada de 25.000 km<sup>2</sup>, ocupando 13% do estado paranaense (COPATI, 2019).

A fábrica, que dispõe de sua própria ETA, tem capacidade de tratar, aproximadamente, 8.900 m<sup>3</sup>/h de água bruta para redistribuição interna, situando-se a 160 m acima do nível do rio, distanciando-se em 4 km da entrada da ETA e com outorga máxima de 8.400 m<sup>3</sup>/h (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

A água de redistribuição tratada na ETA é classificada em: água industrial, utilizada em todos os processos da fábrica, água potável, para banheiros e refeitório, e água de serviço, para diluição de químicos. Além destas destinações, parte da água captada é mantida, por segurança, em um nível fixo para sistema de incêndio e outra parte é perdida devido à radiação solar e ventos, uma vez que os reservatórios são tanques abertos. Outro ponto que necessita de parte desta água é na lavagem dos filtros de areia que são parte do tratamento de água na ETA. Estes, por acumularem lodo, necessitam das suas propriedades granulométricas iniciais para eficaz filtração do fluido e, portanto, os mesmos devem ser lavados com determinada frequência. A água resultante desta lavagem, nomeada de contra lavagem, retorna para entrada da ETA para que possa ser tratada e reutilizada. Por fim, o lodo advindo da água bruta será decantado com adição de sulfato de alumínio e polímero não-iônico para que ocorra a aglomeração das matérias orgânicas e inorgânicas, encaminhando-os para o tratamento na ETE. A Figura 1, demonstra um diagrama resumido das correntes de entrada e de saída de água da ETA.

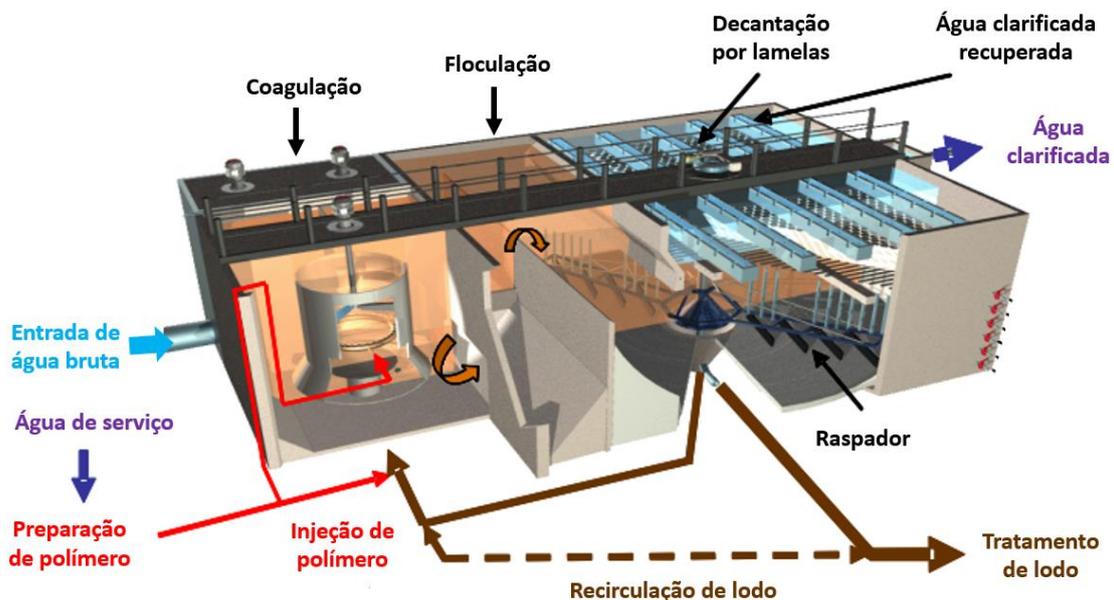
**Figura 2 - Diagrama das correntes de entrada e saída de água da ETA**



Fonte: Autor, 2022.

Para o tratamento, o procedimento é iniciado após a captação do Rio Tibagi, com a passagem da água por um sistema de gradeamento, responsável pela remoção de partículas sólidas grosseiras, como galhos, pedras, folhas e qualquer material que possa ser retido pelo equipamento. Em seguida, o fluido é bombeado para o início da ETA, onde a água bruta passa por uma Calha Parshall, dispositivo que funciona como medidor de vazão e misturador para mudanças bruscas de velocidade, onde recebe dosagem de compostos químicos (dióxido de cloro, soda cáustica e sulfato de alumínio), a depender da qualidade do recurso hídrico. Após, o fluido passa pelo clarificador *Densadeg*® - nomenclatura instituída pelo fornecedor –, que consiste em um equipamento de tratamento físico-químico composto por tanque de coagulação, câmara de floculação e decantação com lamelas, com a finalidade de remover sólidos suspensos na corrente de água bruta. Posteriormente, segue por gravidade para os filtros de areia *Aquazur*® e para o tanque de água filtrada. Para a produção de água potável, o fluido atravessa os filtros de carvão ativado onde é dosado hipoclorito de sódio para controle do residual de cloro (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014). A Figura 2 representa a estrutura do *Densadeg*® até a clarificação da água.

Figura 3 - Estrutura representativa do sistema *Densadeg*®



Fonte: Adaptado de Suez Environnement, 2014.

Na etapa de coagulação, adiciona-se sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , agente coagulante, para desestabilizar as partículas dissolvidas e em suspensão coloidal, criando condições favoráveis para sua subsequente remoção. Isto ocorre devido a alcalinidade da água que, após entrar em contato com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , forma hidróxido de alumínio, sendo eliminado do sistema junto com o lodo (HOWE *et al.* 2016).

Por conseguinte, os pequenos grânulos formados durante a etapa de coagulação são agitados por uma hélice hiperbólica com chicanas cilíndricas que, vagarosamente, para evitar quebras, são homogeneizados e agrupados em flocos maiores, facilitando a sedimentação. Além de auxiliar na equalização da mistura, a agitação do misturador reduz as zonas mortas do reator, aumentando a eficiência de operação. As concentrações de materiais suspensos são mantidas em ótimo nível operacional devido a recirculação de lodo, a qual é proporcional ao fluxo instantâneo de água bruta no *Densadeg*® (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

O controle de pH é feito no tanque de pós coagulação, onde dosa-se soda cáustica para aumentar a alcalinidade da água, com o propósito de idealizar o pH do fluido para facilitar a remoção dos sólidos suspensos (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

Após a câmara de floculação, o fluido floculado entra no sistema de decantação lamelar. À medida que as lamelas aumentam a superfície de contato com o fluido, provocam redução acentuada na energia de agitação das moléculas do lodo, causando, com auxílio da diferença de densidade e força gravitacional, eficiente sedimentação. Posteriormente, a água clarificada é coletada do tanque de decantação e segue para fase de remoção das partículas finas ainda presentes no fluido. Por fim, é redistribuída para a planta.

Para controle da qualidade da água redistribuída para a planta, uma amostra é regularmente coletada e analisada em laboratório, certificando-se de que os parâmetros físicos e químicos estejam adequados para esta finalidade. A Tabela 1 representa os parâmetros ideais da água industrial após tratamento na ETA.

**Tabela 1 - Parâmetros de qualidade da água industrial**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
pH	-	6 - 8
Cor Aparente	mg PtCo/L	< 5
Fe <sup>+2</sup>	mg/L	< 0,1
Ca <sup>+2</sup>	mg/L	2,7
Na <sup>+</sup>	mg/L	15,8
K <sup>+</sup>	mg/L	5,5
Mg <sup>+2</sup>	mg/L	2,5
Mn <sup>+2</sup>	mg/L	< 0,10
Cloro Residual	mg/L	0,2 – 0,5
Cloretos	mg/L	10,2
Sulfatos	mg/L	29,8
Nitratos	mg/L	1,0
Cu <sup>+2</sup>	mg/L	0,02 – 0,05
Al <sup>+3</sup>	mg/L	< 0,1
Ba <sup>+</sup>	mg/L	< 0,5
Sr	mg/L	< 1,0
Zn	mg/L	< 2,0
SiO <sub>2</sub>	mg/L	< 12,0
Material Orgânico	mg KMnO <sub>4</sub> /L	< 3,5
Dureza Total	mg/L	20 – 25 <sup>(1)</sup>
Temperatura Média	°C	22
Alcalinidade Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	< 20,0
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg/L	< 1,0
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	mg/L	110 – 130
Turbidez	NTU	< 1,0
Condutividade	µS/cm	5,0 – 60,0
Índice de Densidade de Sedimentos (SDI)	-	< 15,0

<sup>(1)</sup> Referente aos valores iônicos do Ca e Mg.

**Fonte:** Adaptado de Suez Environnement, 2014.

### 3.2.2 Estação de tratamento de efluente

A Estação de Tratamento de Efluente (ETE) possui impacto direto no desempenho ambiental e na sustentabilidade. Portanto, tratar os efluentes industriais advindos dos processos de produção, especificamente da indústria de papel e celulose, além do esgoto sanitário inerente aos banheiros, copas e refeitório, tornou-

se indispensável para adequação dos mesmos às condições e padrões de qualidades estabelecidos pela resolução CONAMA nº430/11 de descarte.

A indústria analisada possui duas estações de tratamento de efluente, ETE 1 e ETE 2, tendo em vista a distribuição da planta. Em ambas, o processo inicia-se com a passagem da água residual nos sistemas de gradeamento em barras, responsáveis pela retenção de partículas. Os sólidos separados na grade, são descartados em uma rosca transportadora e encaminhados a uma caçamba para posterior descarte. O efluente, por sua vez, passa pela Calha Parshall para medição de vazão, análise de pH, temperatura e condutividade.

O fluxo de saída da calha, escoar por gravidade para os clarificadores, que são tanques circulares para remoção de lodo, separando fibras e sólidos em suspensão. O efluente clarificado no tratamento primário é encaminhado para o tanque de neutralização. Já os sólidos sedimentados, são removidos por bombeamento para o tanque de homogeneização de lodo primário. Após, o efluente clarificado segue para o tanque de neutralização que promove a mistura completa dos efluentes com os agentes neutralizadores (ENFIL, 2014).

Para correção do pH do efluente, que deve estar entre 6 a 8, a primeira etapa do tanque de neutralização contempla a adição de soda cáustica 20% (somente para  $\text{pH} < 4$ ) ou ácido sulfúrico 98%. O neutralizado segue para a torre de resfriamento, cuja finalidade é reduzir a temperatura de 65°C para 35°C, evitando a morte da biota antes de redirecioná-lo para os tanques de aeração – tratamento biológico por gravidade. Após resfriado, o efluente recebe adição de nutrientes como nitrogênio e fósforo, visando manter as condições adequadas para o processo biológico.

As lagoas de aeração, por conseguinte, recebem o efluente proveniente da torre de resfriamento, reciclo de lodo dos clarificadores secundários e efluente sanitário, dando início ao processo biológico (ENFIL, 2014). O tanque é dividido em câmaras de tamanhos distintos, sendo as duas primeiras seletores biológicos projetados para receber alta concentração artificial de oxigênio e eliminar organismos filamentosos da biomassa. A aeração é prolongada, ou seja, permite maior tempo de residência, estabilidade e resistência as variações de cargas. O efluente proveniente da lagoa de aeração é enviado ao clarificador secundário de forma a permitir o fracionamento do lodo ativado e do efluente tratado (ENFIL, 2014).

Os clarificadores secundários no sistema de lodo ativado, servem para prover efluente clarificado, ou seja, fluido isento de sólidos em suspensão, para o tratamento

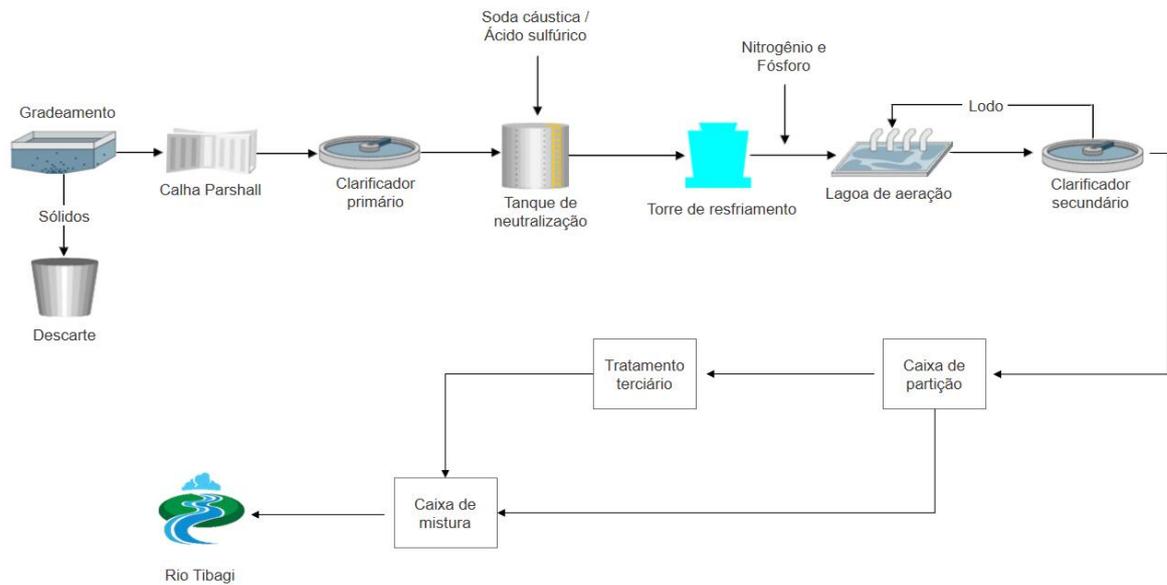
terciário. Eles são do tipo circular com fundo inclinado e a remoção do lodo ocorre através de tubos de sucção, vinculados a uma ponte radial rotativa, que permite remoção uniforme, evita zonas mortas e o envelhecimento do lodo (ENFIL, 2014).

O lodo sedimentado é enviado de volta para as lagoas de aeração através de uma bomba de recirculação de lodo, mantendo os sólidos em suspensão e o excesso de lodo bombeado para a mesa adensadora, responsável pelo desaguamento do mesmo. O objetivo da recirculação do lodo é manter alta concentração de sólidos no reator e maior tempo de residência, além de preservar a carga biológica nas lagoas de aeração (ENFIL, 2014).

O efluente tratado é encaminhado para uma caixa de partição, onde apenas metade da vazão é direcionada ao sistema de tratamento terciário para remoção de cor e DQO residual, enquanto a outra metade segue para caixa de mistura. Isto é possível devido ao sistema de tratamento biológico empregado atingir os limites legais de descarga sobre condições normais. Ressalta-se que o tratamento terciário de 50% da vazão total do projeto é incluído somente como elemento de segurança (ENFIL, 2014).

Por fim, o efluente proveniente dos clarificadores secundários é encaminhado, por gravidade, para o poço de efluente tratado, que é bombeado para entrada do tratamento terciário, fase adotada para aumentar a remoção de carga orgânica, sólidos do efluente e determinados poluentes. Na ETE 1, o princípio utilizado é o de flotação de ar dissolvido (DAF). Neste método, injeta-se ar em solução à altas pressões. Com a despressurização do meio reacional, o ar dissolvido intensifica a sua agitação molecular, liberando-se rapidamente do líquido em forma de pequenas bolhas que, em movimento ascendente, tendem a carregar as partículas de lodo até a superfície do tanque para que sejam, na sequência, removidas (VON SPERLING, 2014). Já a ETE 2 opera por meio do tratamento terciário complementar (TTC), o qual consiste na metodologia de sedimentação do lodo. Neste caso, há maior probabilidade de arrastes de partículas sólidas, constatando menor pureza no sistema. Ao final do terceiro estágio de tratamento, o fluido segue para caixa de mistura e, após misturado com o efluente da caixa de partição, direciona-se o descarte no rio. A Figura 4 retrata o fluxograma descrito, referente ao processo de tratamento de efluentes da indústria.

**Figura 4 - Fluxograma da ETE**



**Fonte:** Autor, 2022.

Na Tabela 2 são apresentados os níveis de tratamento descritos anteriormente e suas principais remoções.

**Tabela 2 - Níveis de tratamento de efluente e características de remoção**

Nível	Remoção
Preliminar	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sólidos em suspensão grosseiros, flutuantes e matéria mineral sedimentável</li> </ul>
Primário	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sólidos inorgânicos e matéria orgânica em suspensão, removendo DBO em suspensão</li> </ul>
Secundário	<ul style="list-style-type: none"> <li>DBO em suspensão – caso não haja tratamento primário: DBO associada à matéria orgânica em suspensão, presente no esgoto bruto</li> <li>DBO em suspensão finamente particulada – com tratamento primário: DBO associada à matéria orgânica em suspensão não sedimentável, não removida no tratamento primário</li> <li>DBO solúvel – matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos presentes nos esgotos brutos e no efluente do tratamento primário</li> </ul>
Terciário	Remoção de todos os materiais não retidos nos tratamentos anteriores, como: <ul style="list-style-type: none"> <li>Nutrientes</li> <li>Organismos patogênicos</li> <li>Compostos não biodegradáveis</li> <li>Metais pesados</li> <li>Sólidos em suspensão e inorgânicos dissolvidos</li> </ul>

**Fonte:** Adaptado de VON SPERLING, 2014; Opersan, 2022.

### 3.2.2.1 Descarte e caracterização do efluente industrial

O descarte de efluentes industriais deve delimitar-se pela Resolução CONAMA nº 430/2011, que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA, e dispõe das condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gerenciar o lançamento de efluentes em corpos receptores (BRASIL, 2011). De acordo com a Seção II da referida Resolução, as condições e padrões de lançamento de efluentes para descarte, tais como pH, temperatura, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, DBO e materiais orgânicos e inorgânicos, destaca-se, neste trabalho, a abordagem de alguns parâmetros, apresentando-se o conceito e as características que cada um confere ao efluente industrial. Algumas propriedades não foram citadas na resolução, porém são de grande valia para o presente trabalho e também foram mencionadas.

