



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – UFOP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS– ICEB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQUIM



Dhenife Iara Martins

Desenvolvimento de material compósito a partir de nanocelulose e biomassa de eucalipto como alternativa para tratamento de efluente proveniente do processo *Kraft*.

Ouro Preto - MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – UFOP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS – ICEB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUIM

Dhenife Iara Martins

Desenvolvimento de material compósito a partir de nanocelulose e biomassa de eucalipto como alternativa para tratamento de efluente proveniente do processo *Kraft*.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Emanuéli do Nascimento da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini.

Ouro Preto - MG

2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M386d Martins, Dhenife Iara.

Desenvolvimento de material compósito a partir de nanocelulose e biomassa de eucalipto como alternativa para tratamento de efluente proveniente do processo Kraft. [manuscrito] / Dhenife Iara Martins. - 2023.

144 f.: il.: color., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Emanuelli do Nascimento da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Área de Concentração: Química Analítica.

1. Tratamento de efluentes. 2. Celulose. 3. Lignina. 4. Membranas. 5. Adsorção. I. da Silva, Emanuelli do Nascimento. II. Pasquini, Daniel. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 543

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



FOLHA DE APROVAÇÃO

Dhenife Iara Martins

Desenvolvimento de material compósito a partir de nanocelulose e biomassa de eucalipto como alternativa para tratamento de efluente proveniente do processo Kraft

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Aprovada em 03 de março de 2023.

Membros da banca

Dr.^a Emanuelli do Nascimento da Silva - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Daniel Pasquini - Coorientador - Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Alessandro Guarino Lino - LD Celulose
Dr. Sergio Francisco de Aquino - Universidade Federal de Ouro Preto

Emanuelli do Nascimento da Silva, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 19/05/2023



Documento assinado eletronicamente por **Emanuelli do Nascimento da Silva, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/05/2023, às 20:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0528825** e o código CRC **E4701101**.

Para **Antônio** e **Neuza**.

Por me tornarem filha do amor.

“o amor não se compra e nem se merece, o amor se ganha, de graça o recebe.”

“De todos os lados somos pressionados, mas não desanimados; ficamos perplexos, mas não desesperados; somos perseguidos, mas não abandonados; abatidos, mas não destruídos. Trazemos sempre em nosso corpo o morrer de Jesus, para que a vida de Jesus também seja revelada em nosso corpo.” Pra onde eu vou sem você? Não sobra nada sem Teu grande amor.

A Jesus, que com sua humildade colocou o jardim em mim.

Ao meu Papi **Antônio**, que me ensinou o valor do trabalho e o significado verdadeiro de servir. À minha linda Mãe **Neuza**, tenho muitas mulheres de exemplo, mas você a todas supera.

Ao meu irmão **Ilgner**, que mesmo sem saber, está presente em todas as minhas decisões, como um exemplo de pessoa de bom coração e de grande inteligência. Bora pro game?! À minha irmã **Débora** (Bon), que nos ensinou a importância de sermos vulneráveis, cantando constantemente: “Fé na vida, fé no homem, fé no que virá, nós podemos tudo, nós podemos mais”. Sim, é sempre melhor quando nós estamos juntos.

Ao **Schesley**. Obrigada por construir comigo, pouco a pouco, centímetro por centímetro, uma fundação sem rachaduras. Espero que as “Dheni’s” do multiverso encontrem você. Você tem um rosto pra chamarmos de lar.

À minha orientadora, Manu. Por escutar, pacientemente, minhas ideias e não as descartar, mesmo quando pareciam distantes demais da nossa realidade. Você é 10! Muito obrigada mesmo. Ao meu coorientador, Daniel Pasquini, por abraçar esse projeto e por me acolher em seu laboratório.

Aos meus amigos Augusto, Bruno, Karen e Larissa. Pelas risadas, paciência, bons conselhos e principalmente por estarem perto, mesmo eu estando tão longe. À Taciany, por nunca pensar em duvidar. À Cláudia, por transmitir com sabedoria a calma necessária para cada momento. À Mylena, por ser mais sincera do que mereço. À Bia e ao Audson, pois se fosse preciso, vocês topariam esvaziar o oceano comigo, com uma colher.

Aos colegas de trabalho da CENIBRA, em especial Wemerson, Victor, Márcio, Renatinho, Silvano, Cleide, Dângelo, Walaston e Marília, vocês foram o incentivo que eu precisava nas horas de dúvidas. Aos colegas da LD Celulose, em especial Leandro, Miler, Lorena e Thiago (vocês tornaram as madrugadas mais agradáveis, divertidas e cheias de danças). À toda Letra A, por dividirem longas 12h de jornada de forma leve e descontraída. Genivaldo, Danilo e Diego, olha eu chegando no mês das mangas.

Aos professores que fizeram parte da minha formação. Aos colegas da UFU, Gabriela, Anderson e Patrícia, pelas experiências compartilhadas e por cada café da tarde. Aos colegas da UFOP, Renata, Aline e João, que mesmo de longe, me ajudaram demais. Ao Ivan pelos longos áudios me explicando sobre isotermas. À UFOP pela oportunidade de estudo concedida.

“Precisa se perder para achar lugares que não se acham, se não todos saberiam onde fica.” **Hector Barbosa**

RESUMO

O processo de produção de celulose mais difundido no Brasil e no mundo é o *Kraft*. Trata-se de um processo predominantemente químico. Neste, a madeira é digerida com o licor de cozimento, do qual os principais constituintes são NaOH e Na₂S. Os efluentes gerados nesse tipo de processo contêm grande quantidade de lignina, substância que afeta o processo de produção, bem como o tratamento do efluente. O tratamento de efluente amplamente empregado no setor é constituído de uma etapa física e uma etapa biológica, as quais têm finalidade de remover os contaminantes e a matéria orgânica gerados no processo, para que o efluente possa ser despejado no corpo hídrico. No entanto, apesar de tais etapas garantirem que os parâmetros de qualidade estejam dentro dos limites estabelecidos pela legislação, a cor escura do efluente não é removida e a maior parte das indústrias não fecham seus circuitos hídricos reutilizando a água do sistema. Por isso, tendo em vista que os processos de separação por membranas e de adsorção têm ganhado destaque no cenário de tratamento de efluentes, este trabalho visou o desenvolvimento de um material compósito capaz de remover a cor do efluente, bem como melhorar outras das suas características. Para produção do material, foram utilizadas biomassa de eucalipto, polpa celulósica e nanocelulose. Para avaliar as condições de preparo do material, empregou-se um planejamento experimental multivariado do tipo estrela, variando a quantidade de biomassa de eucalipto (nível zero: 0,18 g) e de polpa celulósica (nível zero: 0,225 g). O material obtido foi caracterizado por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura, espessura, porosidade e área superficial. Para avaliação do material como adsorvente, um planejamento experimental multivariado do tipo composto central a dois níveis teve como objetivo definir a influência dos fatores pH (nível zero: 4,93), quantidade de adsorvente (nível zero: 1 g) e tempo (nível zero: 60 min) na resposta da capacidade de adsorção. Por fim, o desempenho do material foi testado como membrana e como material adsorvente, visando a remoção de cor e de demanda química de oxigênio. As membranas tiveram fluxo permeado interessante quando comparado aos de outros trabalhos na literatura, chegando a 2307 L/h.m² para a membrana do ensaio 5 e 1963 L/h.m² para a membrana do ponto central (MPC), sendo que as membranas MPC e dos ensaios 1, 2 e 3 se destacaram na remoção de cor de um efluente ECF (*Elemental Chlorine Free*), removendo 35, 32,3, 29,3 e 28,5%, respectivamente.