- Condutividade

A condutividade elétrica, medida em  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , está diretamente relacionada com à concentração de sais presentes no efluente, sendo o total de sólidos dissolvidos (SDT) a quantidade dessas impurezas – minerais e salinas (METCALF & EDDY, 2003). A condutividade elétrica ou condutância

“[...] específica indica a capacidade da água natural de transmitir a corrente elétrica em função da presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions – usualmente íons de ferro e manganês, além de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  –, sendo, por consequência, diretamente proporcional à concentração iônica” (Libânio, 2010, p.41).

- Cor

A coloração dos efluentes está atrelada aos sólidos dissolvidos totais (SDT), podendo ser de origem natural, devido à decomposição de matéria orgânica, ferro e manganês, ou de origem antropogênica, por resíduos orgânicos e/ou inorgânicos da indústria. O parâmetro é medido em escala padronizada de unidade de coloração (UC) que equivale a 1 mg Pt Co/L (miligrama de platina-cobalto por litro) (VON SPERLING, 2014). Para águas residuais da indústria de papel e celulose, os compostos fenólicos de difícil degradação, presentes na estrutura da lignina, agregam a coloração marrom ao efluente (MOURA JUNIOR, 2020). Além disso, os compostos lignocelulósicos conferem alta carga de matéria orgânica ao efluente (REIS et al., 2000). Pela

Resolução do CONAMA nº 430/11, o valor máximo de descarte de ferro e manganês são de 15,0 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente. A cor limite para efluentes líquidos, solicitada pela Resolução nº 357/05 do CONAMA, é de 75 UC (BRASIL, 2011).

- Turbidez

Segundo Baker (2004): “a turbidez é uma medida da dispersão da luz incidente causada pelas partículas em suspensão na água”. Este parâmetro é mensurado em unidades nefelométricas de turbidez (NTU) e sua característica atribuída aos efluentes é composta por sólidos em suspensão totais (SST), associados a compostos tóxicos.

- Dureza

A dureza da água residual representa a concentração de íons catiônicos presentes na solução. Normalmente, são associados a cátions bivalentes ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ). Essa é uma medida importante para evitar incrustações em caldeiras, pois os íons precipitam em maior quantidade quando expostos a temperaturas elevadas (VON SPERLING, 2014). Desta forma, torna-se extremamente importante o controle destes parâmetros dentro das especificações da Tabela 1.

- pH

O potencial hidrogeniônico descreve a concentração de íons  $\text{H}^+$  presentes no fluido, indicando acidez, neutralidade ou alcalinidade do mesmo (VON SPERLING, 2014). De acordo com a Resolução do CONAMA nº 430/11, as condições de lançamento do efluente devem limitar-se na faixa de 5 a 9 (BRASIL, 2011).

- Sólidos suspensos e dissolvidos

Os sólidos em suspensão totais (SST) representam a fração de partículas, orgânicas e inorgânicas presentes no efluente. Podem ser retiradas da solução por filtros com *mesh* padronizado de 0,45  $\mu\text{m}$  a 2,0  $\mu\text{m}$ . Já os sólidos dissolvidos totais (SDT) são a fração de sólidos orgânicos, inorgânicos e coloidais que não ficaram retidos nos filtros do SST (METCALF & EDDY, 2003).

Os dois tipos de sólido estão presentes nos materiais orgânicos e nos micropoluentes inorgânicos. A matéria orgânica presente nas águas residuais de

indústrias de papel e celulose é composta, normalmente, por 40 a 60% de proteínas, 25 a 50% de hidratos de carbono e, aproximadamente, 12% de óleos e gordura. Podem conter, também, uma porcentagem de ureia, surfactantes, fenóis e outros com menor quantidade (METCALF & EDDY, 2003). A quantificação desses compostos pode ser realizada de forma indireta pelos métodos de demanda bioquímica de oxigênio – DBO e demanda química de oxigênio – DQO. Ambas as metodologias verificam o teor de matéria orgânica pelo potencial de consumo de oxigênio, além de indicar o grau de poluição do efluente (VON SPERLING, 2014). O CONAMA 430/11 estabelece remoção mínima de 60% de DBO (BRASIL, 2011).

Os micropoluentes inorgânicos são, em sua maioria, tóxicos e incluem compostos metálicos, não metálicos e gases (VON SPERLING, 2014). Alguns dos compostos analisados no trabalho são citados na Resolução nº430/11 do CONAMA, representados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Limite de concentração para compostos inorgânicos no descarte de efluentes**

<b>Parâmetros inorgânicos</b>	<b>Valores máximos</b>
Bário Total	5,0 mg/L
Cobre Dissolvido	1,0 mg/L
Ferro Dissolvido	15,0 mg/L
Manganês Dissolvido	1,0 mg/L
Zinco Total	5,0 mg/L

**Fonte:** Adaptado, Resolução CONAMA nº 430/11, Brasil, 2011.

### 3.2.3 Estação de tratamento de água desmineralizada

Nas estações de tratamento de água desmineralizada, ocorre o tratamento da água que será destinada à operação das caldeiras da indústria. As caldeiras, conhecidas industrialmente como geradores de vapor em diversas pressões, são responsáveis por abastecer continuamente todos os pontos consumidores da fábrica.

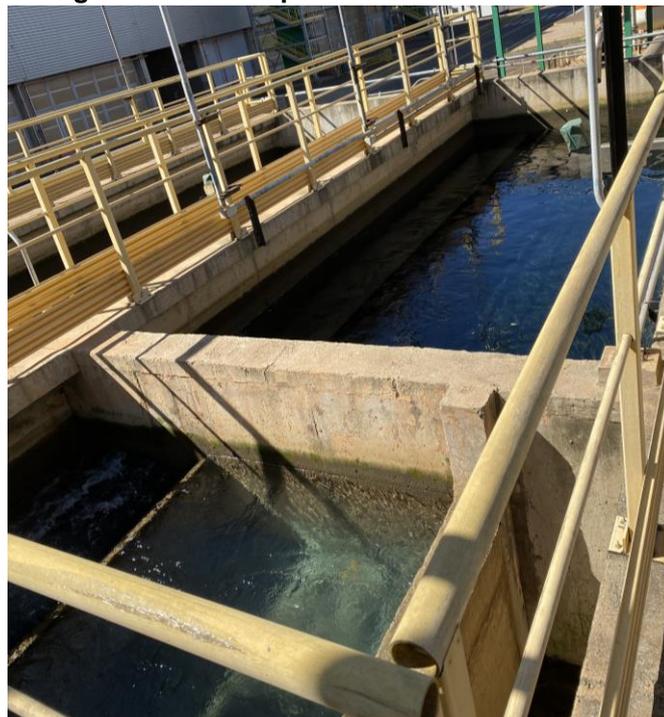
Na indústria analisada, existem dois tipos de caldeiras: a de recuperação, a qual recupera materiais inorgânicos, como sódio e enxofre do licor preto, gerando vapor pela queima dos materiais orgânicos (lignina e carboidratos) e a caldeira de força, a qual produz vapor pela queima de biomassa, cascas de madeiras e cavacos de diâmetros diferentes dos solicitados pelo processo.

O desempenho do sistema e redução do risco de problemas operacionais, está diretamente relacionado à alimentação de água das caldeiras. Desta forma, a

purificação da água industrial torna-se indispensável, tendo em vista que ambas operam em altas pressões e temperatura, com geração de vapor à 100 bar(g) e 500°C. Com essas propriedades, o arraste de partículas sólidas, matéria orgânica e inorgânica e, até mesmo o gerenciamento inadequado das superfícies de troca térmica e uso de água, provocariam impactos significativos no desempenho do sistema. Pode-se citar algumas consequências como incrustações e depósitos, perda de eficiência energética, aumento da utilização de combustível e emissão de gases na atmosfera, risco de falha das tubulações por superaquecimento ou corrosão, pureza de vapor e confiabilidade do sistema reduzido. Estes, por sua vez, afetariam o desempenho ambiental e, em análise, o desenvolvimento sustentável da planta, além de aumentar o risco de explosão das caldeiras (FLYNN, J. Daniel, 2009).

Em decorrência da disposição, a indústria de papel e celulose objeto deste estudo, dispõe de duas plantas de estação de tratamento de água para as caldeiras (ETAC 1 e ETAC 2). O procedimento para ambas as estações consiste na desmineralização da água industrial, a fim de retirar quaisquer sólidos dissolvidos que não foram removidos na ETA, mediante um processo de troca iônica. A distinção de ambas é decorrente da etapa de filtração. A ETAC 1 dispõe de filtros abertos e a ETAC 2 de filtros pressurizados. A Figura 5, registrada em área na indústria de papel e celulose, ilustra os filtros da ETAC 1.

**Figura 5 - Vista superior dos filtros da ETAC 1**



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 6, retrata os 3 tanques de filtros pressurizados, responsáveis pela etapa preliminar da ETAC 2.

**Figura 6 - Filtros pressurizados da ETAC 2**



Fonte: Autor, 2022.

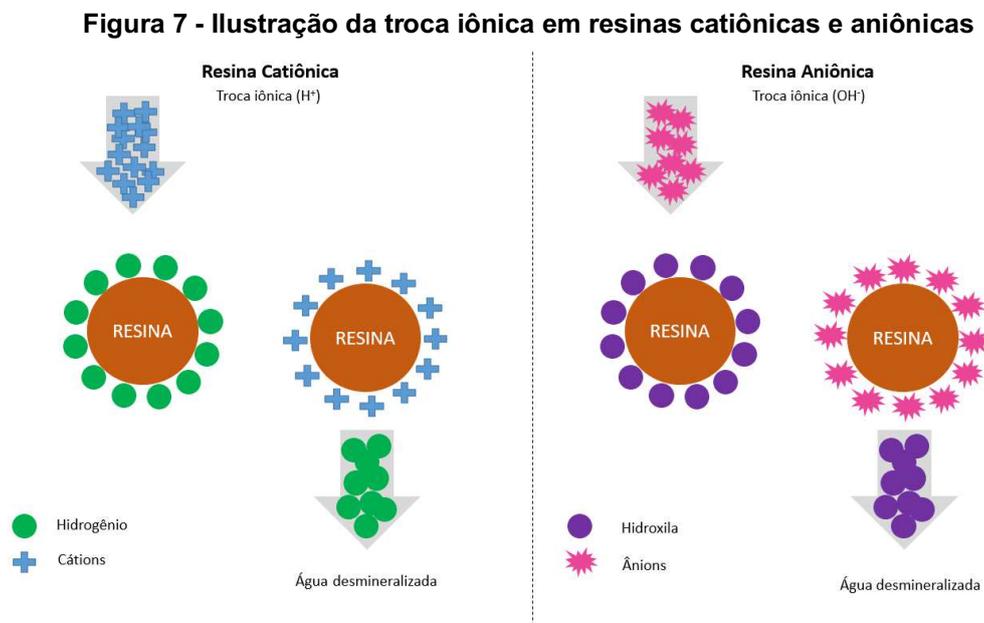
O processo preliminar de filtração é encarregado de iniciar a purificação da água industrial através de filtros compostos por leitos de areia, carvão antracito e pedregulho, materiais de granulometrias e densidades diferentes, com o objetivo de reter e eliminar partículas sólidas. Na alimentação dos filtros, monitora-se a turbidez da corrente de entrada, aplicando-se soda cáustica para ajuste do pH de coagulação. A água recolhida é encaminhada para um tanque de água filtrada com sensor para análise de cloro livre e posteriormente, transferida por bombas pressurizadas, para os trocadores iônicos (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

A filtração é interrompida periodicamente para limpeza do meio filtrante e eliminação dos resíduos aderidos à superfície da areia por meio da injeção sequencial de um fluxo de ar e de água em contracorrente. Esta água de contra lavagem, retorna para a ETA somada à água de captação do rio, com o intuito de ser reutilizada no processo. Após, o fluido segue para o processo de desmineralização, que consiste na eliminação dos sais dissolvidos na água a partir da troca iônica.

As resinas responsáveis por capturar os íons, são esferas de matriz polimérica insolúveis em água, porosas, com grande área superficial e que contém em sua

moléculas radicais de função catiônica ou aniônica, de acordo com as características da água a ser tratada. Os trocadores de íons são classificados quanto à natureza dos íons móveis em: catiônicos, quando as resinas apresentam rede molecular com carga elétrica fixa negativa e íons móveis positivos, ou aniônicos, quando a carga elétrica fixa é positiva e os íons móveis são negativos.

Na indústria de papel e celulose, estes trocadores podem ser arranjados em um leito misto, onde ambas as trocas ocorrem simultaneamente, no mesmo vaso. Neste caso, o leito é composto por resinas catiônicas para reter o sódio e reduzir o pH e por resinas aniônicas responsáveis por diminuir o teor da sílica e a condutividade da água (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014). A Figura 7 ilustra a ocorrência da troca de íons catiônicos e aniônicos.



Fonte: Autor, 2022.

O sistema de trocadores é composto por 3 cadeias de vasos catiônicos e aniônicos, preenchidos com resinas que irão operar na troca iônica com a água. O fluido inicia sua passagem pelas resinas catiônicas, nas quais ficam retidos os cátions em troca do  $H^+$ , para depois, prosseguir para os vasos de resinas aniônicas, que retiram a sílica e a matéria orgânica para adicionar  $OH^-$  (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014). A Figura 8 representa um vaso das cadeias, onde a coluna da esquerda é composta por resinas catiônicas e a da direita, por resinas aniônicas.

**Figura 8 - Colunas de troca catiônica (à esquerda) e aniônica (à direita)**



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 4 ilustra a afinidade das resinas catiônicas e aniônicas, respectivamente, em ordem decrescente.

**Tabela 4 - Ordem de seletividade dos íons, sólidos dissolvidos totais (SDT)**

Cátions	Ânions	Afinidade
Fe <sup>+3</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	↓
Al <sup>+3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	
Pb <sup>+3</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	
Ba <sup>+2</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	
Sr <sup>+2</sup>	CNS <sup>-</sup>	
Cd <sup>+2</sup>	CNO <sup>-</sup>	
Zn <sup>+2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Cu <sup>+2</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Fe <sup>+2</sup>	Br <sup>-</sup>	
Mn <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Ca <sup>+2</sup>	CN <sup>-</sup>	
Mg <sup>+2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
K <sup>+</sup>	HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	
Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	
H <sup>+</sup>		
Li <sup>+</sup>		

Fonte: Adaptado de FLYNN, J. Daniel, 2009.

A água livre de ânions, chamada de deionizada, é transferida para o tanque de água combinada, onde é misturada com a corrente de condensado procedente de outras etapas do processo. A combinação irá alimentar os vasos de leitos mistos (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

Os leitos mistos são compostos pela mistura dos dois tipos de resinas, catiônicas e aniônicas, para ajuste final da qualidade da água, trocando os íons que não foram retirados nos vasos puramente catiônicos e aniônicos. Antes de misturar com a água deionizada, o condensado passa por um trocador de calor de resfriamento com o intuito de deixá-lo em uma temperatura adequada para o contato com as resinas. Caso contrário, se forem colocados em contato em sua temperatura inicial, mais alta do que as resinas suportam, poderia ocasionar eventuais degradações. Por fim, o fluxo segue para o limite de bateria da ETAC 1 para alimentar as caldeiras da planta (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014). Os leitos mistos são representados pela Figura 9, registrada na ETAC da indústria do presente trabalho.

**Figura 9 - Coluna de troca iônica com leito misto**



Fonte: Autor, 2022.

As resinas catiônicas e aniônicas utilizadas nesta fábrica possuem um tempo de vida útil de, aproximadamente, 7 anos. Conforme a corrente de água percorre os

vasos de trocas iônicas, ocorre a saturação gradual dos sítios ativos das resinas e, para evitar seu descarte, estas passam por um processo de regeneração. Concentrações altas de sílica presente na água desmineralizada são um forte indício de saturação e indicam ao controle operacional, que as resinas necessitam de regeneração com urgência. Caso isso não ocorra, acarretará no aumento de pH e da condutividade da água (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

Para regeneração das resinas catiônicas, utiliza-se ácido sulfúrico 98% diluído em água desmineralizada, procedente do tanque de água de regeneração, garantindo-se uma concentração de diluição do ácido entre 3,5 a 5,0%. Para resinas aniônicas, adiciona-se soda cáustica 20% (NaOH) diluída em água desmineralizada a 4,0%. Para este tipo de material, uma maior eficiência de regeneração é obtida quando se trabalha com temperatura superior a 35°C (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014).

Após a recuperação, os resíduos dos trocadores catiônicos, aniônicos e dos leitos mistos, são enviados ao tanque de neutralização. Como o fluido está extremamente carregado por cargas livres, necessita-se realizar a neutralização para enquadrá-lo às condições de efluente na entrada da ETE. Para tanto, a corrente de água a ser enviada será neutralizada com adição de ácido sulfúrico 98% ou soda cáustica 20% adequando-se o pH do fluido entre 6,0 e 9,0 para, por fim, ser encaminhado à ETE (SUEZ ENVIRONNEMENT, 2014). A Tabela 5 descreve os parâmetros finais esperados após tratamento de desmineralização.

**Tabela 5 - Parâmetros finais de qualidade da água ETAC 1**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valores</b>
pH	-	6 – 8
SiO <sub>2</sub> (máximo)	mg/L	< 0,01
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> (máximo)	mg/L	< 0,01
Fe <sup>+2</sup>	mg/L	< 0,015
Cu <sup>+2</sup>	mg/L	< 0,003
Al <sup>+3</sup>	mg/L	< 0,02
Dureza total	mg/L	< 0,001
Turbidez (máxima)	NTU	< 3,0
Condutividade, específica	µS/cm	< 0,5
Condutividade, ácida	µS/cm	< 0,2

**Fonte:** Adaptado de Suez environnement, 2014.

### 3.3 Tecnologias para reúso de efluentes industriais

Para a reutilização de efluentes industriais, dispõe-se de duas alternativas que descrevem, tanto os efluentes de outras empresas, como os gerados pelo próprio processo produtivo, denominado macro externo e micro interno, respectivamente. Estes podem ainda ser implementados como reúso em cascata, sem necessidade de tratamento devido à compatibilidade dos parâmetros solicitados pela área que o receberá, ou como reúso de efluente tratado, o qual só poderá ser reutilizado após passar pelas etapas de tratamento para adequar-se qualitativamente às características da planta de destino (FIESP, 2004).