Contudo, para um efluente TCF (*Totally Chlorine Free*), a MPC não apresentou similar porcentagem de remoção de cor. Para os estudos de adsorção, foram escolhidas as membranas do ponto central - preparadas com 1,5 g de nanocelulose seca, 0,18 g de biomassa de eucalipto e 0,225 g de polpa celulósica - que foram reduzidas em pedaços menores para serem empregadas como material adsorvente. Os resultados evidenciaram a majoritária influência do pH (3,93) na remoção de cor, gerando novas observações a respeito das características do efluente *Kraft*. Contudo, o material não apresentou um desempenho satisfatório como adsorvente, sendo o desempenho avaliado pelas isotermas de adsorção.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, celulose, lignina, cor, membranas, adsorção, biomassa de eucalipto.

ABSTRAC

The most widespread cellulose pulp production process in Brazil and in the world is Kraft. It is a predominantly chemical process. In the Kraft, the wood is digested with the cooking liquor, of which the main constituents are NaOH and Na₂S. The effluents generated in this type of process contain a large amount of lignin, a substance that affects the production process, as well as the effluent treatment. The effluent treatment widely used in the cellulose sector consists of a combination of a physical and a biological stages, which are intended to remove contaminants and organic matter, so that the effluent can be discharged into the water body. However, although such steps ensure that the quality requirements are within the limits required by legislation, the dark color of the effluent is not removed, and most industries do not close their water circuits by reusing the water. Therefore, considering that membrane separation and adsorption processes have gained prominence in the effluent treatment scenario, this work aimed at the development of a composite material capable of removing the color of the effluent, as well as improving other of its characteristics. To produce the material, eucalyptus biomass, cellulosic pulp and nanocellulose were used. To evaluate the material preparation conditions, a star configuration multivariate experimental design was used, varying the amount of eucalyptus biomass (zero level: 0.18 g) and cellulosic pulp (zero level: 0.225 g). The obtained material was characterized by analysis of scanning electron microscopy, thickness, porosity and surface area. To evaluate the material as an adsorbent, a central composite multivariate experimental design at two levels was employed, with which it was aimed to define the influence of pH (zero level: 4.93), adsorbent mass (zero level: 1 g) and time (zero level: 60 min) on the adsorption capacity. Finally, the performance of the material was tested as a membrane and as an adsorbent material, aiming at removing color and chemical oxygen demand. The membranes had an interesting permeate flux for the study when compared to other works in the literature, reaching 2307 L/h.m² for the membrane of assay n^o 5 and 1963 L/h.m² for the membrane of central point assay (MPC). The MPC and membranes of assays n^o 1, 2 and 3 stood out in removing color from a ECF (*Elemental Chlorine Free*) effluent, removing 35, 32.3, 29.3 and 28.5%, respectively. However, for a TCF (*Totally Chlorine Free*) effluent, MPC did not show a similar percentage of color removal. For the adsorption studies, the membranes of central point assay were chosen - prepared with 1.5 g of dry nanocellulose, 0.18 g of eucalyptus biomass and 0.225 g

of cellulosic pulp - which were reduced into smaller pieces to be used as material adsorbent. The results showed the major influence of the acidic medium (pH = 3,93) in the removal of color, generating new observations regarding the characteristics of the Kraft effluent. However, the material did not show a performance conducted as an adsorbent material, the performance being evaluated by the adsorption isotherms.

Keywords: Effluent treatment, cellulose, lignin, color, membranes, adsorption, eucalyptus biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de um sistema de evaporação múltiplo efeito.	31
Figura 2 - Representação de uma caldeira de recuperação.	32
Figura 3 - Reações com licor preto oxidado e não oxidado.	32
Figura 4 - Fluxograma simplificado do ciclo de recuperação.	34
Figura 5 - Fluxograma simplificado da ETA.	35
Figura 6 - Resíduos emitidos para o efluente no processo Kraft.....	39
Figura 7 - Gráfico comparativo de parâmetros usuais entre processos que utilizam branqueamento ECF ou TCF.	39
Figura 8 - Gráfico comparativo do volume de efluente gerado em fábricas convencionais e modernas.....	40
Figura 9 - Estrutura anatômica da madeira.	46
Figura 10 - Estrutura longitudinal da madeira.....	47
Figura 11 - Modelo da estrutura da celulose em sua fórmula molecular.	50
Figura 12 - Modelo esquemático das estruturas das unidades G e S da lignina.....	54
Figura 13 - Escoamento perpendicular e paralelo em membranas.....	61
Figura 14 - Processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.	68
Figura 15 - Formas de isotermas de adsorção.....	72
Figura 16 - Micrografia da região de fratura da MR, ampliação de 500 vezes.	95
Figura 17 - Micrografia da superfície da MR, ampliação de 500 vezes.....	95
Figura 18 - Micrografia da região de fratura da MPC, ampliação de 500 vezes.....	96
Figura 19 - Micrografia da superfície da MPC, ampliação de 500 vezes.	96
Figura 20 - Micrografia da região de fratura da M1, ampliação de 500 vezes.....	97
Figura 21 - Micrografia da superfície da M1, ampliação de 500 vezes.	97
Figura 22 - Micrografia da região de fratura da M6, ampliação de 500 vezes.....	98
Figura 23 - Micrografia da superfície da M6, ampliação de 500 vezes.	98
Figura 24 - Micrografia da região de fratura da M5, ampliação de 500 vezes.....	99
Figura 25 - Micrografia da superfície da M5, ampliação de 500 vezes.	99
Figura 26 - Fluxo permeado para os diferentes níveis de biomassa de eucalipto e polpa celulósica.....	101
Figura 27 - Gráfico de Permeabilidade à água das membranas produzidas.....	103
Figura 28 - Superfície de resposta considerando a remoção de cor aparente em função dos teores de biomassa e polpa celulósica branqueada.	105

Figura 29 - Material compósito de biomassa de eucalipto, polpa branqueada de celulose <i>Kraft</i> e nanocelulose.....	107
Figura 30 - Gráfico obtido pela análise de porosimetria de Hg.....	108
Figura 31 - Porcentagem de remoção de cor aparente e cor verdadeira em função das variáveis tempo de adsorção e quantidade de material, pH utilizado e quantidade de material e tempo de adsorção e pH utilizado, respectivamente.....	113
Figura 32 - Porcentagem de remoção de DQO total e DQO solúvel em função das tempo de adsorção e quantidade de material, pH utilizado e quantidade de material e tempo de adsorção e pH utilizado, respectivamente.....	114
Figura 33 - Gráfico de Pareto para remoção de cor aparente.....	115
Figura 34 - Gráfico de Pareto para remoção de cor verdadeira.	116
Figura 35 - Gráfico de Pareto para remoção de DQO total.	116
Figura 36 - Gráfico de Pareto para remoção de DQO solúvel.....	117
Figura 37 - Cinética de adsorção do modelo de primeira ordem obtida para a cor aparente do efluente <i>Kraft</i>	118
Figura 38 - Cinética de adsorção do modelo de segunda ordem obtida para a cor aparente do efluente <i>Kraft</i>	118
Figura 39 - Modelo de Langmuir para adsorção com material compósito.....	120
Figura 40 - Modelo de Freundlich para adsorção com material compósito.....	120
Figura 41 - Isotermas de adsorção para o modelo de Freundlich, Langmuir e Experimental.	121
Figura 42 - Variação da cor aparente e cor verdadeira com o tempo, após ajuste de pH e na ausência de material compósito.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de reagentes químicos de branqueamento, suas funções, vantagens e desvantagens.	28
Tabela 2 - Operações unitárias em uma ETE.	37
Tabela 3 - Operações unitárias nos diferentes níveis de tratamento de efluentes.	37
Tabela 4 - Análises elementares das madeiras de eucaliptos com 5 a 12 anos de idade.	48
Tabela 5 - Análises elementares das cascas de eucaliptos com 5 a 12 anos de idade.	48
Tabela 6 - Composição da madeira de árvores folhosas e coníferas, % sobre a massa seca.	49
Tabela 7 - Classificação da nanocelulose.	51
Tabela 8 - Tipos e composição de membranas.	56
Tabela 9 - Dimensões aparentes de pequenas partículas, moléculas e íons.	57
Tabela 10 - Processos de separação por membrana, a força motriz envolvida, o material que é retido, o material que permeia a membrana e suas possíveis aplicações.	58
Tabela 11 - Comparação entre os diferentes tipos de módulos de membranas disponíveis.	60
Tabela 12 - Relação entre a absorção das cores e comprimentos de onda.	80
Tabela 13 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial estrela para a produção do material compósito em formato de membranas.	86
Tabela 14 - Ensaio, níveis das variáveis para cada ensaio e massas utilizadas em cada nível.	87
Tabela 15 - Planejamento fatorial composto central a dois níveis.	91
Tabela 16 - Matriz do planejamento descodificada.	92
Tabela 17 - Percentuais determinados de cada parâmetro para a biomassa de eucalipto \pm desvio padrão.	94
Tabela 18 - Espessura, tempo de filtração, vazão e fluxo permeado para as membranas obtidas em cada ensaio.	100
Tabela 19 - Descrição de Membranas Filtrantes Comerciais.	102
Tabela 20 - Valores de remoção para cor aparente e DQO do efluente geral da fábrica após filtração nas membranas.	104

Tabela 21 - Porcentagem de remoção de cor e DQO em efluente TCF utilizando membranas MPC.	106
Tabela 22 - Propriedades do material compósito MPC.	108
Tabela 23 - Classificação IUPAC de materiais porosos em função das dimensões de seus poros médios.	109
Tabela 24 - Porcentagens de remoção de cor aparente, cor verdadeira, DQO total e DQO solúvel para os pontos do planejamento após adsorção.	112
Tabela 25 - Porcentagem de remoção de cor aparente e de cor verdadeira após testes de adsorção.	117
Tabela 26 - Cor aparente para o efluente em diferentes concentrações antes e após 90 min de adsorção.	119
Tabela 27 - Porcentagem de remoção da cor do efluente após ajuste de pH em 3,93 com o passar do tempo, na ausência de material compósito.	122

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	PROCESSO <i>KRAFT</i>	23
3.1.1	Unidade de Polpação	23
3.1.1.1	Preparo dos cavacos	23
3.1.1.2	Cozimento.....	24
3.1.1.3	Lavagem e depuração	26
3.1.1.4	Branqueamento.....	27
3.1.2	Unidade de Recuperação	30
3.1.2.1	Evaporação.....	30
3.1.2.2	Caldeira de recuperação	31
3.1.2.3	Caustificação.....	33
3.1.3	Utilidades.....	34
3.1.3.1	ETA.....	34
3.1.3.2	ETE.....	36
3.2	COMPOSIÇÃO ANATÔMICA E QUÍMICA DA MADEIRA	45
3.2.1	Composição anatômica da madeira	45
3.2.2	Composição química da madeira	47
3.2.2.1	Celulose.....	49
3.2.2.2	Hemiceluloses	52
3.2.2.3	Lignina	52
3.2.2.4	Extrativos.....	54
3.3	MEMBRANAS	55

3.3.1	Módulos de operação.....	59
3.3.2	Polarização por concentração e <i>Fouling</i>	60
3.3.3	Osiose Reversa.....	62
3.3.4	Ultrafiltração.....	63
3.3.5	Microfiltração.....	64
3.3.6	Nanofiltração.....	65
3.3.7	Eletrodialise.....	66
3.4	ADSORÇÃO.....	67
3.4.1	Área superficial ou tamanho da partícula.....	68
3.4.2	Propriedades do adsorvente e adsorvato.....	69
3.4.3	Temperatura.....	69
3.4.4	pH.....	70
3.4.5	Isotermas de adsorção.....	71
3.4.5.1	Isoterma de Langmuir.....	74
3.4.5.2	Isoterma de Freundlich.....	75
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL E EFLUENTE.....	76
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
3.5.2	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	77
3.5.3	Fluxo.....	79
3.5.4	Análises de cor e DQO.....	79
4	METODOLOGIA.....	81
4.1	BIOMASSA RESIDUAL.....	81
4.1.1	Consistência.....	81
4.1.2	Teor de Cinzas.....	82
4.1.3	Extrativos.....	83
4.1.4	Teor de Lignina.....	84
4.2	MATERIAL COMPÓSITO.....	86

4.2.1	Preparo das membranas	86
4.2.2	Fluxo	88
4.2.3	MEV	88
4.2.4	Porosimetria de mercúrio.....	89
4.3	EFLUENTE	89
4.3.1	Cor.....	90
4.3.2	DQO	90
4.3.3	pH e condutividade	91
4.4	ADSORÇÃO.....	91
4.4.1	Tempo de equilíbrio	93
4.4.2	Isotermas.....	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	94
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMPÓSITO	94
5.2.1	MEV	94
5.2.2	Fluxo permeado	100
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	103
5.4	ADSORÇÃO	107
5.4.1	POROSIMETRIA DE MERCURIO	107
5.4.2	ENSAIOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	110
6	CONCLUSÃO	126
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	127
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico das indústrias trouxe inúmeros benefícios para a sociedade como um todo, destacando-se as indústrias químicas, que conseguiram inovar na obtenção de matérias-primas importantes para a saúde, alimentação, estruturas físicas e educação. No entanto, as mudanças climáticas vêm sendo ensejo para questionamentos quanto ao real benefício do crescimento industrial.

De acordo com o economista estadunidense Thomas Sowell (2011) não é nenhuma novidade o fato de que enormes mudanças ocorrem no planeta terra desde muito antes dos seres humanos aparecerem. Fósseis de criaturas marinhas já foram encontrados em formações rochosas do Monte Everest, há estudos que mostram que a terra era mais quente na idade média e muitas controvérsias quanto às estatísticas que buscam explicar a razão das mudanças climáticas e se o ser humano é a única razão para tal. Cientistas do clima já provaram que a terra esquentou e esfriou várias vezes ao longo dos séculos. A temperatura já mudou e ainda muda. Um livro publicado por S. Fred Singer e Dennis T. Avery, *Unstoppable Global Warming* (2007) argumenta que as temperaturas globais têm subido principalmente por causas naturais, controladas pelo ciclo solar de 1500 anos que sempre controlou a força motriz que tende o aquecimento atual. De forma geral, eles evidenciam com fatos científicos que a terra possui um padrão cíclico de clima.

Em contrapartida, diversas atitudes a níveis globais vêm sendo visadas para conter o “aquecimento global”, como a abertura da COP-26, em Glasgow. Segundo o secretário geral da Organização das Nações Unidas (ONU), “sem ação decisiva, estamos jogando com nossa última oportunidade de, literalmente, inverter a maré”. Realizada em 2021, a conferência COP-26 reuniu chefes de estados de 200 países, entre outras autoridades, com o objetivo de buscar possibilidades para um futuro sustentável. A sustentabilidade deixou de ser apenas pauta ambiental e científica e se tornou objeto de interesse de políticos e do setor privado, cabendo ao setor privado entender que tem papel essencial para tratar a emergência climática (FONSECA JR., 2021).

Vem sendo cada vez mais importante o consumo planejado e consciente dos recursos naturais. Isso traz à tona o foco em reaproveitamento dos resíduos,

como é o caso da indústria celulósica, que procura valorizar seus resíduos lignocelulósicos e tornar essa atitude cada vez mais rentável (BERNI, 2021).

Atualmente, o Brasil ocupa o pódio de um dos maiores produtores de celulose do mundo e durante a recente pandemia, “Coronavírus (COVID-19)”, essa indústria - em direção oposta da maior parte da economia no país - cresceu e é tida como uma indicadora de vendas, uma vez que o aumento da produção é consequência da demanda por seus produtos (OLIVEIRA, 2021).

A crescente demanda por celulose no mundo fez do Brasil um país modelo de produção. O Brasil possui as empresas que transformaram a extração desse polímero em algo altamente rentável e colocou o país entre os que gastam menos recursos para sua produção, graças a muitos anos de estudos que permitiram o cultivo mais rápido e eficaz da madeira utilizada (PINHEIRO, 2011).