Pensando nisso, de acordo com os conceitos técnicos avaliados na indústria em questão, o reúso do resíduo adapta-se ao modelo macro interno de efluente tratado. Em decorrência as propriedades definidas, o efluente terciário, percorrerá por novos equipamentos a fim de enquadrar-se nos parâmetros da água industrial (atual corrente de entrada da ETAC).

Os sistemas de tratamento de águas residuais são, normalmente, classificados pelas suas propriedades de remoção e purificação do fluido, agrupando-se em 4 categorias: coloidais orgânicos, inorgânicos e sólidos suspensos, orgânicos e inorgânicos dissolvidos e constituintes biológicos. O Quadro 1 retrata as operações unitárias e os sólidos residuais passíveis de remoção.

Após analisar brevemente as técnicas utilizadas para tratamento avançado de efluentes e a categoria de remoção dos sólidos que as mesmas se enquadram, verifica-se que algumas metodologias já são utilizadas na indústria estudada e outras não se encaixam na purificação do resíduo. Sendo assim, o presente estudo especifica somente as alternativas hábeis à implementação, visando tratar uma fração do efluente terciário da ETE 1, com intuito de substituição total da corrente de entrada da ETAC 1, nos parâmetros exigidos pela estação de água desmineralizada.

**Quadro 1 - Operações unitárias para tratamento de efluentes *versus* residuais removidos**

Residuais		Operações Unitárias								
		Filtração	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Reversa	Eletrodialise	Adsorção	Troca Iônica	Destilação
Coloidais orgânicos, inorgânicos e sólidos	Sólidos Suspensos	x	x	x		x	x	x	x	x
	Sólidos Coloidais	x	x	x		x	x	x	x	x
	Matéria Orgânica (Partícula)				x	x	x			x
Matéria Orgânica Dissolvida	Carbono Orgânico					x	x	x	x	x
	Orgânicos Refratários					x	x	x		x
	Compostos Orgânicos Voláteis					x	x	x		x
Matéria Inorgânica	Nitrato					x	x		x	x
	Fósforo					x	x			x
	Total de Sólidos Dissolvidos					x	x		x	x
Biológico	Bactérias		x	x		x	x			x
	Vírus		x	x	x	x	x			x

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, Wasterwater Engineering – Treatment and reuse, 2003.

### 3.3.1 Filtração

O processo de filtração é uma etapa importante à desinfecção do efluente e envolve a remoção de partículas sólidas suspensas, ocasionando a diminuição da DBO e da turbidez, pela passagem do fluido através de um leito filtrante poroso granular ou compressível. O tempo de vida útil deve ser monitorado na corrente de saída do filtro, pois, conforme o fluido passa pelo leito, as partículas removidas tendem a se aderir ao meio – devido a colisões, impossibilitando a remoção dos materiais sólidos. Assim, periodicamente, realizam-se contra lavagens para remover a matéria retida (METCALF & EDDY, 2003).

A eficiente remoção das partículas, geralmente de dimensões variadas, depende de fatores como a velocidade da filtração, características dos sólidos a serem filtrados e do filtro. Assim, opta-se por grânulos uniformes capazes de reter a máxima quantidade de sólidos com pequena perda de carga no leito. Para isto, analisa-se o diâmetro efetivo, coeficiente de uniformidade, esfericidade e porosidade das partículas. O diâmetro efetivo ( $d_{10}$ ) é a abertura da malha da peneira, comumente expressa em *mesh*, que permite a passagem de 10% do material filtrante. O coeficiente de uniformidade ( $CU$ ) é representado pela Equação 1.

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (1)$$

Na qual  $d_{60}$  é a abertura do mesh capaz de peneirar 60% da massa filtrante.

A esfericidade ( $\phi$ ), por sua vez, é a razão entre a área superficial de uma esfera – com volume equivalente de uma dada partícula, e a superfície real da mesma. Por fim, a porosidade é a relação entre o volume dos interstícios do material granulado e o volume total do meio.

Alguns sólidos particulados são muito utilizados como meio filtrantes, como é o caso da areia, do carvão antracito, do carvão ativado, da ilmenita e da granada (METCALF & EDDY, 2003). Independentemente do particulado utilizado, o grau de colmatação do meio filtrante indica a necessidade de proceder a lavagem do filtro. Este fator está diretamente relacionado com a perda de carga, com a qualidade do filtrado e com a velocidade de filtração. Usualmente, a lavagem ocorre em contracorrente, com água ou ar, dispondo de corrente com velocidade suficiente para

que a mistura (água e grãos), por expansão, se comporte como um fluido. Desta forma, a remoção de sujidade é ocasionada pelo movimento de fricção dos grânulos entre si (METCALF & EDDY, 2003).

### 3.3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa que estuda a capacidade dos componentes de uma fase líquida ou gasosa, serem transferidos para a superfície de um material sólido. O adsorvato é a espécie a ser transferida, enquanto o adsorvente é o sólido, geralmente poroso, responsável pela retenção do soluto (RUTHVEN,1984). Quando em contato, caso haja afinidade e diferença de concentração entre as fases fluida e sólida, as moléculas ou íons presentes no fluido tendem a se aderir na superfície do material adsorvente. Essa transferência ocorre até o sistema atinja o equilíbrio dinâmico. A aplicabilidade da adsorção é muito ampla e, neste estudo, será focada no tratamento de águas residuais, responsável pela remoção de coloração e materiais orgânicos dissolvidos (METCALF & EDDY, 2003).

O processo de adsorção dispõe de duas classificações em relação a natureza da interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente: adsorção física ou química. A adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre quando as forças de interação são relativamente fracas. Neste caso, o material se deposita na superfície do adsorvente sem alterar sua estrutura, sendo possível recuperá-lo por dessorção. Já na adsorção química, ou quimissorção, as interações moleculares são fortes, alterando a estrutura química do material.

A escolha dos adsorventes depende de uma série de fatores que influenciam o processo, tais como área superficial do material, características do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Os principais adsorventes comerciais são carvão ativado, alumina, argila, resinas orgânicas e sílica.

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso e pode ser proveniente de matérias-primas de origem vegetal, mineral ou animal. Para sua obtenção, são triturados, carbonizados e por fim, ativados visando aumentar sua área superficial e favorecer a adsorção. Podem ser comercializados como pó (CAP) ou grão (CAG) e são, comumente, aplicados na remoção de constituintes específicos de efluentes industriais.

### 3.3.3 Separação por membranas

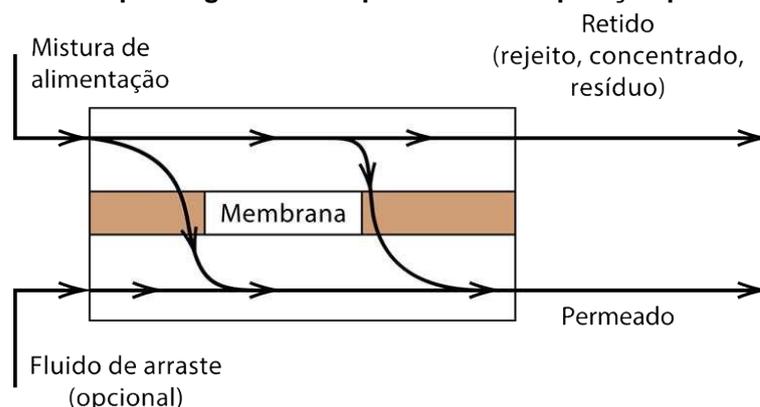
A constante busca em melhorias processuais, gastos energéticos e, acima de tudo, cuidado ativo com o meio ambiente, impulsionaram o surgimento de métodos alternativos e com maior benefício qualitativo, financeiro e ambiental para as indústrias (TADINI et al., 2016). Destacam-se entre esses métodos alternativos

“[...] os de separações com membranas que apresentam uma série de vantagens que lhes permitem competir com as operações clássicas de separação. Essas vantagens consistem em um menor consumo de energia, facilidade de operação e automação do sistema, maior eficiência na separação e, na maioria das vezes, maior qualidade do produto final” (Tadini et al., 2016, p.251).

O processo de separação por membrana (PSM) tem se tornando promissor entre as indústrias, tendo em vista que a tecnologia pode substituir etapas da ETE ou ainda proporcionar, após tratamento físico-químico da estação de efluentes, o reúso de efluentes na indústria de papel e celulose (GÖNDER, ARAYICI e BARLAS, 2011).

As membranas, de modo geral, servem como barreiras seletivas no processo de separação de duas fases, permitindo a passagem total ou parcial dos constituintes presentes no fluido, retendo os sólidos suspensos e dissolvidos no meio. O líquido de alimentação, após o processo, é separado em retido e permeado, conforme representado pela Figura 10.

**Figura 10 - Esquema geral de um processo de separação por membrana**

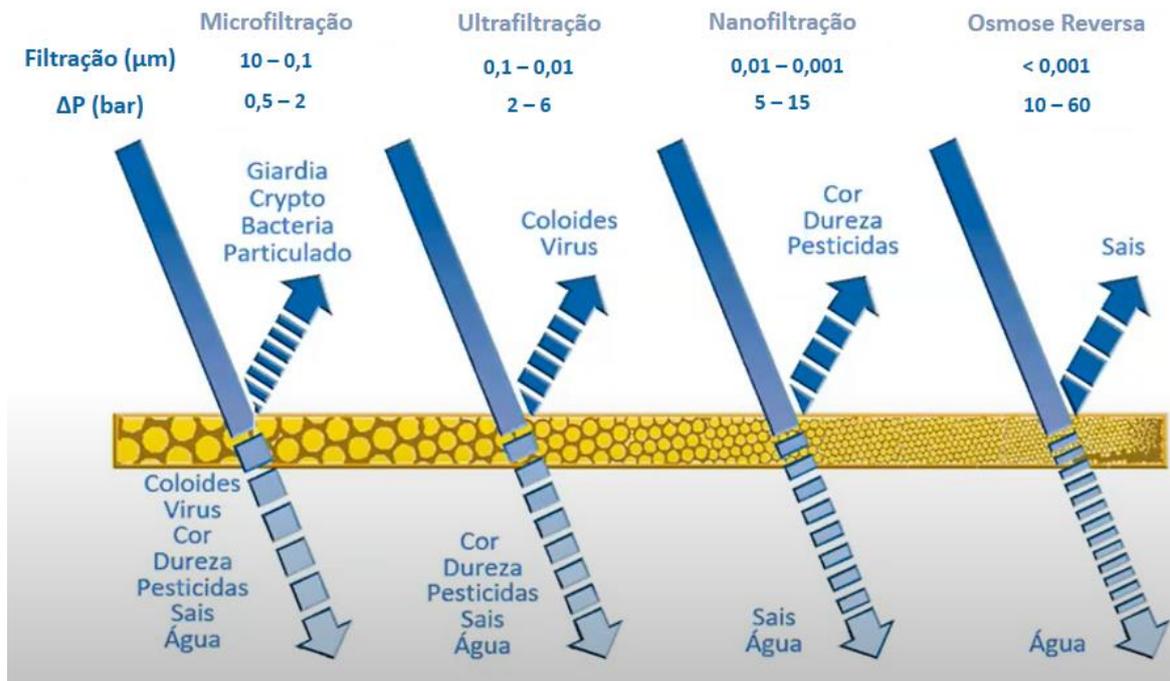


**Fonte:** Adaptado de SEADER et al., 2010.

As tecnologias por membranas mais aplicadas são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO) e são classificados pelo tipo de material, natureza da força motriz – diferença de pressão – mecanismos de separação e o tamanho alcançado (METCALF & EDDY, 2003). Em geral, o principal

desempenho do processo de separação por membranas é avaliado mediante o fluxo do permeado e a seletividade (TADINI et al., 2016). A Figura 11 apresenta as quatro metodologias, suas respectivas eficiências, tamanho dos poros e gradiente de pressão.

**Figura 11 - Características dos processos de separação por membranas**



Fonte: Adaptado de Marques, 2020.

Analisando a Figura 11, percebe-se que a hierarquia das tecnologias se desloca da esquerda para direita, onde a medida que os poros de filtração diminuem, aumenta-se a pressão mecânica – força motriz – e, conseqüentemente, a energia aplicada no sistema de tratamento. Além disso, o aumento do gradiente de pressão é diretamente proporcional à espessura da camada gel, acúmulo de soluto na superfície da membrana, ocasionando redução do desempenho das películas e quedas imediatas no fluxo do permeado (BAKER, 2004).

De modo geral, o fluxo do permeado é diretamente proporcional à força motriz aplicada, neste caso, ao gradiente de pressão. Sendo assim, o fluxo mássico pode ser representado pela Lei de Fick, representada pela Equação 2, na qual se observa uma relação linear entre o fluxo e a força motriz do processo, expressa pelo diferencial de concentração em relação à coordenada perpendicular à direção do transporte,  $z$ . Já o fluxo volumétrico, é dado pela Lei de Darcy, representada pela Equação 3 (PORCIÚNCULA, 2007).

$$J = -D \frac{dC}{dz} \quad (2)$$

Na qual,  $J$  é o fluxo de massa por difusão ( $\text{kg/m}^2.\text{s}$ ),  $D$  é a difusividade mássica do material na membrana ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $C$  a concentração mássica do componente de interesse ( $\text{kg/m}^3$ ).

$$N' = -P'_m \frac{dP}{dz} \quad (3)$$

Em que  $P'_m$  é a permeabilidade volumétrica ( $\text{m}^3.\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ), representada pela Equação 4.

$$P'_m = \frac{\varepsilon r^2}{8\mu\tau} \quad (4)$$

Na qual,  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana (adimensional),  $r$  o raio dos poros (m),  $\mu$  a viscosidade dinâmica da solução ( $\text{Pa}.\text{s}$ ) e  $\tau$  a tortuosidade do material (adimensional).

A porosidade da membrana ( $\varepsilon$ ) pode ser calculada pela Equação 5, a qual retrata a razão entre o volume dos poros e o volume total da membrana (TADINI et al., 2016).

$$\varepsilon = \frac{n\pi r^2 e_m}{A e_m} \quad (5)$$

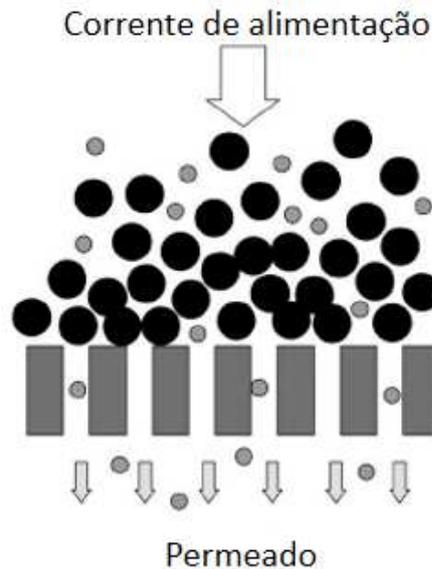
Em que  $n$  representa o número de poros da membrana,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) a área da membrana e  $e_m$  é a espessura da membrana (m).

O transporte de compostos através das membranas é inversamente proporcional à espessura, logo, para que o sistema atinja, no fluxo desejado, alta seletividade, as membranas devem possuir a menor espessura possível (TADINI et al., 2016).

O PSM dispõe de dois tipos de configurações hidrodinâmicas: filtração axial ou convencional (*Dead-end*), que é mais empregada em escala laboratorial, para pequenos volumes e baixo teor de sólidos, e a filtração tangencial (*Cross flow*), normalmente utilizada em escala industrial. A filtração convencional, representada pela Figura 12, é alimentada por uma corrente de entrada perpendicular à membrana. No decorrer do processo, as partículas ou sólidos retidos formam uma espécie de torta na superfície da membrana, aumentando a resistência à transferência de massa e

reduzindo o fluxo de permeado. Para minimizar este problema, são necessárias frequentes paradas programadas para limpeza ou troca de membranas (TADINI et al., 2016).

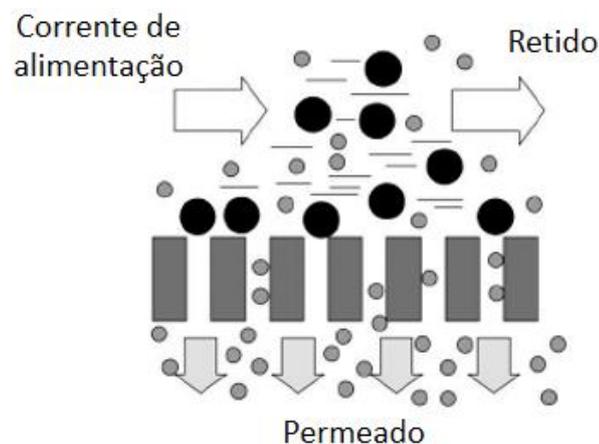
**Figura 12 - Separação com membranas por filtração tangencial**



**Fonte:** Adaptado de Tadini et al., 2016.

A filtração tangencial, retratada pela Figura 13, possui fluxo paralelo à superfície da membrana, com reciclo do material retido. Neste método ocorre o arraste dos sólidos suspensos pela corrente de alimentação, enquanto o permeado atravessa a membrana. O processo é empregado para soluções que detêm alta quantidade de sólidos, operação com maiores volumes em sistemas contínuos e automatizados (TADINI et al., 2016).

**Figura 13 - Separação com membranas por filtração tangencial**



**Fonte:** Adaptado de Tadini et al., 2016.

Segundo Pelegrin (2004, p.20): “as características mais importantes das membranas são: espessura, porosidade, seletividade e permeabilidade”. Elas são classificadas quanto a sua natureza (biológicas ou sintéticas), estrutura (densas ou porosas) e pelo mecanismo de transporte – convectivo ou difusivo (TADINI et al., 2016).