Apesar do sucesso do setor de celulose, é fato os impactos ambientais gerados pela alta produção. Em busca de menores impactos, a legislação visa amenizar os danos causados pelas indústrias ao corpo hídrico, estabelecendo parâmetros de controle para o efluente gerado. Sendo assim, essa tem sido uma constante preocupação das empresas, principalmente das indústrias de celulose que possuem em seu escopo um consumo alto de recursos hídricos (ARAÚJO, 2013).

O consumo de água na indústria de celulose está contido principalmente nas etapas de lavagem da madeira, lavagem da polpa, produção de vapor nas caldeiras de recuperação química e biomassa, lavagem dos equipamentos e consumo humano. Com a modernização dos equipamentos, o consumo vem diminuindo, mas ainda assim, representa uma quantidade considerável na utilização dos recursos hídricos, bem como na geração de efluentes (MOUNTEER; MOKFIENSKI; AMORIM, 2005).

O processo de produção de celulose mais difundido no Brasil e no mundo é o *Kraft*. Trata-se de um processo predominantemente químico. Nesse processo a madeira é digerida com o licor de cozimento, o qual consiste em uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio (FERREIRA, 2007). O tratamento de efluentes usualmente empregado nas indústrias que utilizam o processo *Kraft* é composto por duas etapas principais: o tratamento primário e o secundário. Quando insuficientes para remoção dos contaminantes, um terceiro estágio - tratamento terciário - é adicionado (THOMPSON *et al.*, 2001). De uma maneira geral, os tratamentos são compostos por:

a) Primário: gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, decantação, ajuste de temperatura e pH;

b) Secundário: tratamento biológico para consumo da matéria orgânica, normalmente utiliza-se o sistema de lodos ativados ou lagoas aeradas;

c) Terciário: a fim de remover compostos tóxicos e/ou não biodegradáveis ou ainda, complementar o tratamento secundário quando este não é suficiente para atender os parâmetros legais estabelecidos.

O tratamento terciário pode ser realizado com alternativas diferentes, podendo ser realizada a floculação/coagulação, bem como eletrocoagulação e ainda, a junção dos dois, porém, o custo processual é alto (HUBBE *et al.*, 2016).

O efluente derivado do processo *Kraft* carrega potenciais poluidores, pois contém substâncias derivadas da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos), nutrientes (nitrogênio e fósforo) do tratamento e do esgoto sanitário, sólidos suspensos, elementos metálicos, compostos organoclorados (em unidades que utilizam compostos a base de cloro, como o dióxido de cloro), ácidos e compostos fenólicos (THOMPSON *et al.*, 2001). Trata-se de um efluente naturalmente escuro, isso devido a presença de compostos lignocelulósicos, que atribuem uma cor característica e torna mais difícil sua decomposição biológica (CLETO; GUIMARÃES; BUZZINI, 2007). Ainda que a cor desse efluente não necessariamente represente problemas ambientais, ela pode ocasionar dificuldades da penetração da luz no corpo hídrico, dificultar a possibilidade de reuso da água no processo e ainda causar desconforto para a população que reside em torno das instalações fabris.

A resolução CONAMA de número 430 estabelece as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento direto ou indireto de efluentes nos corpos receptores, variando de acordo com sua classe e com seus parâmetros originais. É importante destacar que os principais parâmetros monitorados pelas indústrias para atendimento do padrão legal da legislação são: pH, temperatura, demanda biológica de oxigênio (DBO), turbidez, concentração de metais, óleos e graxas e sólidos suspensos. O Brasil não estabelece padrões de cor para os efluentes, porém a CONAMA propõe que, na ausência de padrões definidos, devem ser adotados valores de referência de acordo com a classe que se enquadra cada corpo receptor.

Por fim, o tratamento usualmente adotado pelas indústrias é insuficiente para obter um efluente livre de compostos resistentes ao tratamento biológico, por exemplo, o fenol e compostos coloidais, principais responsáveis pela cor (VIDAL; VIDELA; DIEZ, 2001). Como alternativa para tal, existem hoje tecnologias avançadas para dar ao efluente uma qualidade superior, atender a legislação, caso esses parâmetros venham se tornar obrigatórios e, ainda, permitir que o efluente seja bom o suficiente a ponto de fechar o circuito de tratamento e reutilizá-lo na unidade industrial (POKHREL; VIRAGHAVAN, 2004).

Considerando o exposto, este trabalho visou a obtenção de um material compósito que fosse capaz de remover cor do efluente e diminuir a demanda química de oxigênio (DQO), possibilitando um posterior estudo da viabilidade de reutilização do efluente dentro da própria unidade bem como o fechamento do circuito hídrico. O material foi testado como membrana e como material adsorvente.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um material compósito para ser utilizado como membrana e/ou como material adsorvente, com o intuito de melhorar os parâmetros do efluente proveniente do processo *Kraft* lançado no corpo hídrico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a produção de material compósito utilizando biomassa de eucalipto, polpa celulósica e nanocelulose;
- Determinar propriedades químicas e físicas da biomassa de eucalipto a ser utilizada, principalmente em relação ao teor de cinzas, extrativos e lignina;
- Selecionar planejamento multivariado de experimentos a fim de otimizar as condições de preparo do material, bem como para avaliar o processo de adsorção;
- Determinar as características do material obtido em relação a porosidade, área superficial, fluxo permeado e análises em MEV, e relacioná-las a capacidade de remoção de cor e DQO;
- Estabelecer a aplicabilidade do material em sistema de tratamento de efluentes, como membrana e como adsorvente, na remoção de cor e DQO, através da caracterização do efluente antes e após separação por membrana e adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO *KRAFT*

O processo *Kraft* é o processo de extração de celulose mais difundido do mundo, isso pois, possibilita o fechamento do ciclo processual e possui alta taxa de recuperação dos insumos usados no processo, tornando-o o mais viável em termos econômico e ambiental. Consiste em cozinhar a madeira com o licor branco, que é composto por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, a fim de se obter a polpa celulósica (FERREIRA, 2007; FAVARO, 2015).

A indústria que emprega o processo *Kraft* pode ser dividida em três unidades, sendo: a unidade de polpação, responsável pela obtenção da polpa celulósica com os parâmetros desejados de alvura e número *Kappa*; a unidade de recuperação, responsável pela recuperação dos químicos utilizados no processo; e a unidade de utilidades, responsável pelo tratamento de água e efluentes, controle dos químicos utilizados e a produção de vapor para geração de energia elétrica (PINHEIRO, 2011; POLOWSKI, 2009).

A seguir, é apresentado o processo *Kraft* subdividido em suas unidades de produção.

3.1.1 Unidade de Polpação

A unidade de polpação é responsável pela obtenção da celulose através da matéria-prima que é a madeira. É composta pelas etapas do processo direcionadas a esse fim. Começando pelo preparo da madeira, cozimento, branqueamento e por fim, secagem e expedição.

3.1.1.1 Preparo dos cavacos

A madeira é a matéria-prima para obtenção da polpa celulósica. Sua qualidade é imprescindível para as características que serão obtidas no produto final (CARVALHO, 2005). Os efeitos da variação nas características da madeira são

maiores do que os efeitos da variação do processo em si (GOMIDE, 2005). Vale destacar que o maior custo do processo é a madeira.

O processo *Kraft* começa com o preparo das mudas de eucalipto, o plantio e a colheita. Em seguida, as toras de madeira são enviadas para a unidade fabril, onde são descascadas, picadas e classificadas de acordo com o tamanho ideal para o processo. As cascas e cavacos não conformes são enviados para a caldeira de biomassa, onde serão queimados como combustível para geração de vapor.

3.1.1.2 Cozimento

O objetivo do cozimento ou da polpação química, como também é chamada, é remover a lignina que funciona como um cimento entre as fibras da madeira e que está presente ainda nas paredes celulares. Desse modo, é possível a obtenção das fibras celulósicas individualizadas (GOMIDE, 1979).