As membranas sintéticas são produzidas de forma orgânica e inorgânica. As membranas orgânicas são obtidas por síntese ou por extração de produtos naturais, podendo ser preparadas por sinterização, estiramento ou inversão de fase. Normalmente, são produzidas por meio de materiais poliméricos, conferindo maior estabilidade química e estrutural. Já as inorgânicas, normalmente de material cerâmico – alumina e zircônica – viabilizam a fabricação de fibras microporosas com variados tamanhos de poros, além de propiciar resistência térmica, química e mecânica, suportando altos gradientes de temperatura e pressão (TADINI et al., 2016). O Quadro 2 compara as principais propriedades das membranas sintéticas orgânicas e inorgânicas.

**Quadro 2 - Características das membranas orgânicas e inorgânicas**

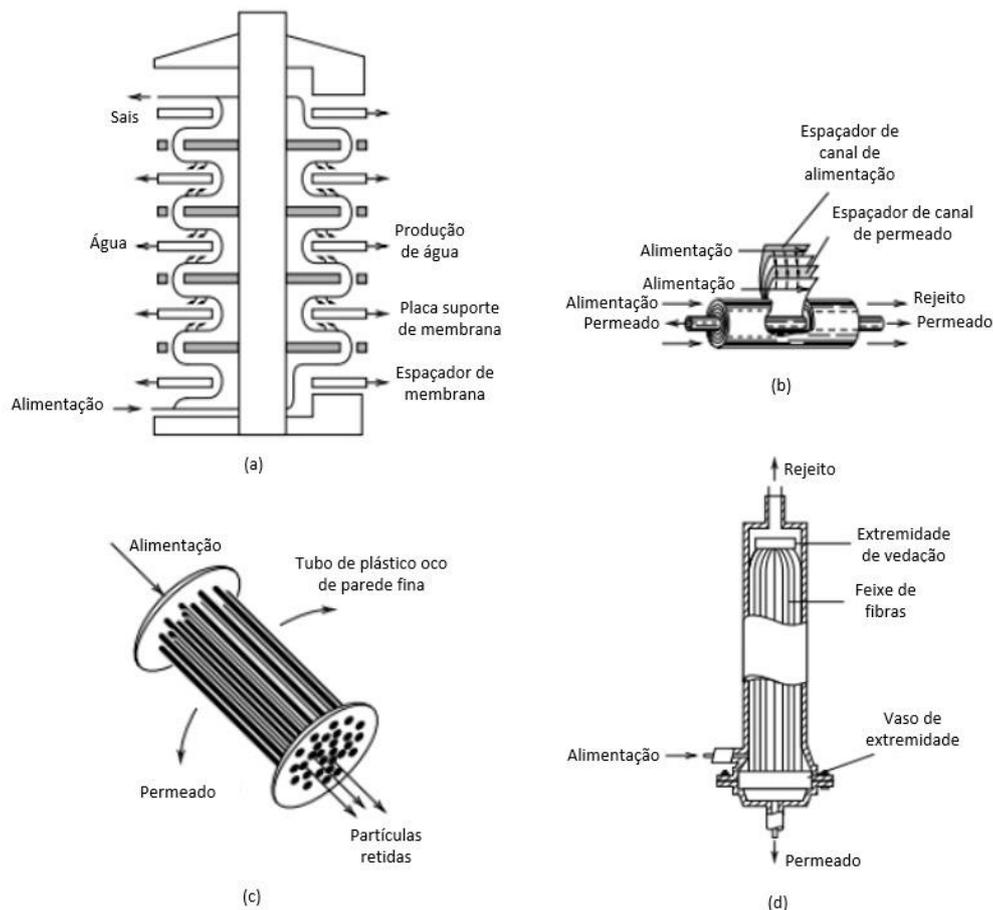
Parâmetros	Membrana Inorgânica	Membrana Orgânica
Tecnologia	Microfiltração Ultrafiltração	Microfiltração Ultrafiltração Nanofiltração Osmose Inversa
Resistência Térmica	Cerâmicas < 250°C Carvão/Grafite < 180°C Aço < 400°C	Acetato de Celulose < 40°C Polisulfona < 90°C Polipropileno < 70°C
Resistência Mecânica	Alta	Baixa – Necessário suporte
pH	0 – 14	Polímeros: 2 – 12 Acetato de Celulose: 4,5 – 6,5
Tolerância a materiais oxidantes	Alta	Depende do polímero, tempo de contato e concentração do oxidante
Vida Útil	10 anos	5 anos

**Fonte:** Adaptado de Schneider e Tsutiya, 2001.

A estrutura de membranas porosas determina a separação das partículas baseando-se no tamanho dos poros, sendo, portanto, fundamental a escolha adequada do material para composição da película semipermeável. As membranas densas não apresentam espaços vazios superficiais definidos e, por essa razão, os compostos devem solubilizar-se nas mesmas a fim de serem transportados por difusão através de sua espessura (HABERT et al., 2006).

A comercialização das membranas nos processos industriais é subdividida em módulos ou cartuchos, os quais são configurados como tubular, espiral, placas e fibras ocas (TADINI et al., 2016). Os módulos citados estão dispostos na Figura 14.

**Figura 14 - Módulos de membranas nas configurações de (a) placa, (b) espiral, (c) tubular e (d) fibra oca**



**Fonte:** Adaptado de SEADER et al., 2010.

A Tabela 6, apresenta, a título comparativo, algumas características dos módulos citados.

**Tabela 6 - Configurações dos módulos de Separação por Membrana**

Características	Placas	Espiral	Tubular	Fibra oca
Densidade de empacotamento (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	100 - 200	800 – 1.200	50 - 100	10.000 - 20.000
Resistência à incrustação	Bom	Moderado	Muito bom	Ruim
Facilidade de limpeza	Bom	Razoável	Excelente	Ruim
Custo	Elevado	Baixo	Elevado	Baixo
Principais aplicações	RO, UF, MF	RO, UF, MF	RO, UF	RO, UF

**Fonte:** Adaptado de WANG et al., 2010; Tadini et al., 2016.

Contudo, para que os sistemas sejam técnica e economicamente atrativos devem,

“[...] apresentar boa relação área filtrante/volume do módulo; promover alta turbulência para facilitar a transferência de massa do lado da alimentação; ter baixo consumo de energia por unidade de permeado produzido; apresentar baixo custo por unidade de área de membrana; apresentar *design* que facilite a limpeza e que permita, com facilidade, a modularização, ou seja, a alteração de área filtrante por meio da retirada ou acréscimo de novos módulos” (Tadini et al., 2016, p. 270 apud Van Den Berg 1988).

Em sistemas de filtração por membrana, o fluxo dita a quantidade de área de membrana e o número de módulos necessários para atingir a vazão desejada, revelando o custo de capital de investimento do PSM. Portanto, a qualidade da água tem impacto significativo no fluxo da membrana, ou seja, fluidos com qualidades ruins requerem baixos fluxos, aumentando a área de transferência de massa, número de módulos, custo e dimensão do sistema (GEANKOPLIS, 2018).

### 3.3.3.1 Ultrafiltração

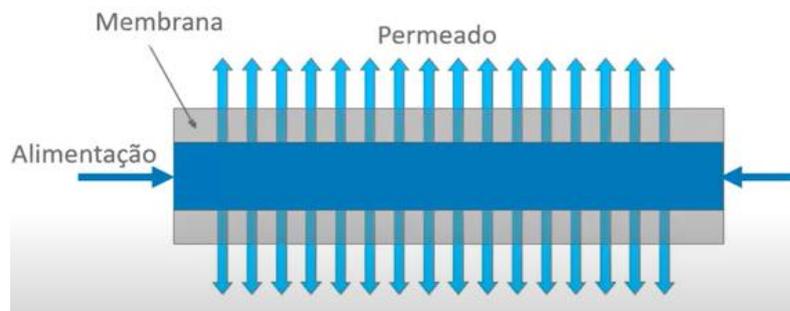
A ultrafiltração (UF), barreira física contra a passagem de microrganismos, é constituída de membrana porosa para separar o permeado, de macromoléculas, coloides e matéria orgânica de massa molar de até 1000 kg/kmol. Para que seja possível, necessita de gradiente de pressão para atravessar a membrana na faixa de 1,5 a 10 bar(g). As membranas dispõem de camada superficial porosa, responsável pela separação, ou suportada em um substrato microporoso com maior abertura, que proporciona a resistência mecânica (BAKER, 2004).

Os principais polímeros utilizados na fabricação das membranas de UF são o polietersulfona (PES) ou polifluoreto de vinilideno (PVDF). O PES é o mais utilizado para tratamento de água, possuindo como características: alta permeabilidade, baixo

consumo energético, alta hidrofiliicidade, distribuição uniforme dos poros, resistente a compostos clorados e a pH ácido e alcalino. Já o PVDF dispõe de maior resistência a composto químicos, eficiência à limpeza, resistência ao cloro e a pH ácido e alcalino (MARQUES, 2020).

O módulo de fibras ocas é predominante no tratamento de efluentes por UF e é caracterizado por possuir membranas com diâmetro interno menores que 2 mm, baixa turbulência e baixos custos operacionais (TADINI et al., 2016). As fibras ocas podem ser divididas em dois tipos de separação: *inside to outside* (de dentro para fora) e *outside to inside* (de fora para dentro), os quais estão representados pelas Figuras 15 e 16, respectivamente, e auxiliam a minimizar os efeitos de incrustação.

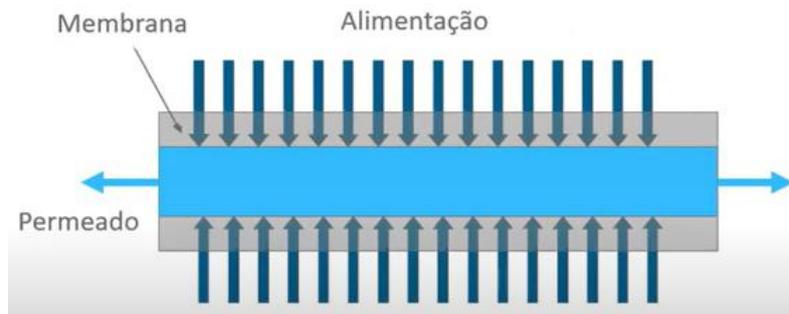
**Figura 15 - Ultrafiltração com fibra oca na configuração 'de dentro pra fora'**



Fonte: Marques, 2020.

No primeiro caso, recolhe-se o permeado na parte externa, ou seja, é retirado pela lateral do módulo. Contudo, este processo necessita de maior vazão de *backwash* (retrolavagem), tendo em vista o acúmulo de sujidades no interior da membrana. Além disso, necessita-se de pré-tratamento como polimento do fluido para minimizar a obstrução dos poros.

**Figura 16 - Ultrafiltração com fibra oca na configuração 'de fora para dentro'**



Fonte: Marques, 2020.

No segundo sentido, recolhe-se o permeado no interior da fibra e é normalmente aplicado a soluções com alto teor de sólidos suspensos e menores fluxos de alimentação. Possui alto gasto energético pela utilização de sopradores para contra lavagem, realizada pela combinação de água e ar (MARQUES, 2020).

Um fator determinante da eficiência das membranas de UF é a polarização de concentração, responsável por causar incrustação no material poroso devido ao depósito de particulados coloidais e macromoleculares retidos na superfície da membrana, sendo este o principal problema da utilização da metodologia avançada de tratamento. Logo, os produtores de membranas estão em constante desenvolvimento para produzir películas capazes de minimizar as incrustações (BAKER, 2004).

O fenômeno de formação de gel, citado anteriormente, tende a ser mais comum na UF pois,

“[...] os compostos a serem retidos são macromoléculas, que apresentam baixa difusividade. Desse modo, são obtidos altos valores de retenção, o que possibilita ao soluto quase que totalmente retido atingir uma concentração muito alta e constante próximo à superfície da membrana, que é a concentração de gel” (Tadini et al., 2016, p. 288).

Existem vários métodos de limpeza para eliminar a camada gel retida na superfície das membranas, que devem ser limpos regularmente para aumentar seu tempo de vida útil. As camadas incrustantes de coloides de polímeros orgânicos, por exemplo, são tratadas com soluções alcalinas seguidas por detergentes quentes. Para o polimento em tratamento de águas ultrapuras, a limpeza pode ocorrer mensalmente. Porém, o procedimento de contra lavagem de membranas capilares e cerâmicas devem ocorrer a baixas pressões para prevenir danos nas membranas (BAKER, 2004).

O desempenho da UF é altamente satisfatório, pois independe da condição de entrada da água a ser filtrada. Por ser uma barreira física, a membrana não permite a passagem de partículas maiores que seus poros, garantindo assim, uma performance de qualidade do permeado constante. Estes parâmetros estão retratados no Tabela 7.

**Tabela 7 - Desempenho da ultrafiltração**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Sólidos Suspensos – SST (mg/L)	< 0,1
Turbidez (NTU)	< 0,2
Remoção de Bactérias (%)	99,99
Remoção de Vírus (%)	99,99
SDI	< 3,0

**Fonte:** Adaptado de Marques, 2020.

A Tabela 8, descreve um compilado de pesquisas sobre o processo de ultrafiltração no reúso de efluente de indústria de papel e celulose e os principais resultados obtidos em relação à remoção de alguns parâmetros de interesse neste estudo, como sólidos solúveis totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), cor e turbidez.

**Tabela 8 - Estudos para reúso de efluentes de papel e celulose por UF**

<b>Aplicação da UF</b>	<b>Resultados de Remoção</b>	<b>Referência</b>
Combinado com adsorção em carvão ativado no tratamento avançado de efluente de uma indústria de papel e celulose	SST: 93,77% Turbidez: 92,30%	Follmann, 2017
Tratamento de água branca na indústria de papel e celulose	DQO: 82,75% Turbidez: 99,09% Cor: 96,82%	Cabral, 2016
Pós-tratamento de efluente na indústria de papel e celulose kraft	DQO: 84,30% Turbidez: 99% Cor: 84%	Neves, 2014
Reciclagem de água na indústria de papel e celulose	SST: 100% Turbidez: 95%	Oliveira, 2003

**Fonte:** Autor, 2022.

Os resultados obtidos pelos artigos demonstram eficácia no processo de UF na remoção dos compostos referentes à SST, DQO, cor e turbidez presentes no efluentes de indústrias de papel e celulose.

### 3.3.3.2 Osmose reversa

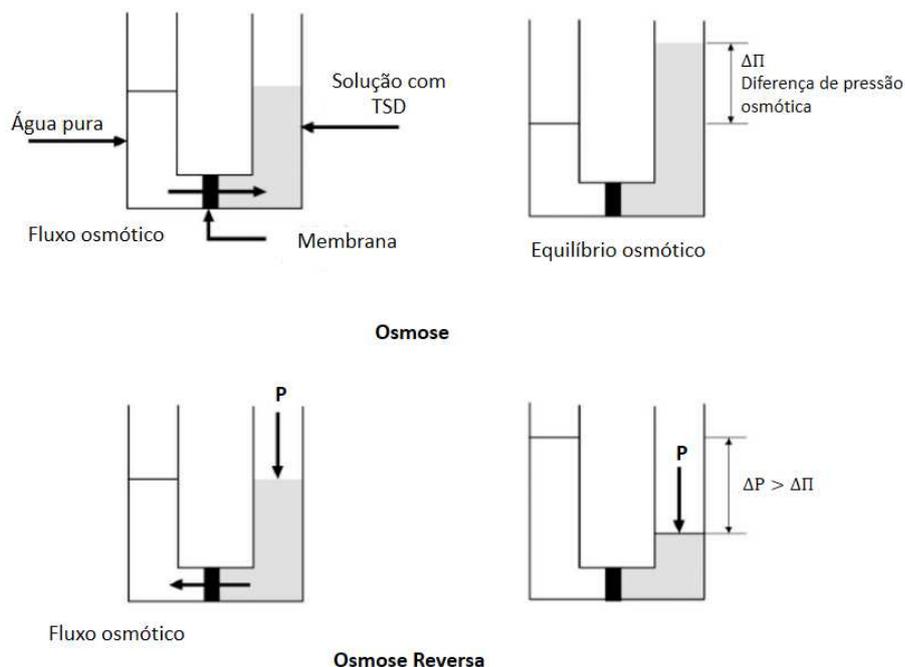
A osmose é um fenômeno natural de transferência de massa por difusão em que a água flui, através de uma membrana semipermeável, do meio de menor

concentração para o meio de maior concentração de sólidos dissolvidos. A água movimenta-se nessa direção até que ambos os lados da membrana atinjam o equilíbrio. Ao se equalizarem, o lado que dispunha a solução com alto teor de sólidos dissolvidos, tem o nível de água mais elevado e a diferença de altura entre os dois compartimentos corresponde a pressão osmótica (FLYNN, 2009).

A osmose reversa ou inversa (RO), por sua vez, contraria a lei natural da difusão ao aplicar uma pressão superior à pressão osmótica, forçando a passagem do fluxo de água pura do lado de alta concentração de SDT para o lado de baixa concentração. A RO é utilizada para rejeitar até 98% de sais e até 100% de material orgânico, operando a uma pressão de 10 – 50 bar(g), com membrana densa assimétrica (BAKER, 2004).

Segundo Flynn (2009): “o índice de rejeição, definido pelo grau em que determinada espécie é retida pela membrana, da RO para íons bivalentes (Ca e Mg) encontra-se na faixa de 98 - 99%, enquanto para íons monovalentes (Na, Cl) de 96 - 99%”. A Figura 17 representa, esquematicamente, os sentidos dos fluxos e a diferença de pressão envolvidos nos processos de osmose e osmose reversa.

**Figura 17 - Fluxos e pressões envolvidos na osmose e osmose reversa**



**Fonte:** Adaptado de Tadini et al., 2016.

As membranas mais comuns da osmose reversa são produzidas por compostos homogêneos e assimétricos de acetato de celulose ou poliamida. As

películas semipermeáveis fabricadas com poliamida possuem pele fina de aproximadamente 0,2 µm de espessura, polimerizadas na superfície de um suporte de polissulfona, responsável pela resistência mecânica da membrana (FLYNN, 2009). A Tabela 9 retrata a porcentagem de rejeição das poliamidas compostas a temperatura ambiente.

**Tabela 9 - Rejeição da membrana de poliamida**

<b>Compostos</b>	<b>Rejeição (%)</b>
Sódio	92 - 98
Cálcio	93 - 99
Magnésio	93 - 98
Potássio	92 - 96
Manganês	96 - 98
Alumínio	96 - 98
Zinco	96 - 98
Dureza	93 - 99
Sulfato	96 - 99
Fosfato	96 - 98

**Fonte:** Adaptado de Kucera, 2015.

O acetato de celulose é fortemente hidrofílico e, portanto, demonstra baixas características de incrustação (BAKER, 2004). A membrana assimétrica de acetato de celulose é composta por uma película fina e densa de 0,1 – 10 µm de espessura suportado em uma camada de poros mais espessos 50 – 125 µm. O conjunto das camadas tem como objetivo bloquear a passagem de moléculas pequenas. Os sais com maior índice de rejeição pela membrana de acetato de celulose são: NaCl, NaBr, CaCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A maior desvantagem é que elas só podem ser utilizadas em soluções aquosas e com temperaturas inferiores a 60°C. Além disso, as membranas só resistem ao funcionamento contínuo com valor de pH na faixa de 10 a 11 (GEANKOPLIS, 2018).

Os módulos mais utilizados para RO são em espiral e de fibras ocas, devendo-se ao fato de possuírem menores custos e alta densidade de empacotamento, como citado na Tabela 6. Porém, para tratamento de águas industriais contaminadas, necessitam de módulos que minimizem as altas probabilidades de incrustações. Assim, considera-se adquirir cartuchos com custo operacional maior, como os

módulos de placas e tubulares, visando maior qualidade do permeado (SEADER et al., 2010).

A desvantagem do processo de RO é a sensibilidade das membranas, ou seja, alta probabilidade de incrustações devido a SST, óxidos de metais, sílica, materiais orgânicos e inorgânicos. De modo geral, as membranas devem ser limpas continuamente para evitar passagem de sais, redução de vazão e qualidade do permeado e aumento do gradiente de pressão (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). Portanto, recomenda-se que o processo disponha de operações unitárias anteriores para polimento e otimização das etapas sucessoras, além de minimizar camadas incrustantes e aumentar o tempo de vida útil do módulo.

A Tabela 10 retrata um compilado de trabalhos literários que utilização a RO no pós-tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose.

**Tabela 10 – Estudos de RO como pós-tratamento de efluente**

<b>Aplicações da RO</b>	<b>Resultados de Remoção</b>	<b>Referência</b>
Tratamento do efluente ácido do branqueamento da polpa de celulose	Sódio: 88,09% Cloretos: 99,88% DQO: 70,80%	Flack <i>et al.</i> , 2007
Tratamento de efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose	Condutividade: 98% DQO: 87%	Almeida, 2002
Tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose (kraft branqueada)	SDT: 93% Dureza: 99% Íons sódio, potássio, ferro, cálcio, magnésio e alumínio: faixa de 95 – 99%	Lima <i>et al.</i> , 1993

**Fonte:** Autor, 2022.

O compilado de trabalhos descritos na Tabela 10, demonstram a eficácia da RO na remoção dos compostos presentes no efluente de indústrias de papel e celulose, como íons dissolvidos e DQO.

### 3.3.3.3 Sistema integrado de membranas

Os sistemas de filtração por membranas associam-se às operações unitárias que contribuem para manutenção e otimização do processo, dentre eles cita-se o pré-tratamento, contra lavagem, limpeza química e pós-tratamento. No presente trabalho, estuda-se o sistema de integração por membranas, no qual são utilizadas filtrações por membrana como pré-tratamento para outros PSM (KISLIK, 2010).

Como o fator determinante da aplicação do sistema integrado é a qualidade do fluido de alimentação, ou seja, se a água de entrada de RO possuir turbidez maior que 1 NTU e  $SDI < 5$ , recomenda-se, neste estudo, a utilização de método mais rigoroso para remoção dos particulados que conferem essas características a corrente. Logo, o polimento da água faz-se necessário para minimizar a incrustação das membranas, aumentar o tempo de vida útil do módulo, otimizar o processo e garantir maior qualidade do permeado (WANG et al., 2010).

A qualidade da água possui impacto significativo no fluxo da membrana, ou seja, fluido com qualidades ruins requerem fluxos baixos, aumentando a área de membrana, o número de módulos, custo e dimensão do sistema. Em contrapartida, melhores qualidades de água permitem fluxos maiores e menores áreas superficiais de membrana, dimensão e custo do sistema. Para tanto, deve-se analisar alguns parâmetros primordiais para a escolha do pré-tratamento, tais como turbidez e o índice de densidade de sedimentos – SDI (BAKER, 2004).

O SDI mensura a quantidade de sedimentos no fluido em estudo. Uma vez que a qualidade da água de alimentação contém quantidade extremamente elevada de SDI, necessita-se implementar um polimento antes do fluido permear pela membrana da RO (BAKER, 2004). A UF, por exemplo, atinge desempenho de SDI menor que 3, como descrito na Tabela 7, tornando-a um excelente pré-tratamento à RO.

A turbidez indica a quantidade de sólidos suspensos presentes no fluido, assim, quanto maior a turbidez maior a SST e, conseqüentemente, maior o grau de incrustação das membranas. Para fluidos com turbidez de entrada da RO maiores que 1 NTU, prescreve-se pré-tratamento com sistemas de MF ou UF para reduzir o carregamento de sólidos nas membranas e aumentar a durabilidade do módulo (WANG et al., 2010).

Portanto, a vantagem de utilização do sistema de UF como pré-tratamento para a RO é a qualidade da corrente de alimentação. Além disso, dessa forma, aumenta-se o fluxo operacional, reduz-se a taxa de incrustação e quebras da membrana, bem como a frequência de limpeza, os custos operacionais e o tempo de inatividade do sistema (BASILE; CASSANO; RASTOGI, 2019 *apud* BADRUZZAMAN et al., 2019).

#### 3.3.3.4 Modelagem de processos de separação por membranas

O SuperPro Designer® (Intelligen, Inc.) é um software elaborado para facilitar a modelagem de sistemas contínuos, em batelada ou mistos, além de realizar

avaliação econômica e otimização processual em áreas industriais de tratamento de águas residuais, purificação de água, processamento de alimentos, farmacêutica, metalurgia entre outros diversos setores. O simulador, também se tornou popular como ferramenta de ensino acadêmico (INTELLIGEN, 2020).

Para modelagem, deve-se desenvolver um diagrama de fluxo, declarando os materiais utilizados no processo e suas operações. Os bancos de dados do software incluem propriedades físicas e termodinâmicas para mais de 1.200 materiais e, caso o composto desejado não seja encontrado, o simulador possibilita a adição do mesmo baseado em dados já existentes. Para cada operação unitária, o programador inclui um modelo matemático para efetuar cálculos de balanço de massa e energia e, baseando-se neles, é capaz de realizar o dimensionamento dos equipamentos (INTELLIGEN, 2020).

A simulação de processos contínuos, empregados em casos que envolvam grandes volumes de produção, de ultrafiltração e osmose reversa, analisa operações conhecidas como *Concentrate (Feed & Bleed)*. O modelo reproduz fluxos de grande escala com reciclo, em estado estável, com elevada fração de rejeito. A alimentação da membrana é a soma da corrente de entrada e o reciclo do rejeito, enquanto a purga é a parte não reciclada. A fim de modelar o processo, descreve-se os balanços materiais, por meio das equações em sequência (INTELLIGEN, 2020).

Na filtração por membrana em processos contínuos, a Equação 6, descreve a concentração do soluto  $i$  no retido,  $C_{iR}$ .

$$C_{iR} = C_{iF} \left[ \frac{CF}{CF(1 - R_i) + R_i} \right] \quad (6)$$

Em que  $C_{iF}$  é a concentração do soluto na corrente de alimentação,  $R_i$  é o coeficiente de rejeição e  $CF$  é o fator de concentração, que é definido em termos de taxa de fluxo volumétrico de alimentação e retido, pela Equação 7.

$$CF = \frac{Q_F}{Q_R} \quad (7)$$

Na qual,  $Q_R$  é o fluxo volumétrico do retido na purga e  $Q_F$  é o fluxo volumétrico da alimentação.

O rendimento de concentração ( $f_i$ ), representa a razão entre o fluxo de massa do componente retido e o fluxo de alimentação, o qual está descrito pela Equação 8.

$$f_i = \frac{1}{CF + R_i(1 - CF)} \quad (8)$$

O dimensionamento dos equipamentos é definido pela Equação 9. Caso a área calculada para a membrana exceda a área máxima permitida de membrana por unidade, o simulador assume módulo com múltiplas unidades operando em paralelo, com área total de membrana igual à calculada anteriormente. Além disso, sabe-se que o fluxo do permeado depende do tipo de membrana e da composição do fluxo de alimentação. Para o tratamento de água residuais utilizando a RO, o fluxo varia entre 13 – 17 L/m<sup>2</sup>.h e o fluxo das membranas de UF que filtram a água é de até 3 vezes o fluxo da osmose reversa (INTELLIGEN, 2020).

$$A = \frac{Q_F \left(1 - \frac{1}{CF}\right)}{J * N} \quad (9)$$

Nesta equação,  $N$  representa o número de unidades idênticas do módulo em paralelo,  $J$  o fluxo médio de permeado e  $A$  é a área da membrana.

Após o dimensionamento do módulo de filtração, pode-se estimar o custo de aquisição do mesmo, em dólar por metro quadrado (\$/m<sup>2</sup>), relacionado a área filtrante e o tipo de filtro. Para grandes instalações na indústria com a finalidade do tratamento de água, o custo encontra-se entre \$70 e \$100 por m<sup>2</sup> de área de membrana. Ademais, existe o custo associado à substituição periódica das membranas, que é calculado baseando-se no tempo de funcionamento do módulo, custo unitário da membrana, e no tempo de filtração – especificado pelo próprio *software*. Na instalação PSM em indústrias com a finalidade de tratar água, o custo unitário da membrana de RO é de, aproximadamente, \$15/m<sup>2</sup> e para as membranas de UF, entre \$45 a \$60 por m<sup>2</sup> de área de membrana (INTELLIGEN, 2020).

O tempo de vida útil das membranas depende da utilização, de condições de pré-tratamento e funcionamento do equipamento, possuindo durabilidade entre 2 – 5 anos em processos aplicados no tratamento de água (INTELLIGEN, 2020).

## 4 METODOLOGIA

Visando alcançar o objetivo de reduzir o consumo de água industrial por meio do tratamento do efluente terciário como corrente de entrada na estação de tratamento de água para caldeira, realizou-se a sequência de etapas descritas a seguir.

### 4.1 Análise do consumo de água nos diferentes setores da empresa

Para o cálculo da quantidade de água consumida, realizou-se um balanço de massa nas correntes de entrada e saída de cada setor com auxílio da Equação 10 e dos valores instantâneos retirados do *PI ProcessBook*® (historiador de dados operacionais captados através de instrumentos de medição online).

$$\sum \dot{m}_{Entrada} - \sum \dot{m}_{Saída} \pm Geração/Consumo = Acúmulo \quad (10)$$

Na qual,  $\dot{m}_{Entrada}$  e  $\dot{m}_{Saída}$  são, respectivamente, as taxas mássicas de água que entram e saem do sistema analisado.

### 4.2 Análise do consumo, produção de água e efeito econômico na ETAC

O estudo do processo de tratamento de água desmineralizada partiu do entendimento do consumo de água industrial da ETAC 1 e das análises dos principais parâmetros, a fim de substituir totalmente a vazão de entrada de água tratada. Para isto, verificou-se a vazão por hora de água e suas propriedades *versus* os parâmetros receptores da planta de água desmineralizada. Também foram investigados os parâmetros de qualidade final e a produção de água deionizada por hora.

### 4.3 Análise dos parâmetros físicos e químicos do efluente terciário

Os parâmetros da ETE 1 da indústria de papel de celulose foram coletados e analisados pelo laboratório interno da fábrica no dia 13 de setembro de 2022. A caracterização da água residual foi realizada para 1 litro da solução, possibilitando a identificação experimental da concentração dos metais, DQO, turbidez, coloração, pH,

condutividade, fósforo solúvel, SST e SDT. A metodologia específica da empresa está referenciada nas normas técnicas brasileiras, as quais estão descritas em sequência.

A concentração de metais, utilizou a espectrometria de emissão atômica com plasma de Argônio acoplado indutivamente (ICP) para determinação dos metais presentes na amostra de efluente. A análise da DQO, por sua vez, fundamentou-se na NBR 10.357 – métodos de refluxo aberto, refluxo fechado (titulométrico) e refluxo fechado (colorimétrico), com apoio do espectrofotômetro de UV/visível (ABNT, 1988). Para análise de coloração, utilizou-se o espectrofotômetro UV/visível, analisador de pH e agitador magnético, enquanto a turbidez, de acordo com a ISO 7.027, foi avaliada através de um turbidímetro (ISO, 1990).

O procedimento para determinação do pH da amostra, segundo a NBR 9.251, decorreu-se pela metodologia eletrométrica com auxílio do pHmetro (ABNT, 1986). Já a condutividade, referente a norma brasileira NBR 14.340, utilizou o condutivímetro para estipular o parâmetro (ABNT, 1999). Segundo a NBR 12.772, a determinação do fósforo solúvel foi realizada com espectrofotômetro de UV/visível e chapa aquecedora (ABNT, 1992). Por fim, de acordo com a NBR 10.561, a análise de SST e SDT, empregou a metodologia de cone de Imhoff (ABNT, 1988).

Em seguida, foram necessárias análises dos parâmetros para identificar sua influência nas condições finais do emissário e assim, determinar o método adequado de tratamento para reúso.

#### **4.4 Teste preliminar de adsorção**

O teste preliminar de adsorção foi realizado no laboratório interno da fábrica, no dia 13 de setembro de 2022, utilizando-se, como adsorvente, carvão ativado granular (CAG), de origem vegetal a partir de casca de coco de babaçu, fornecido pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Londrina.

Para tanto, 50 gramas de CAG foram colocadas em contato com 1 litro de efluente terciário da ETE 1. A amostra foi deixada sob agitação um agitador mecânico (Corning PC 420-D) por 48 horas. Após, a amostra foi filtrada à vácuo, com papel filtro qualitativo de faixa preta - referência 41, analisada em relação a alguns parâmetros de interesse e comparada com os parâmetros do efluente terciário bruto.

#### **4.5 Avaliação de sistema integrado de membranas para reúso do efluente**

Para avaliar a possibilidade de reutilização do efluente emissário da ETE 1 como água de alimentação na ETAC 1, estudou-se sobre as diferentes possibilidades de metodologia de tratamento avançado por meio de processos de separação por membranas. Foram avaliados os conceitos envolvidos nos processos de ultrafiltração e osmose reversa.

#### **4.6 Simulação computacional para os módulos de membranas**

A modelagem matemática do sistema integrado de membranas foi realizada no software SuperPro Designer®, possibilitando simular a dimensão dos equipamentos, custos operacionais, otimização e avaliação econômica do processo de tratamento de águas residuais, a fim de alcançar qualidade de autonomia e maiores rendimentos. Para tanto, os dados de entrada dos parâmetros de processo já conhecidos foram especificados e, para os desconhecidos, foram criados a partir de dados fornecidos pelo próprio simulador com base em seus próprios compostos ou em outros.

## **5 ANÁLISE DE DADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Neste tópico são abordados a análise de dados e a discussão dos resultados de todos os procedimentos adotados neste trabalho, desde as primeiras constatações que subsidiaram a proposta de redução do consumo de água dentro do processo industrial.

### **5.1 Análise do consumo de água nos diferentes setores da empresa**

A análise do consumo de água nos diferentes setores da empresa, que foram previamente apresentados na Figura 1 do item 3.1, foi realizada com o intuito de identificar quais áreas fabris demandam a maior quantidade deste recurso e, a partir dessa constatação, identificar oportunidades de redução deste consumo pelas especificidades das áreas analisadas, possíveis anomalias e existência de possíveis erros de medição.

No Quadro 3 são apresentados os resultados do consumo de água, calculados pela Equação 10, para as diferentes áreas fabris, um breve compilado das sugestões elencadas em cada setor, dos impactos de sua aplicabilidade e da estimativa de investimento, referentes ao mês de setembro de 2022.

Analisando o consumo de água de cada setor apresentado no Quadro 3, pode-se verificar que o sistema de tratamento de água desmineralizada (ETAC) apresenta um gasto muito superior às demais áreas fabris, consumindo quase 50% a mais do que o segundo setor em maior demanda (evaporação).

Em razão do alto consumo de água demandado nesta área e considerando a análise de todas as possibilidades elencadas, que demonstram a factibilidade de aplicação da proposta neste setor, optou-se por desenvolver este trabalho exclusivamente no sistema de tratamento de água desmineralizada, ainda que seja o único que demandaria, de acordo com as estimativas iniciais, um alto investimento.