O processo *Kraft* é baseado em tecnologias de cozimento alcalino. As reações químicas do cozimento alcalino da madeira são em sua maioria quebra de ligações éter e reações de hidrólise. O objetivo da polpação é romper a estrutura da lignina, reduzindo o seu tamanho, dissolvendo os seus fragmentos com o licor de cozimento e degradando minimamente os carboidratos (COLODETTE; GOMIDE, 1994; GOMIDE *et al.*, 2005; GOUVEA *et al.*, 2009; COLODETTE; REGAZZI; GOMIDE, 2011).

No processo de cozimento, os cavacos preparados são cozidos com o licor branco ou licor de cozimento, composto por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em um vaso de pressão chamado digestor. Ocorre em temperatura e pressão controlados. Segundo Moczydlower (2002) digestores são vasos de pressão onde a madeira em forma de pequenos cavacos é cozida, com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio em $\text{pH} > 12$.

Da composição do licor branco, o hidróxido de sódio é o principal agente responsável pelo cozimento. A presença do sulfeto de sódio objetiva acelerar a deslignificação, expondo de forma menos agressiva os cavacos ao álcali do licor e melhorando a resistência da polpa obtida (GOMIDE, 1999). Segundo Silva; Gomide e Filho (2001) os efeitos benéficos da adição de compostos de enxofre no cozimento

melhoram o rendimento, a branqueabilidade e a resistência das polpas, sejam elas de árvores coníferas ou folhosas.

O sucesso do processo de cozimento depende de algumas variáveis, entre elas, a temperatura e tempo do cozimento, a sulfidez do licor branco utilizado e pressão do vaso digestor. Precisa ser um processo estável e eficaz, porém é muito complexo e cheio de lacunas operacionais (JANSSON, 2009).

O objetivo dessa etapa é dissolver a lignina presente na madeira sem reduzir a resistência das fibras, daí o nome *Kraft* (forte em alemão) dado ao processo (FAVARO, 2015). O rendimento esperado é de aproximadamente 45 a 54% de celulose para os 100% de cavacos adicionados ao digestor e as condições do cozimento dependem amplamente da estrutura química da lignina que pode variar em diferentes ligações e grupos químicos (SIXTA; RUTKOWSKA, 2006).

De acordo com Sixta; Rutkowska (2006), durante a deslignificação ocorrem 3 fases: a fase inicial, a fase principal e a fase residual. Na fase inicial é removido cerca de 15-25% da lignina; na fase principal remove-se 70% da lignina; na fase residual, a lignina remanescente é removida lentamente.

Uma das principais tecnologias usadas atualmente para o cozimento é a Lo-Solids®, que segundo Marcoccia; Stromberg e Prough (1998) tem como objetivo principal a redução de sólidos residuais da madeira, como extrativos e lignina, nas fases de deslignificação. Neste processo as reações desejadas são alcançadas pela possibilidade de extração do licor preto do sistema em diferentes locais do digestor. Vale ressaltar que as extrações do licor preto são seguidas de injeções de licor branco para manter as concentrações dos reagentes químicos de acordo com o desejado. Segundo Gomide e Gomes (2015) nas diferentes zonas dos digestores é possível trabalhar com fluxo paralelo ou contracorrente de cavacos e licor, bem como estabelecer concentrações específicas de álcali e temperatura e isto torna a operação do digestor seletiva para a deslignificação.

No digestor tem-se a zona de impregnação do cavaco com o licor branco aquecido, que é feita no topo; depois a zona de cozimento, onde ocorrem as reações de deslignificação, e a zona de lavagem, na qual é feita a lavagem da polpa e a remoção da lignina residual, que por fim é enviada como licor preto para a unidade de recuperação química (CORREIA, 2010). Segundo Cardoso (1998), o licor preto é constituído por orgânicos (lignina, polissacarídeos, compostos resinosos e de baixo peso molecular) e inorgânicos (principalmente sais).

As variáveis temperatura, tempo e quantidade de insumos químicos são as principais responsáveis pela deslignificação e pela qualidade da polpa obtida. Atualmente, a qualidade da polpa é medida através do número *Kappa*, que é um parâmetro tido como o principal controlador do processo (RIBEIRO, 2007). O número *Kappa* indica a quantidade de matéria oxidável presente na polpa. O procedimento é descrito pela norma ABNT ISO 302:2005. Segue o princípio de que a pasta celulósica desagregada reage com uma quantidade específica de solução de permanganato de potássio por um determinado tempo.

Das variáveis de saída no digestor, a mais importante é o número *Kappa* que de forma indireta indica a eficiência na remoção da lignina (CORREIA *et al.*, 2018).

3.1.1.3 Lavagem e depuração

Durante o cozimento, ocorre de alguns cavacos não cozinharem devidamente e eles são removidos através de um sistema de depuração mecânica composto por peneiras classificadoras, que retêm cavacos não cozidos, nós e feixes maiores. A polpa aceita é separada do licor na qual está suspensa, para isso, normalmente, usa-se água de etapas posteriores do processo.

A água que é utilizada no sistema de lavagem do pré-branqueamento lava em contracorrente na etapa da depuração, juntamente com condensados de outras áreas, assim também segue em sentido contrário nos difusores e para lavagem da polpa no fundo do digestor. Isso ocorre, pois, a água do estágio seguinte será sempre mais limpa que a do estágio anterior e isso é um modo de fechar o circuito de lavagem.

De acordo com Sixta *et al.* (2006), o arraste de matéria orgânica e inorgânica na polpa celulósica está ligado a eficiência de lavagem e ao fechamento do ciclo de lavagem em contracorrente. A presença desses compostos aumenta o consumo de químicos no branqueamento. Sendo assim, a etapa de lavagem objetiva principalmente remover o material orgânico e inorgânico dissolvido na polpa e nas fibras (BARROCA; SIMÕES; CASTRO, 2002).

3.1.1.4 Branqueamento

Após a saída do cozimento, é comum que as fábricas empreguem um estágio de pré-branqueamento, feito com oxigênio, objetivando já uma prévia remoção da lignina da polpa. A principal vantagem deste estágio prévio é a redução da carga de efluente (AZEVEDO, 2011).

O branqueamento é, de certo modo, uma continuação da deslignificação que ocorre inicialmente no cozimento (NAVARRO, 2004). Seu objetivo é branquear a polpa, que sai do digestor marrom, removendo ou modificando os compostos responsáveis pela cor da celulose (AZEVEDO, 2011). Trata-se de um processo químico que objetiva melhorar a alvura e também a limpeza da polpa celulósica. Para o alcance desse objetivo é feita a remoção e/ou modificação dos grupos cromóforos e leucocromóforos presentes na polpa. O branqueamento é realizado em uma sequência de múltiplos estágios (COLODETTE; SANTOS, 2015).

O branqueamento é realizado em etapas, chamadas de estágios do branqueamento, isso pois, não é possível remover as substâncias responsáveis pela cor da polpa de uma única vez, visto que químicos e condições de processos precisam ser diferentes a depender do objetivo de cada estágio.

As reações de branqueamento envolvem remoção e/ou alteração das substâncias cromóforas presentes na polpa. Logo, se a substância é capaz de remover ou diminuir a conjugação de elétrons de uma molécula colorida é classificada como uma substância com potencial de branqueamento. Todavia, é importante considerar a seletividade da substância a ser utilizada como agente branqueador, para que as fibras de celulose permaneçam intactas, os grupos cromóforos sejam destruídos e a lignina restante seja oxidada (SUESS, 2010; COLODETTE, 2011).

A sequência utilizada varia de acordo com cada unidade fabril e do objetivo da polpa produzida, uma vez que a seletividade do branqueamento varia com a escolha dos reagentes (DENCE; REEVE, 1996). Na Tabela 1 é possível verificar os reagentes de branqueamento, bem como a função de cada um, vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Exemplos de reagentes químicos de branqueamento, suas funções, vantagens e desvantagens.