**Quadro 3 - Sugestões para redução do consumo de água em cada setor da fábrica**

ÁREAS	SUGESTÕES	IMPACTOS	INVESTIMENTO
ETE	Utilizar efluente terciário na limpeza de equipamentos e abate de espuma	<b>Consumo:</b> 1.695 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> 57 tsa/d***	Baixo
ETAC	Ultrafiltração seguida de Osmose Reversa após tratamento terciário para reutilização do efluente como corrente de entrada	<b>Consumo:</b> 14.000 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> 471 tsa/d***	Alto
CAUSTIFICAÇÃO	Lavar lama com condensado, retornando a água quente do processo como make-up da torre de resfriamento	<b>Consumo:</b> 5.495 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> 185 tsa/d***	Médio
LINHA DE FIBRAS	Utilizar condensado na lavagem da polpa de Eucalipto e Pinus, gerando economia de vapor e redução de efluente do processo	<b>Consumo:</b> Eucalipto – 7.680 m <sup>3</sup> /d de água Pinus - 4.680 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> Eucalipto – 260 tsa/d*** Pinus – 160 tsa/d***	Médio
PLANTA QUÍMICA	Água de selagem* como make-up da Torre de Resfriamento	<b>Consumo:</b> 72 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> 2,45 tsa/d***	Baixo
SECAGEM	Condensar água evaporada da folha de celulose e utilizar o condensado para lavagem de polpa ou pressurizar o evaporado para reutilizar no silo de cavaco do digestor	<b>Evaporado versus produção:</b> MC25 – 117 t/h MC26 – 50 t/h MP27 – 52 t/h **	Médio
EVAPORAÇÃO	- Tratamento do condensado para lavagem de lama e polpa - Trocador de calor para reduzir a temperatura do condensado, utilizado para lavagem de área	<b>Consumo:</b> 9.490 m <sup>3</sup> /d de água <b>Ganho de celulose:</b> 318 tsa/d***	Médio

\*Selo que garante a vedação de equipamentos, geralmente em bombas, evitando vazamento e incrustações.

\*\* MC: Máquina de celulose; MP: Máquina de papel.

\*\*\* tsa/d: tonelada de celulose seca ao ar por dia.

**Fonte:** Autor, 2022.

Logo, realizou-se o tratamento da água bruta na ETA para posterior retirada de sais e particulados que pudessem causar danos e incrustações nas caldeiras. Desta forma, para otimizar o processo e torná-lo mais economicamente circular, sugeriu-se o polimento no efluente terciário para qualificá-lo nos parâmetros similares aos da entrada da ETAC, evitando novas captações no Rio Tibagi. O círculo em vermelho na Figura 1, representa a interligação da ETA e ETE com a proposta para redução do consumo de água na ETAC.

Os demais resultados obtidos no presente estudo são dispostos e discutidos nos tópicos a seguir. Eles foram embasados na literatura, tendo em vista a dificuldade de realizar testes de UF em escala laboratorial em curto período de tempo. Além disso,

foram analisados trabalhos que comprovam a eficácia da qualidade do permeado em sistemas integrados por membrana (UF + RO).

## 5.2 Análise do consumo, produção de água e efeito econômico na ETAC

Em função da disposição da indústria de papel e celulose analisada, esta conta com duas estações de tratamento de água deionizada (ETAC 1 e ETAC 2). Para especificar em qual das ETAC's este estudo foi desenvolvido, utilizou-se como critério comparativo a diferença da primeira etapa do processo, a filtração. A ETAC 2, possui filtros pressurizados como etapa preliminar da desmineralização. Eles evitam contaminações externas, proporcionando redução do consumo de agentes químicos durante o processo. Já a ETAC 1 dispõe de filtros abertos à atmosfera, de modo que pode haver contaminação do fluido com partículas arrastadas pela força dos ventos. Tais partículas, que podem, ou não, ser visíveis a olho nu, podem demandar um aumento da aplicação de químicos durante o processo. Logo, a qualidade da água desmineralizada da ETAC 2 é superior à ETAC 1, justificando a necessidade de melhoria somente da planta de desmineralização com filtros abertos à atmosfera.

Para analisar o consumo de água e a produção de água desmineralizada da ETAC 1, construiu-se uma planilha com as informações do historiador de dados online da empresa (*PI ProcessBook*®) e com o suplemento do Microsoft Excel®, *PI Datalink*®, o qual permite adicionar e realizar, rapidamente, cálculos através de dados operacionais instantâneos.

Para a obtenção dos resultados, primeiramente criou-se uma coluna com todos os dias do mês analisado: neste caso, setembro de 2022. Em seguida, foram preenchidas as células das caixas de dados com as seguintes informações:

- Item de dados – Célula que contém a *tag* a ser analisada;
- Hora inicial – Primeiro dia do mês (01/09/2022);
- Hora final – Último dia do mês (30/09/2022);
- Modo de cálculo – Média do intervalo de tempo analisado;
- Célula de saída – Coluna que recebe os valores instantâneos online do *PI ProcessBook*®.

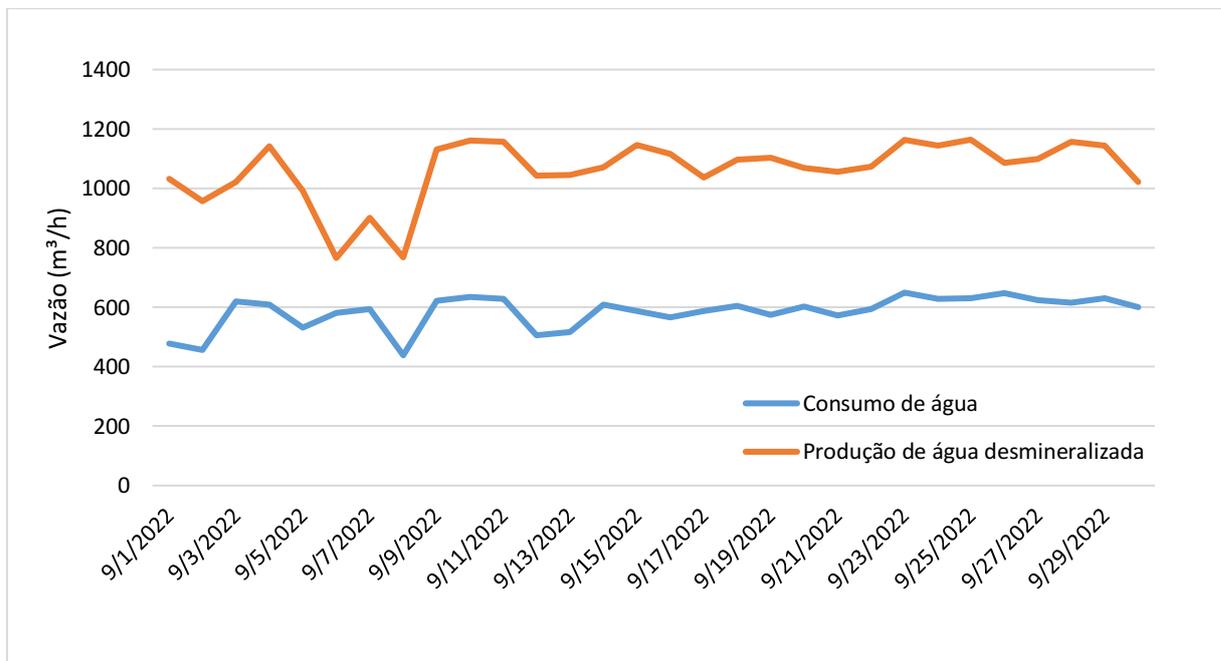
A Figura 18 retrata as caixas de dados calculados no Excel® disponibilizadas pelo suplemento.

**Figura 18 - Caixas de dados calculados retirados do PI Datalink®**

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 19 ilustra a vazão diária de água consumida e de água desmineralizada produzida na ETAC 1 para o mês analisado.

**Figura 19 - Água consumida e produzida diariamente na ETAC 1**



Fonte: Autor, 2022.

Após calculadas as vazões referentes ao mês de setembro, verificou-se que o consumo médio foi avaliado em 585 m³/h e a produção de água desmineralizada ficou em uma média de 1.063 m³/h. Os parâmetros qualitativos de ambas as correntes,

solicitados pelo fornecedor das duas plantas – Suez Environnement Degrémont® – foram descritos nas Tabelas 1 e 5 da seção 3.2.1 e 3.2.3, respectivamente. Paralelo a isto, analisou-se, em 2021 e 2022, a média do consumo de água na entrada da ETAC. De janeiro a setembro de 2022, obteve-se valor de 615 m<sup>3</sup>/h, enquanto em 2021, de janeiro a dezembro, foi de 685 m<sup>3</sup>/h, expressando que não há grande oscilação do consumo médio anual *versus* a produção de celulose. Além disso, vale ressaltar que a produção de água desmineralizada é maior que o consumo de água industrial visto que há reaproveitamento do vapor condensado do processo.

A proposta de substituir totalmente a corrente de água pelo efluente terciário foi analisada possibilitando determinar a economia gerada e o aumento da produção de celulose. Para facilitar, calculou-se a vazão média de água industrial no mês de setembro, que foi igual a 14.040 m<sup>3</sup> por dia. Por conseguinte, utilizando os dados específicos de água na fábrica e do valor de margem de lucro, estimou-se o impacto econômico que a sugestão fornece à indústria. O consumo de água da fábrica de papel e celulose do norte do Paraná, equivale a 29,8 m<sup>3</sup> de água por tonelada de celulose. Já o valor de margem lucrativa, por ser um parâmetro confidencial, foi alterado e, em proporções inferiores, apresenta valor de R\$ 1.050,00 por tonelada de celulose.

Caso houvesse, por exemplo, uma crise hídrica ou captação acima do limite outorgado, com a sugestão validada e em operação, a indústria produziria a mais, aproximadamente, 472 toneladas de celulose ao dia, gerando lucratividade próxima a R\$ 495.600,00 no mesmo período de tempo.

### **5.3 Análise dos parâmetros físicos e químicos do efluente terciário**

Para especificar qual das duas estações de tratamento de efluente (ETE 1 e ETE 2) seria abordada com maior rigor neste estudo, analisou-se as diferenças operacionais entre elas. Como citado na seção 3.2.2, para o tratamento terciário, a primeira utiliza a flotação de ar dissolvido (DAF) e a segunda emprega o tratamento terciário complementar (TTC) por meio da sedimentação do lodo.

Após verificação da qualidade do efluente depois da passagem por ambas as estações de tratamento terciário, verificou-se que a ETE 1 dispõe de maior eficácia para remoção de cor, DQO residual e partículas sólidas quando comparada aos resultados obtidos pela ETE 2, comprovando o êxito do princípio de flotação em

relação à sedimentação. Dessa forma, para continuidade da proposta, optou-se pela ETE 1.

Realizou-se, na sequência, a análise dos parâmetros físicos e químicos do efluente terciário da ETE 1 com o objetivo de examinar e compreender a caracterização por meio de sua composição. Os resultados das análises, realizadas no dia 13 setembro de 2022 no laboratório interno da fábrica de papel e celulose, são apresentados na Tabela 11. A média de vazão do efluente terciário no mês de setembro, pelo processo de flotação foi de, aproximadamente, 3.238 m<sup>3</sup>/h.

Após realizada a análise de caracterização do efluente terciário, comparou-se os dados obtidos com os parâmetros desejados de saída da água industrial – Tabela 1 do item 3.2.1 e verificou-se que algumas propriedades não se enquadram nos valores solicitados, como: cor, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, SST, turbidez e condutividade.

**Tabela 11 - Análise do efluente terciário (ETE 1)**

Parâmetros	Unidade	Valor
pH	-	6,98
Cor	UC	218,0
Al <sup>+3</sup>	mg/L	12,187
Ba <sup>+</sup>	mg/L	0,215
Ca <sup>+2</sup>	mg/L	40,940
Cu <sup>+2</sup>	mg/L	0,008
Fe <sup>+2</sup>	mg/L	0,178
K <sup>+</sup>	mg/L	48,187
Mg <sup>+2</sup>	mg/L	6,336
Mn <sup>+2</sup>	mg/L	0,035
Na <sup>+</sup>	mg/L	470,924
Zn	mg/L	0,039
Fósforo Solúvel	mg/L	0,136
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	76,0
SST	mg/L	57,2
Turbidez	NTU	12,7
Condutividade	µs/cm <sup>3</sup>	3.295,0
SDT	mg/L	2,02

**Fonte:** Autor, 2022.

Portanto, para validar a proposta de reutilização do efluente que sai da ETE, necessitou-se avaliar metodologias de polimento com o intuito de reduzir a concentração dessas propriedades para torná-lo equivalente à água industrial,

evitando a degradação do sistema de troca iônica. Ademais, os valores adequam-se aos limites de descarte exigidos pela legislação, exceto o manganês e a coloração. Porém, sabe-se que antes do despejo do rejeito no Rio Tibagi, existe uma caixa de mistura que é a somatória da água residual advinda da ETE 1, ETE 2 e *by-pass*, onde são controlados todos os parâmetros primordiais para descarte.

Buscando uma melhor compreensão das características ideais para o descarte do efluente e um auxílio na seleção das metodologias adequadas, na sequência, estão descritas algumas importantes propriedades, previamente citadas no item 3.2.2.1.

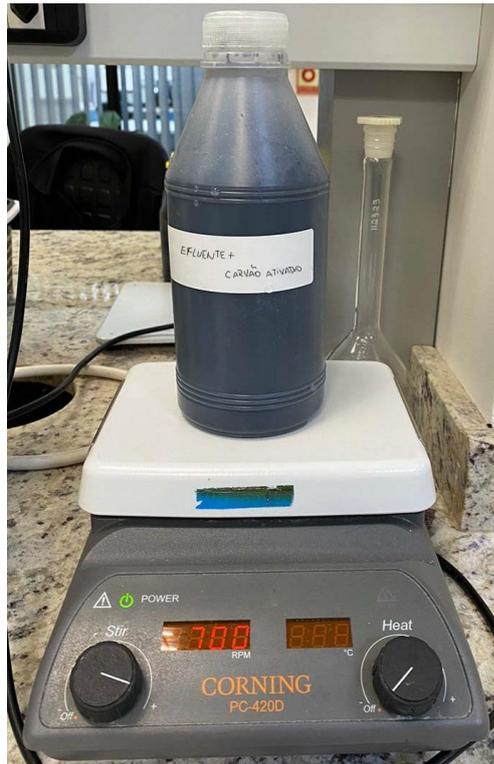
A lignina é responsável pela cor e elevada carga de matéria orgânica de efluentes da indústria de papel e celulose. Os compostos  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  também caracterizam coloração ao fluido, enquanto a turbidez associa-se a SST. Ambos estão vinculados devido a toxicidade dos compostos da lignina que, em excesso, são prejudiciais ao conjunto biológico. Logo, optou-se por uma metodologia na remoção dos dois parâmetros.

A condutividade, expressa a concentração de íons, geralmente sais, presentes no fluido. Logo, este parâmetro engloba a maioria dos cátions descritos na Tabela 9. Para eficácia no tratamento, necessita-se retirá-los para que o valor da condutividade esteja limitado na faixa de 5,0 – 60,0  $\mu\text{s}/\text{cm}$ , como citado na Tabela 1. O  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , por exemplo, determinam a dureza da água residual, sendo retirados em conjunto pelo método que minimiza a condutividade, evitando assim, que os cátions bivalentes sejam arrastados junto com o fluido ocasionando aumento das incrustações nas caldeiras.

Por fim, os particulados retidos no efluente, SST, mesmo que em pouca quantidade, são retirados para minimizar a taxa de incrustações e obstruções nos processos seguintes.

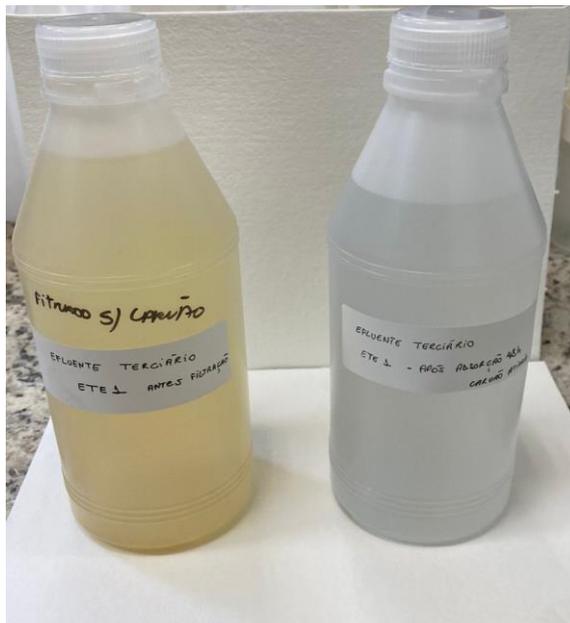
#### **5.4 Teste preliminar de adsorção**

Visando verificar, de modo preliminar, se a adsorção em carvão ativado seria um processo interessante para a diminuição de alguns parâmetros do efluente, realizou-se teste submetendo o efluente bruto ao contato, sob agitação, com carvão ativado granular (Figura 20).

**Figura 20 - Adsorção por agitação mecânica**

Fonte: Autor, 2022.

Ao final do teste preliminar de adsorção e de uma etapa de filtração à vácuo, necessária após a verificação de que parte do carvão ativado granular havia fragmentado, impossibilitando a separação do mesmo por sedimentação, foi possível visualizar a eficácia do teste na redução de coloração do efluente (Figura 21).

**Figura 21 - Comparativo da coloração do efluente antes e após a adsorção**

Fonte: Autor, 2022.

Alguns parâmetros de interesse da amostra do efluente terciário bruto (recipiente à esquerda), descritos pela Tabela 11, foram comparados com os analisados para a amostra após o teste preliminar de adsorção (recipiente à direita). Os resultados da comparação estão representados na Tabela 12.

**Tabela 12 – Comparativo das amostras bruta e após a adsorção**

<b>Parâmetro analisado</b>	<b>Efluente terciário bruto</b>	<b>Efluente terciário após adsorção em carvão ativado</b>
Condutividade ( $\mu\text{s/cm}$ )	3.295,0	3.284,0
pH	6,98	7,55
Turbidez (NTU)	12,7	3,7
Cor (UC)	218,0	42,0
DQO ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ )	76,0	4,0
SDT ( $\text{mg/L}$ )	2,02	2,07
Fósforo solúvel ( $\text{mg/L}$ )	0,136	14,56

**Fonte:** Autor, 2022.

Examinando os resultados obtidos, notou-se que a condutividade, SDT e o pH não sofreram grande alteração após o teste preliminar de adsorção. Já os parâmetros de turbidez e cor do efluente atingiram ótimos resultados experimentais, comprovando a eficácia do processo de adsorção quanto à remoção de coloração e turbidez. A DQO também alcançou excelente grau de redução, potencializando o processo de adsorção. Já a concentração de fósforo solúvel possivelmente apresentou discrepância devido à solubilização dos compostos de fósforo presentes no papel filtro, aumentando a concentração deste parâmetro.