Reagente Químico	Função	Vantagens	Desvantagens
Oxigênio	Oxida e solubiliza a lignina	Baixo custo; produz efluente livre de cloro, que pode ser reciclado ao sistema de recuperação Química	Requer alto capital; potencial efeito na resistência da polpa quando mal utilizado; aumenta carga para recuperação Química
Cloro	Oxida e clora a lignina	Baixo custo; alta eficiência de deslignificação; efetivo para remover feixes de fibra	Produz efluente de alta toxidez contendo organoclorados; altamente corrosivo
Hipoclorito	Oxida, descolore e solubiliza a lignina	Fácil de preparar e usar; baixo custo	Potencial efeito na resistência da polpa; formação de clorofórmio
Dióxido de cloro	Oxida, descolore e solubiliza a lignina	Eficiente e seletivo; efetivo para remover feixes de fibra; protege a celulose contra degradação quando misturado ao Cl ₂ num estágio de cloração	Requer produção no local de uso; alto custo; formação de organoclorados; altamente corrosivo
Peróxido de hidrogênio	Oxida, descolore e solubiliza a lignina	Fácil de usar; baixo custo; produz efluente livre de cloro, que pode ser reciclado ao sistema de recuperação Química	Potencial efeito na resistência da polpa, se mal utilizado; ineficiente para remover feixes de fibra
Ozônio	Oxida, descolore e solubiliza a lignina	Alta eficiência de deslignificação; produz efluente livre de cloro, que pode ser reciclado ao sistema de recuperação Química.	Requer produção no local de uso; potencial efeito na resistência da polpa; ineficiente para remover feixes de fibra
Hidrossulfitos ou ditionitos	Reduz e descolore a lignina	Remove íons metálicos	Decompõe-se rapidamente; limitado ganho de alvura
Enzimas xilanases	Catalisa a hidrólise da xilana e auxilia na remoção de lignina	Fácil de usar; ambientalmente amigável	Limitada eficácia; custo elevado; potencial efeito no rendimento e na resistência da polpa; aumenta a carga do efluente
Hidróxido de sódio	Hidrolisa e solubiliza a lignina clorada/oxidada	Efetivo e econômico	Escurece a polpa; aumenta a carga do efluente
EDTA ou DTPA	Remove íons metálicos	Melhora a seletividade e eficiência do peróxido	Alto custo

Fonte: Adaptado de Dence; Reeve, (1996); Colodette; Santos, (2015).

Os agentes oxidantes promovem a oxidação, recebem elétrons e sofrem redução. Os mais comuns são o cloro (Cl_2), o dióxido de cloro (ClO_2), hipocloritos (NaClO e $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$), peróxidos (H_2O_2 e Na_2O_2), oxigênio (O_2) e ozônio (O_3), já o de extração mais comumente usado é o hidróxido de sódio (NaOH). O redutor doa elétrons e oxida (GRUNDELIUS, 1991).

As sequências mais comuns hoje em dia são sequências ECF (*Elemental Chlorine Free*) e TCF (*Totally Chlorine Free*), sequências essas que não possuem cloro elementar, isso pois, diminuem os problemas no tratamento de efluentes com a redução significativa do AOX (*Adsorbable Organic Halides*) e conseqüentemente a demanda química de oxigênio do efluente gerado pelo branqueamento. As combinações dos estágios de branqueamento foram evoluindo com a necessidade de obtenção de polpas melhores e ainda, por questões ambientais (COLODETTE *et al.*, 1995).

Azevedo (2011) separou cinco parâmetros importantes para se alcançar o objetivo do branqueamento, são eles: mínima degradação das fibras celulósicas; baixa formação de grupos carbonilas durante o estágio; bom rendimento; baixo custo; e baixo impacto ambiental. Segundo Colodette e Santos (2015), a sequência do branqueamento deve cumprir alguns requisitos: branquear até a alvura desejada, não destruir as fibras, não desperdiçar reagentes, usar equipamentos e reagentes econômicos e causar baixo impacto ambiental.

Após o processo de branqueamento a polpa está pronta para passar pela etapa final do processo de fabricação, a secagem, que visa transformar a suspensão de polpa em uma folha de polpa celulósica e extrair o máximo de água contida nela, deixando-as com cerca de 90% de teor seco. Em seguida, essas folhas são cortadas e empilhadas e estão prontas para serem transportadas ao destino (ZEBER; JARDIM, 2015). Vale ressaltar que a etapa de secagem pode ser dispensada no caso de a polpa celulósica ser usada para fabricação de papel na mesma unidade fabril.

3.1.2 Unidade de Recuperação

A unidade de recuperação objetiva recuperar os químicos utilizados no processo de polpação, em especial o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio - constituintes do licor branco.

3.1.2.1 Evaporação

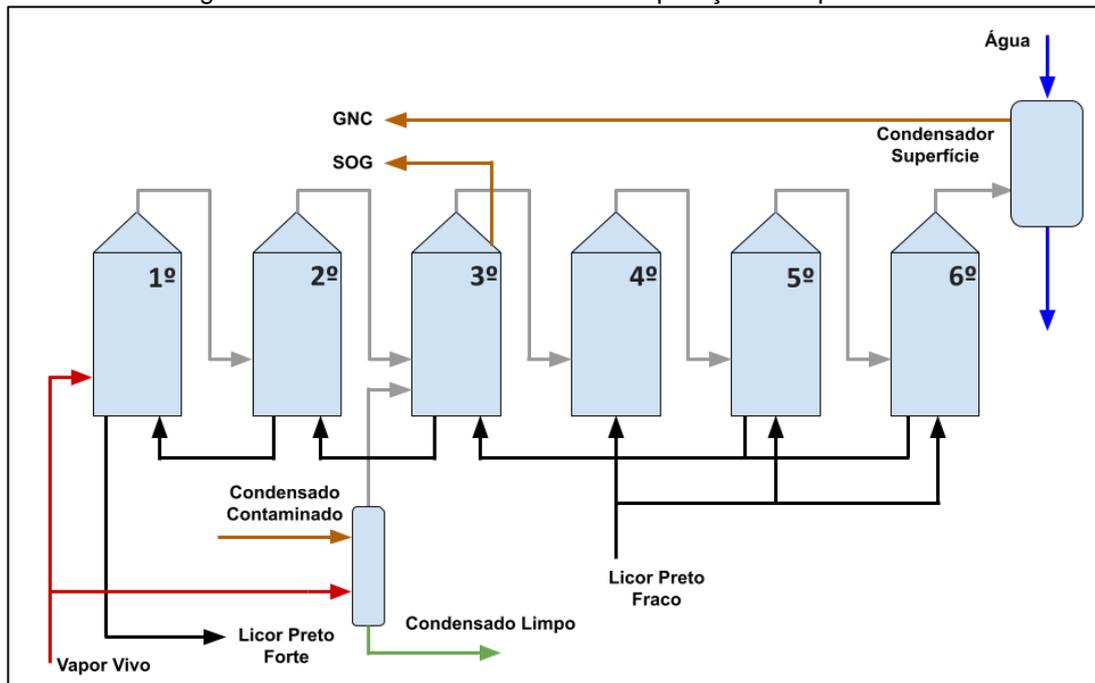
A recuperação é iniciada na evaporação, que é para onde o licor preto é encaminhado com um teor de sólidos de 13 a 17% e precisa sair entre 70 a 80%, com a variação dentro deste intervalo a depender da unidade fabril. A concentração de sólidos no licor é uma importante variável para a eficiência global de geração de vapor na caldeira de recuperação (HUPA, 2004).

A evaporação é uma parte bastante complexa dentro da fábrica de celulose. Trata-se de uma operação unitária para concentrar uma solução através da ebulição de um solvente. Possui como princípio o uso do calor latente da água evaporada de um estágio para o outro. A concentração do licor preto, que chamamos de fraco ao entrar na evaporação, ocorre em um evaporador de múltiplos efeitos, dispostos em série para melhor aproveitamento da energia, de forma que a massa de vapor produzida não seja menor que a consumida pelo sistema (CARDOSO, 1998).

No sistema de múltiplos efeitos o licor preto circula em contracorrente ao vapor do sistema. No primeiro efeito é injetado vapor e no último, licor preto, proporcionando melhor evaporação devido ao tempo de corrida. Então, quanto mais concentrado estiver o licor preto, maior já será também sua temperatura, o que conseqüentemente reduz sua viscosidade permitindo melhor circulação (CARDOSO, 1998).

Na Figura 1, é possível visualizar a disposição de entrada e saída do licor e vapor em uma linha de evaporação, bem como a linha de GNC (Gases Não Condensáveis) e o sistema de separação de gases SOG (*Stripper Off-Gases*).

Figura 1 - Modelo de um sistema de evaporação múltiplo efeito.



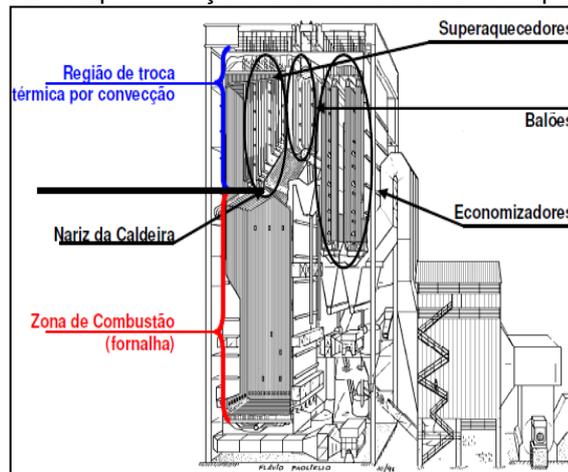
Fonte: A autora, (2022).

3.1.2.2 Caldeira de recuperação

A caldeira de recuperação é utilizada para queima dos orgânicos e fundição e redução dos inorgânicos. Atua como um reator químico na produção de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, como um gerador de vapor através da combustão da matéria orgânica e ainda, como um incinerador de resíduos orgânicos (CARDOSO, 1998).

Há duas regiões importantes na caldeira de recuperação, a zona de combustão (fornalha) e a região de troca térmica (superaquecedores, balões e economizadores). O limite entre essas duas regiões é conhecido como nariz da caldeira (*Bullnose*) (FERREIRA, 2013). A Figura 2 mostra a representação das duas regiões para facilitar o entendimento das operações.

Figura 2 - Representação de uma caldeira de recuperação.

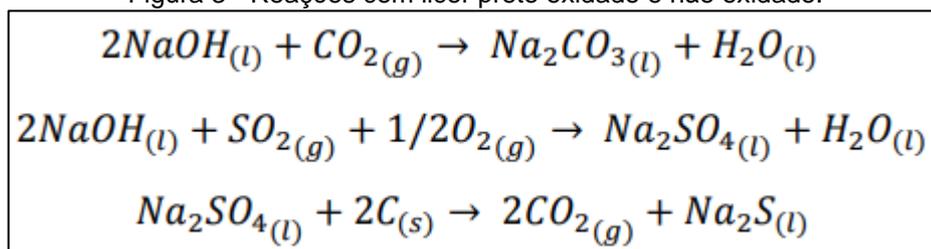


Fonte: Paoliello *et al.*, (2002).

Na região da fornalha, acima dos pulverizadores, ocorre a combustão dos gases produzidos durante a pirólise do licor preto. As reações predominantes nessa zona são a de oxidação de monóxido de carbono e dos gases de enxofre. Para a secagem do licor utiliza-se o calor liberado nas reações de combustão, que ocorrem acima e abaixo desta região. Na zona redutora, o carbono contido no material sólido particulado, gerado durante a pirólise, inicia sua queima na camada inferior da caldeira, fornecendo o calor para as demais reações de redução dos inorgânicos (CARDOSO, 1998).

Os inorgânicos se acumulam no fundo da fornalha onde a atmosfera é redutora e ocorre a redução do sulfato de sódio a sulfeto de sódio. Após a queima, o licor preto dá origem a um fundido que escorre ao tanque dissolvedor (MARTINELLI; NEITZEL; VIEIRA, 2018). A esse fundido dá-se o nome de *Smelt*. As principais reações que ocorrem com o licor preto são a formação do carbonato de sódio e a redução do sulfato de sódio em sulfeto de sódio conforme representado na Figura 3.

Figura 3 - Reações com licor preto oxidado e não oxidado.



Fonte: Adaptado de D'Almeida, (1988).

3.1.2.3 Caustificação

A etapa de caustificação visa recuperar o licor branco utilizado no digestor, a partir do fundido gerado na caldeira.

O fundido citado anteriormente é misturado ao licor branco fraco gerado na caustificação, formando o licor verde bruto que contém principalmente o carbonato de sódio e o sulfeto de sódio. O licor verde bruto passa por um processo de remoção das impurezas para obtenção do licor verde clarificado, que reage com a cal (óxido de cálcio) formando o licor branco, que é enviado para a unidade de polpação, e a lama de cal. A lama de cal é lavada e o seu lavado é o que se chama de licor branco fraco. A parte sólida é enviada para o forno de cal onde o carbonato de cálcio gerado da reação é convertido em cal, fechando o ciclo de recuperação (FIGUEIRÊDO, 2009).

Reis (2013) resume o ciclo de recuperação, como descrito abaixo:

Evaporação: Função de evaporar a água do licor preto fraco (proveniente do cozimento e dos processos de lavagem da polpa) aumentando o teor de sólidos;

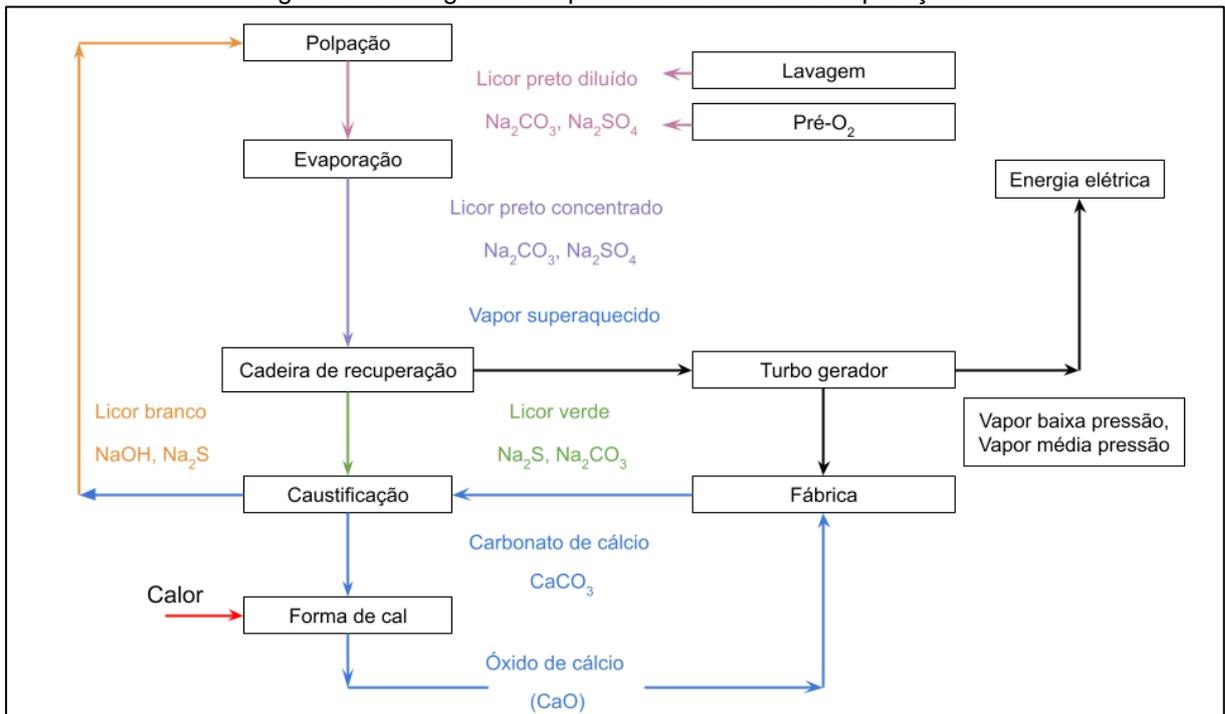
Caldeira de Recuperação: Fazer a combustão do licor preto concentrado, fazendo a redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4) a sulfeto de sódio (Na_2S), que sai da caldeira em forma de fundido (*Smelt*), produzindo o licor verde e consequentemente gerando vapor;

Caustificação: Recebe o licor verde (Na_2S e Na_2CO_3) da caldeira de recuperação, que pela adição de óxido de cálcio (CaO) produz o licor de cozimento (NaOH e Na_2S) e a lama de cal (CaCO_3);

Forno de cal: Converte o carbonato de cálcio (CaCO_3) da lama de cal em óxido de cálcio (CaO) através da queima no forno, liberando dióxido de carbono (CO_2).