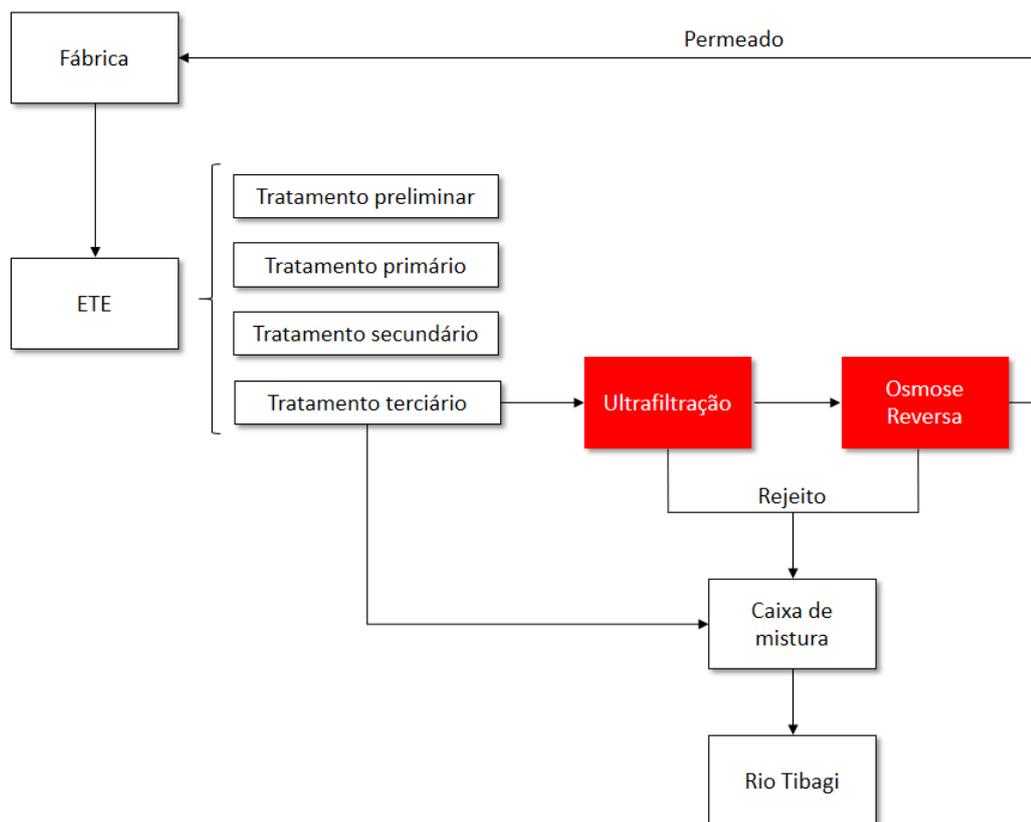
Embora a adsorção tenha apresentado excelentes resultados na redução de alguns parâmetros, para que estes pudessem ser validados, outras análises precisariam ser realizadas. Diante disso, tendo em vista que não foram realizados outros testes para comprovar a eficiência do princípio metodológico da adsorção, os resultados obtidos no teste preliminar não foram considerados para as conclusões deste estudo.

## 5.5 Avaliação de sistema integrado de membranas para reúso do efluente

Reconhecendo que os resultados da adsorção não poderiam ser validados com um único teste, estudou-se outras metodologias capazes de retirar os parâmetros divergentes da água industrial, em especial a alta condutividade do efluente.

Baseando-se em estudos literários, notou-se que os Processos de Separação por Membranas (PSM) são métodos promissores para reúso de efluentes industriais. Desta forma, sugeriu-se o emprego de ultrafiltração (UF) seguido de osmose reversa (RO) como pós-tratamento do efluente terciário para reutilizá-lo como corrente de alimentação da ETAC 1. A Figura 22 descreve a sugestão proposta de reúso do efluente terciário.

**Figura 22 - Fluxograma do sistema de integração por membranas**



Fonte: Autor, 2022.

Vale ressaltar que o efluente gerado pela fábrica era, até então, encaminhado para ETE para tratamento e descarte. Diante disso, como os rejeitos gerados pelo PSM advém do efluente limitado nos parâmetros permitidos pela Resolução CONAMA 430/11, que se refere ao descarte de águas residuais em corpos receptores,

possivelmente os mesmos não necessitam de tratamento, sendo descartados diretamente na caixa de mistura equalizadora do efluente, para posterior descarte no rio.

A proposta sugere que, após finalização do tratamento terciário, parte da vazão do efluente tratado com a metodologia DAF, é fornecido para a corrente de entrada da ultrafiltração a fim de remover cor, turbidez, SST, SDI, bactérias e vírus.

Em sequência, o permeado da UF segue para a osmose reversa visando reduzir a alta condutividade da água residual. A opção pela utilização da RO após o processo de UF deve-se aos parâmetros pré-estabelecidos pelo fornecedor da planta da ETAC, que indicam que redirecionar efluente terciário com condutividade acima de 60  $\mu\text{s}/\text{cm}$  pode desnaturar as propriedades das resinas, impossibilitando sua regeneração e eficiência de ciclo operacional.

Finalmente, após a UF e a RO, a proposta é que o filtrado siga novamente para a fábrica, sendo redirecionado à entrada da ETAC 1.

De acordo com Ordóñez *et al.* (2010), a tecnologia de membrana de UF possibilita a recirculação de água em fábricas de papel e, como exemplo, cita a indústria Stora Enso Uetersen's PM1, na Croácia, que reduziu entre 15 a 20% seu consumo de água.

Segundo Seader (2010), o processo por membranas de UF mais utilizado para reúso de efluentes é do tipo *dead-end* composto por fibras ocas pressurizadas. No mais, necessitou escolher o material de fabricação do módulo, que para o tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose foi o poli (éter sulfona) – PES, devido altas taxas de permeabilidade e baixo consumo energético (FOLLMANN, 2017).

A UF é um PSM eficaz na remoção de particulados, justificando os resultados obtidos na literatura que satisfazem a remoção de turbidez e SST em efluentes de papel e celulose. Follmann (2017) obteve, 93,77% e 92,30% de remoção de SST e turbidez, respectivamente. Neves (2014) atingiu 99% na remoção de turbidez no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose kraft. Cabral (2016) obteve valores próximos ao trabalho anterior, de 99,10% na remoção de turbidez.

Além desses parâmetros, pode-se citar a eficácia de remoção de cor e DQO. Segundo Neves (2014), a aplicação da UF como pós-tratamento do efluente industrial, atingiu remoção de 84,30% de DQO e 84% de coloração. Cabral (2016) obteve taxa de remoção similar, com DQO de 82,75%. Já em relação a cor, o grau de remoção foi superior, atingindo valores de 96,82%.

Segundo Kucera (2015), a rejeição de íons da membrana de poliamida, descritos na Tabela 9, é superior ao índice de rejeição do acetato de celulose. As gamas de temperaturas de membranas de acetato de celulose variam de 18 a 30°C, temperaturas mais baixas provocam a redução do fluxo e aumento de pressões operacionais e temperaturas mais elevadas aumentam a taxa de hidrólise da membrana, diminuindo o tempo de vida útil do sistema.

Somado a isso, sabe-se que o efluente analisado neste estudo, possui pH de 6,98 e, segundo Geankoplis (2018), para eficácia da membrana de acetato de celulose, o parâmetro deve limitar-se de 10 a 11. Logo, o material escolhido da membrana osmótica foi a poliamida suportada em polissulfona, que confere resistência mecânica à película semipermeável.

Por conseguinte, a seleção do módulo da RO foi decorrente a concentração de contaminantes da água residual de papel e celulose por altas cargas condutivas, DQO e SST. Desta forma, optou-se por um módulo tubular com alto custo operacional em vista da melhor qualidade do permeado.

O desempenho da RO na redução da condutividade do efluente foi evidenciada pela literatura. Segundo Lima *et al.*, (1993), o PSM possibilitou a remoção de íons, os quais conferem condutividade ao fluido, sendo concentrados 99% de potássio, cálcio e magnésio, 97% de ferro e alumínio e 95% de sódio. Além do mais, auxiliou na remoção de 93% de sólidos dissolvidos totais e 99% de dureza. Almeida (2002) por sua vez, alcançou 98% de rejeição da condutividade do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose e 87% de remoção de DQO. Flack *et al.*, (2007), no tratamento do efluente ácido do branqueamento, obteve ótimo valor percentual, porém inferior a Lima *et al.*, (1993) referente ao sódio (88,09%) e DQO de 70,80%, abaixo do valor atingido por Almeida (2002). Já em relação aos cloretos, obteve-se excelente taxa de remoção de 99,88%.

Após, verificou-se que os métodos de filtração são eficazes na remoção dos compostos descritos na literatura. Porém, para a finalidade deste estudo, o rendimento parcial não é suficiente. Assim, propõe-se a integração de ambos os sistemas de membranas com o intuito de conferir melhor qualidade do filtrado, evitar incrustações e tornar o processo mais rentável para a indústria. Além disso, utilizar os cartuchos de ultrafiltração como pré-tratamento, prolongam o tempo de vida útil dos elementos da osmose reversa, ocupam pouco espaço e permitem processos operacionais automatizados.

Segundo Ordóñez *et al.*, (2010), após realizar teste piloto em uma estação municipal de tratamento de águas residuais em Madri, na Espanha, concluiu-se que a UF seguida de RO remove do efluente terciário 95% da turbidez, possibilita recuperar, aproximadamente, 85% de água, dispõe de 99% de rejeição de íons, SDI < 3 e DQO abaixo de 5 mg/L.

Segundo Marques (2020), os processo de contra lavagens das membranas são realizados por água e ar. Logo, no período em que a filtração do processo de separação por membrana estiver parada, pode-se redirecionar vazão do permeado para limpeza das membranas acoplada a corrente de ar, evitando assim, a utilização de agente químicos.

## 5.6 Simulação computacional para os módulos de membranas

O presente trabalho utilizou o simulador *SuperPro Designer*® para modelar o sistema integrado por membranas proposto no item 5.5 e, em seguida, avaliou-se o custo econômico do tratamento. Para tanto, necessitou-se analisar cada equipamento e suas particularidades para compor o sistema.

Antes de iniciar a descrição do processo e dos equipamentos, especificou-se as concentrações dos íons, DQO e SST, descritos na Tabela 9. Os cátions foram criados baseando-se em seus próprios compostos, exceto o  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  que utilizaram o potássio como composto base por não possuírem dados no simulador. Utilizando o banco de dados DIPPR 801, encontrou-se as propriedades físicas do cálcio e do magnésio como temperatura e pressão crítica, fator acêntrico, fator de compressibilidade, temperatura do ponto de ebulição, capacidade calorífica e densidade. Após, substituiu-se os parâmetros encontrados sobre as propriedades do potássio fornecidas pelo banco de dados do simulador.

Além dos íons, os parâmetros significativos para simulação (SST e DQO), também foram caracterizados por meio de outros compostos. A SST foi descrita por um carbono insolúvel em água, carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), utilizado na etapa de caustificação da indústria de papel e celulose. A DQO, por sua vez, como citado por MetCalf & Eddy (2003), divide-se entre proteínas, hidratos de carbono, óleos e gordura. A proteína escolhida para representar a parte majoritária do parâmetro foi a lignina, tendo em vista que a mesma possui grande carga de matéria orgânica e confere coloração ao efluente. Os hidratos de carbono, constituídos por moléculas de

carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo o mais comum o carboidrato, constituem a segunda maior composição da DQO, o qual foi representado no simulador pela celulose (CUF, 2013). Por fim, a porcentagem de óleos e gorduras foram descritos por ácidos graxos – lipídeos com cadeias de carbono e carboxila – neste caso, escolheu-se o ácido oleico por ser muito comum em vegetais.

Em seguida, calculou-se a massa de composição em porcentagem de cada componente do efluente que vem do tratamento terciário e que segue para corrente de entrada (S-101) antes da ultrafiltração. Para isto, assumiu-se a densidade da água à 32°C, temperatura média do efluente terciário no mês de setembro, de aproximadamente 995,0 kg/m<sup>3</sup>. Como os valores das cargas iônicas são extremamente pequenos e o programa não aceita mais do que quatro casas decimais, alguns cátions foram desconsiderados (Ba<sup>+</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup> e Zn). A vazão de efluente utilizada foi de 800 m<sup>3</sup>/h, valor acima da média dos anos de 2021 e 2022, para que o permeado final possa atender ambos períodos com margem de fluxo excedente.

A Tabela 13 retrata os compostos e suas respectivas composições.

**Tabela 13 - Composição dos componentes da corrente S-101**

<b>Componentes</b>	<b>Fluxo (t/h)</b>	<b>Composição (%)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
CaCO <sub>3</sub>	0,0498	0,0057	56,49
Celulose	0,0253	0,0029	28,74
Lignina	0,0332	0,0038	37,66
Ácido Oleico	0,0079	0,0009	8,92
Al <sup>+3</sup>	0,0105	0,0012	11,89
Ca <sup>+2</sup>	0,0358	0,0041	40,64
K <sup>+</sup>	0,0419	0,0048	47,58
Mg <sup>+2</sup>	0,0052	0,0006	5,95
Na <sup>+</sup>	0,4134	0,0473	468,82
Água	873,43	99,9287	990.455,62

**Fonte:** Autor, 2022.

A primeira etapa após adição dos componentes foi o transporte do efluente terciário até a entrada da UF (UF-101), realizado através de uma bomba centrífuga (PM-101), mais comum em processos industriais. A principal particularidade deste equipamento é a pressão à 9 bar(g), com 90% de eficiência e potencial energético de

222,22 kW. A UF é alimentada com o fluxo de efluente à 10 bar(g) e em seguida, alterou-se as propriedades solicitadas pelo simulador.

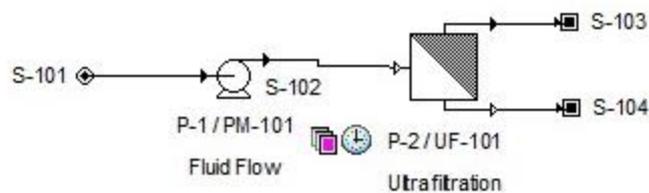
Calculou-se os coeficientes de rejeição de cada componente, baseando-se nos conceitos metodológicos da UF. Para o  $\text{CaCO}_3$ , considerou-se a taxa de remoção da SST de 93,77%, identificada no estudo de Follmann (2017). Para celulose e ácido oleico, baseou-se em Neves (2014), por ter obtido 84,30% de remoção de DQO, o maior grau de retenção do compilado de artigos descritos na Tabela 8. Em relação a lignina, também referente a DQO, considerou-se o resultado da coloração de 96,82%, descobertos por Cabral (2016).

Além disso, alterou-se a razão do permeado pela corrente de alimentação para 90% de recuperação do efluente. O tempo do ciclo deve acompanhar o processo produtivo da indústria de papel e celulose, operando 24 horas com duas horas reservadas para contra lavagem das membranas de fibras ocas. Em caso de parada programada ou de emergência, aproveita-se o tempo para realizar retro lavagens de prevenção, mitigando as incrustações dos módulos.

A UF simulada dispõe de 13 módulos idênticos paralelos, com área de membrana de 138,46 m<sup>2</sup>, pois, segundo Geankoplis (2018), a qualidade do fluido determina a quantidade de módulos e a área de transferência de massa.

A Figura 23 retrata o processo de UF através do simulador *SuperPro Designer*®.

**Figura 23 – Simulação computacional do processo de ultrafiltração (SuperPro Designer®)**



**Fonte:** Autor, 2022.

A corrente superior (S-103) representa a vazão do permeado, enquanto a corrente inferior (S-104) corresponde ao concentrado, ambos após processo de separação por UF. A Tabela 14 descreve as concentrações de cada componente nas respectivas correntes.

**Tabela 14 – Taxa de fluxo das correntes de permeado (S-103) e rejeito da UF (S-104)**

<b>Componentes</b>	<b>S-103 (t/h)</b>	<b>S-104 (t/h)</b>
CaCO <sub>3</sub>	0,0179	0,0319
Celulose	0,0148	0,0105
Lignina	0,0074	0,0258
Ácido Oleico	0,0046	0,0033
Al <sup>+3</sup>	0,0094	0,0010
Ca <sup>+2</sup>	0,0322	0,0036
K <sup>+</sup>	0,0378	0,0042
Mg <sup>+2</sup>	0,0047	0,0005
Na <sup>+</sup>	0,3721	0,0413
Água	786,13	87,30

**Fonte:** Autor, 2022.

O permeado da UF, segue para a entrada da segunda bomba centrífuga (PM-102), que é alimentada pela corrente (S-105) para posterior polimento através da RO. A bomba opera com 90% de eficiência, pressão de 10 bar(g) e potencial energético de 222,22 kW. Após alterar as condições de operação da bomba, adicionou-se a composição da corrente S-103 na corrente S-105.

Sabe-se que o intervalo de pressão teórico para o sistema de RO é de 10 – 50 bar(g) e que a corrente de filtrado da UF é de 10 bar(g), simulou-se o processo com a pressão mínima da RO, sendo necessária apenas uma bomba centrífuga. Caso o sistema demande pressão máxima, são necessárias uma sequência de 3 bombas centrífugas, aumentando o custo do sistema operacional.

Segundo Baker (2004) o PSM é satisfatório na rejeição de 98% de sais e até 100% de material orgânico, porém para calcular os coeficientes de rejeição e adicioná-los no simulador, baseou-se no compilado de artigos sobre o tratamento de efluente na indústria de papel e celulose, descritos na Tabela 10. Para os sais, considerou-se a análise feita por Almeida (2002) que comprova a eficiência de remoção de 97% para o alumínio, 95% para o sódio e 99% para o cálcio, potássio e magnésio. No mais, alterou-se também a eficiência de recuperação do fluido para 90%, como realizado para UF com ciclo de 24 horas, em que duas são para contra lavagens das membranas.

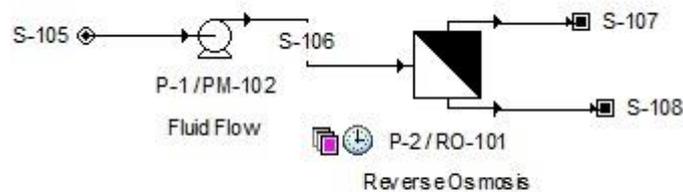
A área máxima de membrana, de 225 m<sup>2</sup>, foi embasada em um orçamento de aluguel de uma planta de osmose reversa, realizado em 2015 na indústria de papel e celulose do norte do Paraná. De acordo com o simulador, para as condições propostas

foram necessários 7 módulos tubulares de poliamida paralelos, com uma área de 201,97 m<sup>2</sup> de membrana.

A Figura 24, representa o processo de simulação da RO realizado pelo *SuperPro Designer*®.

**Figura 24 – Simulação computacional do processo de osmose reversa (SuperPro Designer®)**

Fonte: Autor, 2022.



A Tabela 15 retrata os valores finais do permeado a ser utilizado como água de reúso (S-107) e o concentrado retido pelas membranas (S-108).

**Tabela 15 – Taxa de fluxos de permeado (S-107) e rejeito (S-108) da RO**

Componentes	S-107 (t/h)	S-108 (t/h)
CaCO <sub>3</sub>	0,0161	0,0018
Celulose	0,0134	0,0015
Lignina	0,0066	0,0007
Ácido Oleico	0,0042	0,0005
Al <sup>+3</sup>	0,0020	0,0074
Ca <sup>+2</sup>	0,0027	0,0296
K <sup>+</sup>	0,0031	0,0346
Mg <sup>+2</sup>	0,0004	0,00433
Na <sup>+</sup>	0,1155	0,2566
Água	708,47	77,65

Fonte: Autor, 2022.

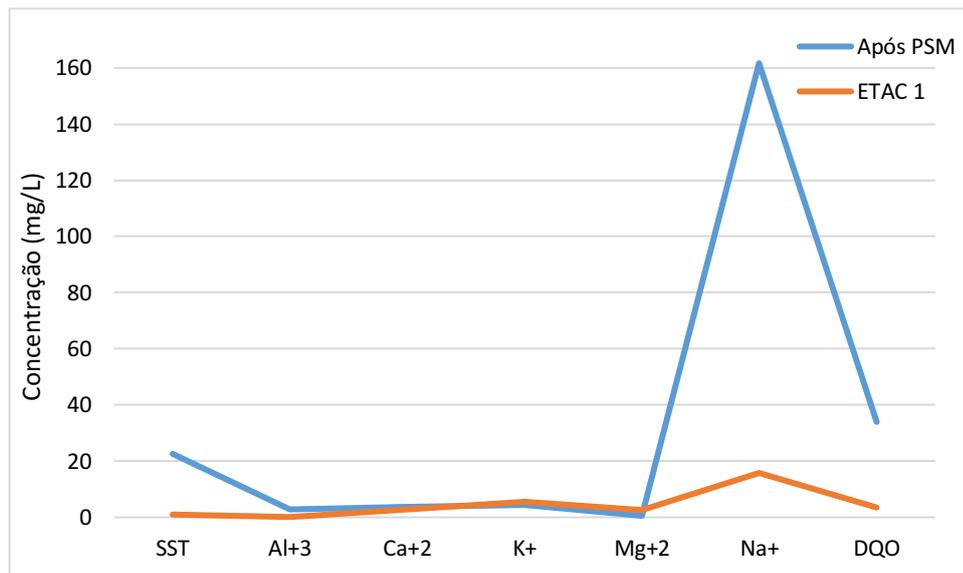
Para fins de comparação com os valores solicitados pelo fornecedor da ETAC 1, a Tabela 16, descreve os parâmetros finais de composição (em %) e de concentração dos componentes (mg/L), considerando uma vazão volumétrica de 708,47 m<sup>3</sup>/h.

**Tabela 16 – Composição e concentração final do permeado**

Componentes	Composição (%)	Concentração (mg/L)
CaCO <sub>3</sub>	0,0023	22,58
Celulose	0,0019	18,72
Lignina	0,0009	9,32
Ácido Oleico	0,0006	5,82
Al <sup>+3</sup>	0,0003	2,81
Ca <sup>+2</sup>	0,0004	3,73
K <sup>+</sup>	0,0004	4,36
Mg <sup>+2</sup>	0,0001	0,54
Na <sup>+</sup>	0,0163	161,66
Água	99,9769	991.820,42

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 25 representa graficamente a comparação entre as concentrações obtidas após a simulação e os parâmetros solicitados para entrada da ETAC 1.

**Figura 25 - PSM versus parâmetros solicitados pela ETAC 1**

Fonte: Autor, 2022.

Ao comparar os resultados, verificou-se que alguns parâmetros, como o íon Na<sup>+</sup>, Al<sup>+3</sup> e DQO, não se enquadraram nos requisitos solicitados pela planta. Provavelmente, essas divergências ocorrem devido a qualidade dos efluentes analisados pelos artigos serem distintas da água residual do presente estudo e removidas em regiões específicas do processo, ocasionando variação das taxas de extrações. Apesar disso, os resultados mostram-se satisfatórios para a sugestão do

sistema integrado por membranas. Verificou-se que, para uma vazão inicial de 800 m<sup>3</sup>/h, o PSM foi eficaz na recuperação de 88,56% de água.

Buscando analisar a viabilidade econômica do processo, utilizou-se o simulador *SuperPro Designer*® para calcular o investimento total em equipamentos, referentes ao ano de 2022, do sistema integrado proposto. O custo foi descrito por unidade, área de membranas e potencial energético de cada bomba.

Em relação às bombas centrífugas sugeridas tanto para a UF quanto para a RO, devido ao fato de ambas possuírem a mesma potência de 222,22 kW, estas possuem, também, o mesmo valor monetário, correspondente a \$ 182.000 dólares.

O custo unitário da UF para uma área de 138,46 m<sup>2</sup> de membrana é de \$ 172.00 dólares, com custo total de \$ 2.236.000 dólares, referentes aos 13 módulos paralelos de fibras ocas. Já o módulo unitário de RO, com uma área de 201,97 m<sup>2</sup> de membrana custa entorno de \$ 38.000 dólares, com custo total de \$ 266.000, relativo aos 7 módulos do processo.

Portanto, o gasto operacional do sistema integrado por membranas seria, aproximadamente, de \$ 2.866.000 dólares. Convertendo o valor para o real, com a cotação do dia 23 de novembro de 2022 de \$ 1 para R\$ 5,40, tem-se que o custo dos equipamentos para PSM é de R\$ 15.476.400,00.

Diante do exposto, verifica-se que a proposta de implementação de um sistema integrado de membranas de ultrafiltração e osmose reversa em substituição total à utilização da água do emissário na entrada da ETAC 1, é uma alternativa interessante para a empresa. Tal constatação justifica-se pelo fato de que, além de ser capaz de suprir as necessidades de tratamento para que o reúso seja possível, esta proposta também contribui com a economia circular, trazendo retorno financeiro à empresa, uma vez que, seriam necessários, aproximadamente, 32 dias para quitar o valor da compra, tendo em vista que só foram considerados os custos dos equipamentos do sistema integrado por membranas.

## 6 CONCLUSÃO

Em decorrência da crescente crise hídrica no Paraná e da alta vazão de água utilizada em indústrias de papel e celulose, propôs-se um sistema de reutilização do efluente terciário para mitigar o consumo e captação do fluido.

Foram analisados, os parâmetros do efluente terciário da ETE 1 e vazão média de água consumida pela ETAC 1, possibilitando a realização do cálculo econômico, estimado de acordo com a margem lucrativa e o específico de água da indústria, ambos em tonelada de celulose.

Para selecionar a metodologia adequada para o pós-tratamento do efluente, foi executado teste preliminar de adsorção onde pôde-se inferir que a operação de transferência de massa foi eficaz na remoção de coloração e turbidez. Sabendo que a condutividade é crítica para qualidade da água de reúso, foi sugerido o sistema integrado por membranas composto de ultrafiltração seguida de osmose reversa.

A simulação do PSM foi realizada no software *SuperPro Designer*® utilizando os dados característicos do efluente terciário, com vazão inicial de 800 m<sup>3</sup>/h. Ao final da simulação, foi comprovada a eficácia do sistema com 88,56% (708,47 m<sup>3</sup>/h) de água disponível para reaproveitamento na ETAC 1. No entanto, o sistema demanda de aperfeiçoamentos, tendo em vista que alguns parâmetros não se ajustaram dentro dos limites solicitados pelo fornecedor da planta.

Com o relatório econômico gerado pelo simulador computacional, inferiu-se que são necessários 32 dias para quitar os equipamentos (2 bombas centrífugas, 13 módulos de UF e 7 módulos de RO). O curto período de tempo para retorno financeiro, deve-se ao alto consumo de água industrial, tendo em vista que caso houvesse a necessidade de cessar a vazão de entrada da estação de água desmineralizada, a indústria se tornaria deficiente em meio milhão de reais por dia.

Portanto, conclui-se que a proposta de implementação do sistema integrado por membranas como pós-tratamento do efluente é uma alternativa atraente, uma vez que cumpre com o objetivo de reduzir o consumo de água. Em decorrência, resultaria no aumento capacitivo, tanto econômico quanto produtivo, da indústria, tornando-a mais circular e sustentável.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, ANA. **Outorga dos direitos de uso de recursos hídricos**. Manual de usos consuntivos da água no Brasil. Brasília, 2019.

ALMEIDA, K. M. de. **Tratamento do efluente alcalino do branqueamento da polpa de celulose pelo processo de separação por membranas**. Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.357**: Águas – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Métodos de refluxo aberto, refluxo fechado – Titulométrico e refluxo fechado - Colorimétrico. 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 9.251**: Água – Determinação do pH – Método eletrométrico. 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14.340**: Água – Determinação da condutividade e da resistividade elétrica. 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12.772**: Água – Determinação de Fósforo. 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10.561**: Águas – Determinação de Resíduo Sedimentável (sólidos sedimentáveis). 1988.

BADRUZZAMAN, M; VOUTCHKOV, N; WEINRICH, L; JACANGELO, J. G. **Selection of Pretreatment Technologies for Seawater Reverse Osmosis Plants: A review**. Desalination, 2019.

BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Raw Material and Pulp Making**. 3. ed. Kanpur, Índia: Elsevier Inc., 2018.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BASILE, A; CASSANO, A; RASTOGI, N. K. **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Reverse and Forward Osmosis: Principles, Applications, Advances**. Elsevier Inc., 2019.

BRASIL. **Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. DOU nº 92, em 16 maio 2011, p.89 , Brasília, 2011.

BRK AMBIENTAL. **Conheça as etapas do processo de tratamento de água**. Blog brk ambiental, 2020. Disponível em: <<https://blog.brkambiental.com.br/etapas-tratamento-de-agua/>>. Acesso em: 21 out. 2022.

CABRAL, B. M. **Tratamento de água branca de indústria de papel por microfiltração e ultrafiltração**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati - PR, 2016.

COPATI. **Rio Tibagi – Nosso maior patrimônio!** Copati, Consórcio do Rio Tibagi, 2019. Disponível em: <<http://copati.org.br/tibagi/>>. Acesso em: 21 out. 2022.

CUF. **Os hidratos de carbon são bons ou maus?** Cuf, 2013. Disponível em: <[https://www.cuf.pt/mais-saude/os-hidratos-de-carbono-sao-bons-ou-maus#:~:text=Os%20hidratos%20de%20carbono%20s%C3%A3o%20um%20macro nutriente%20\(tal%20como%20as,\)%3B%20o%20amido%20](https://www.cuf.pt/mais-saude/os-hidratos-de-carbono-sao-bons-ou-maus#:~:text=Os%20hidratos%20de%20carbono%20s%C3%A3o%20um%20macro nutriente%20(tal%20como%20as,)%3B%20o%20amido%20)>. Acesso em: 03 nov. 2022.

DIPPR 801 database. **Design Institute for Physical Property Data**. New York, 1998.

ENFIL. **Descritivo lógico, documento confidencial – Estação de Tratamento de Efluentes**, 2014.

ENGIE. **Tudo o que você precisa saber sobre a crise hídrica**. Engie – Além da energia, 2022. Disponível em: <[https://www.alemdaenergia.engie.com.br/tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-a-crise-hidrica/?gclid=EAlalQobChMIsZTrpLyC-wlVYuhcCh2iCAQwEAMYASAAEglfV\\_D\\_BwE](https://www.alemdaenergia.engie.com.br/tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-a-crise-hidrica/?gclid=EAlalQobChMIsZTrpLyC-wlVYuhcCh2iCAQwEAMYASAAEglfV_D_BwE)>. Acesso em: 28 out. 2022.

FLACK, F; TESSARO, I. C; WADA, K. **Tratamento do efluente ácido do branqueamento da polpa de celulose por osmose reversa**. Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FLYNN, D.J. **The Nalco Water Handbook**. 3. Ed. Nova York: McGraw Hill, 2009.

GEANKOPLIS, C. J; HERSEL, A. A; LEPEK, D.H. **Transport Processes and Separation: Process Principles**. 5. ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 2018.

Grupo Operсан, Soluções Ambientais. **Dia mundial da água: o papel das indústrias na preservação os recursos hídricos**. São Paulo, 2020. Disponível em: <<http://info.operсан.com.br/dia-mundial-da-agua-o-papel-das-industrias-na-preservacao-do-recurso>>. Acesso em: 19 abril 2022.

HABERT, A.C; BORGES, C.P; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HOWE, Kerry J.; HAND, David W.; CRITTENDEN, John C.; TRUSSELL, R R.; TCHOBANOGLOUS, George. **Princípios de Tratamento de Água**. Cengage Learning Brasil, 2016.

INTELLIGEN, Inc. **SuperPro Designer® - User Guide**. Disponível em: <<https://www.intelligen.com/>>. Acesso em: 27 out. 2022.

ISO. Internation ISO Standard. **ISO 7.027: Water Quality – Determination of Turbidity**. ISO. 1990.

KISLIK, V. S. **Liquid Membranes: Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment**. First edition, Oxford, UK: Elsevier's Science & Technology, 2010.

KUCERA, J. **Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers**. 2. ed. Beverly, MA: Scrivener Publishing, 2015.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 2010.

LIMA, A. F; GAIA, C. A. de M; MENSCH, M. R; LIMA, N. R; VEZZANI, S. M. **Tecnologia de osmose reversa para tratamento de efluentes hídricos de uma fábrica de celulose kraft branqueada**. São Paulo, 1993.

MARQUES, J. F. **Sistema para tratamento de água, efluentes e reúso**. Água Engenharia, 2020. Disponível em: <[www.aguaengenharia.com](http://www.aguaengenharia.com)>. Acesso em: 17 out. 2022.

METCALF & EDDY, Inc. **Wastewater Engineering: Treatment and reuse**. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MOURA JUNIOR, J. C. R. de. **Processo eletro-Fenton no tratamento terciário de efluentes de indústria de celulose e papel**. 157 f. Curso de Engenharia de Materiais, PUC - RJ, Rio de Janeiro, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEVES, L. C. **Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado em uma indústria de papel e celulose**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati – PR, 2014.

OPERSAN. **Entenda as principais etapas do tratamento de efluentes**. Grupo Opersan, 2022. Disponível em: <<https://info.opersan.com.br/etapas-tratamento-de-efluentes>>. Acesso em: 07 nov de 2022.

ORDÓÑEZ, R; HERMOSILLA, D; PÍO, I. S; BLANCO, Á. **Evaluation of MF and UF pretreatments prior to RO applied to reclaim municipal wastewater for freshwater substitution in a paper mill: A practical experience**. Chemical Engineering Journal, Elsevier. Madrid, Spain, 2010.

PELEGRIN, C.D. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. Pós-graduação – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PORCIÚNCULA, Cleiton Bittencourt da. **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Processos de Separação por Membranas**. 2007. 165 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

REIS, E. M. dos; NOZAKI, J.; ISHIKAWA, D. N.; LENZI, E. **Estudos químicos, fotoquímicos e biológicos em efluentes da fabricação de celulose e papel**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

RESENDE, R. **Gestão de recursos hídricos no Brasil: um histórico**. Caxias do Sul, 2019. Disponível em:

<<http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/direitoambiental/article/view/7886/3967#>>.

Acesso em: 19 abril 2022.

ROURE, M.de. **Produção de Papel e Celulose – Como funciona?** Instrumentação e controle, 2018. Disponível em: <[instrumentacaoecontrole.com.br/producao-de-papel-e-celulose-como-funciona/](http://instrumentacaoecontrole.com.br/producao-de-papel-e-celulose-como-funciona/)>. Acesso em: 24 out. 2022.

RUTHEVEN, D.M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, Nova York, 1984.

SCHNEIDER, R.P; TSUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2001.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. Hoboken, Nj: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

SECKLER, S. **Tratamento de Água - Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento**. Grupo GEN, LTC, 2017.

SUEZ ENVIRONNEMENT DEGRÉMONT. **Documento confidencial – Water Treatment Plant**, 2014.

SUEZ ENVIRONNEMENT DEGRÉMONT. **Documento confidencial – Boiler Feedwater Treatment Plant**, 2014.

TADINI, Carmen C.; TELIS, Vânia Regina N.; MEIRELLES, Antonio José de A.; et al. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos - Vol. 2**. Grupo GEN, 2016.

WANG, L. K.; CHEN, J. P.; H. Yung-Tse; SHAMMAS, N. K. **Membrane and Desalination Technologies**. Nova York: Humana Press, 2010.