De forma simplificada, é possível visualizar um fluxograma do ciclo de recuperação na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma simplificado do ciclo de recuperação.



Fonte: Adaptado de Reis, (2013).

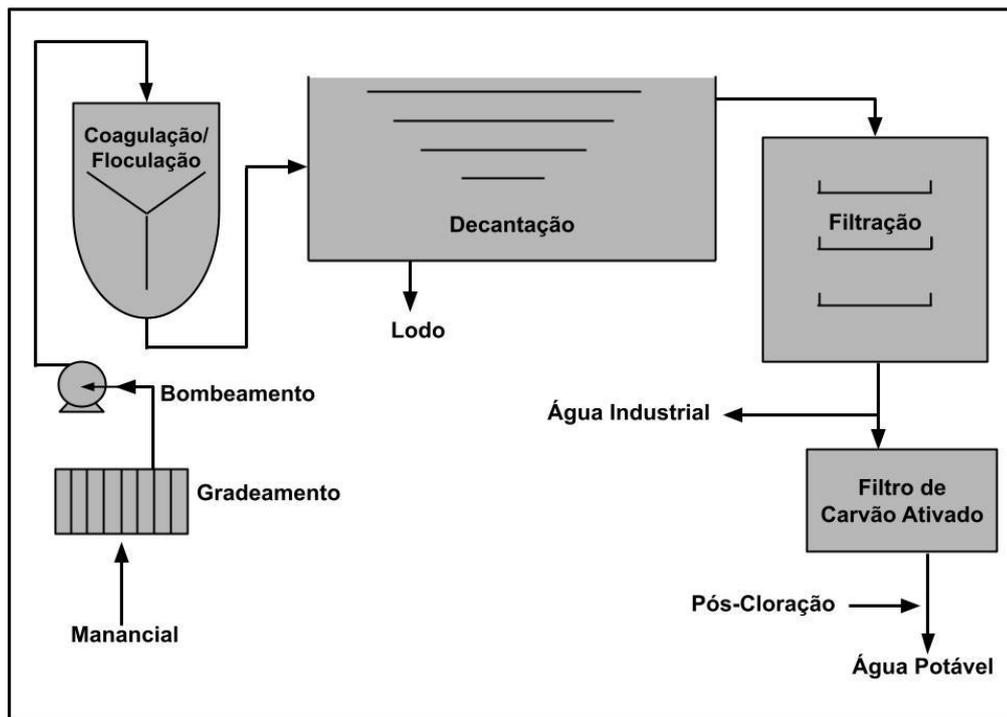
3.1.3 Utilidades

O setor de utilidades de uma indústria que emprega o processo *Kraft* é composto, principalmente, pela Estação de Tratamento de Água (ETA) e pela Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

3.1.3.1 ETA

O objetivo da ETA é remover a turbidez e contaminantes da água bruta. Fazem parte do tratamento as etapas de decantação, aeração, coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção (FARHAOUI; DERRAZ, 2016). De um modo geral, o fluxo do tratamento de água, pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma simplificado da ETA.



Fonte: Adaptado de Viana, (2013).

Coagulação: um coagulante químico é adicionado ao sistema para condicionar os sólidos suspensos e dissolvidos;

Floculação: as partículas desestabilizadas pela coagulação se agregam para formar as partículas floculantes ou flocos;

Decantação: Os flocos agregados sedimentam e podem ser separados da água, por gravidade ou filtração;

Filtração: As impurezas que não decantaram por tamanho ou gravidade são removidas ao passarem por filtros de carvão ativado, pedras e areia;

Desinfecção: Aplicação de cloro para eliminar agentes patogênicos;

Correção de pH: Correção do pH para faixa de trabalho, de modo a preservar a linha de distribuição.

A coagulação tem o objetivo de condicionar a matéria suspensa, coloidal e dissolvida para que em seguida ocorra a floculação. Os principais coagulantes químicos são sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxocloreto de alumínio e sulfato férrico. Ao hidrolisarem com a água, esses produtos geram precipitados insolúveis

que desestabilizam as partículas por adsorção à sua superfície e neutralizando a carga, o que reduz as forças repulsivas (HOWE *et al.*, 2016; PAVANELLI, 2001).

A floculação é a agregação dessas partículas desestabilizadas pela coagulação, de modo que possam ser removidas em seguida por filtração ou sedimentação por gravidade. O objetivo da floculação é produzir essas partículas, por meio de agregação (HOWE *et al.*, 2016).

A filtração é definida por Viana (2013) como a passagem da água por um meio poroso a fim de remover a matéria suspensa. Trata-se de um processo de separação sólido-líquido. Os filtros podem ser de cartuchos, pressão ou gravidade, sendo que os mais comuns no âmbito industrial são os de gravidade e os de pressão.

Na indústria, a água tratada é dividida em água potável para consumo humano e água industrial (que não recebeu o cloro) para uso nos equipamentos e operações unitárias, sendo que a água industrial vai ainda ser desmineralizada e/ou passar por outros sistemas de tratamento mais refinados para remoção de dureza e partículas prejudiciais para alguns processos da unidade, como a caldeira de recuperação, uso do laboratório, sistemas de resfriamento, etc.

3.1.3.2 ETE

O tratamento de efluentes objetiva a remoção de poluentes do efluente para reuso ou lançamento no corpo receptor. A escolha do tipo de tratamento depende das características individuais de cada efluente. A necessidade de cada tipo de efluente depende ainda do corpo receptor, da sua capacidade de autodepuração, ou seja, da capacidade do corpo em restaurar suas características ambientais naturalmente, da diluição do efluente na água e das características do uso da água a jusante do ponto de lançamento. Os contaminantes podem ser removidos por métodos físicos, químicos e /ou biológicos. Pela combinação desses métodos é feita uma estação de tratamento de efluentes (VIANA, 2013). Nas Tabelas 2 e 3, é possível verificar as operações unitárias e os processos envolvidos em uma ETE.

Tabela 2 - Operações unitárias em uma ETE.

Métodos	Operações Unitárias
Físicos	Gradeamento, Desarenadores, Floculação; Sedimentação; Flotação; Filtração.
Químicos	Precipitação Química; Adsorção; Desinfecção; Oxidação Química; Ozonização.
Biológicos	Lodos Ativados; Biodigestão Anaeróbia; Lagoas; Biofiltração.

Fonte: Adaptado de Viana, (2013).

Tabela 3 - Operações unitárias nos diferentes níveis de tratamento de efluentes.

Nível	Operações Unitárias
Preliminar	Gradeamento, peneiras, caixa de areia, caixa de gordura.
Primário	Sedimentação.
Secundário	Filtros biológicos, lodos ativados, oxidação, lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtração.
Terciário ou avançado	Desinfecção (cloro, UV), ozonização, filtração, adsorção, eletrodialise, osmose reversa, troca iônica, remoção de nutrientes (Nitrogênio e Fósforo).
Tratamento de lodo	Espessamento, digestão (aeróbia e anaeróbia), centrifugação, filtração, condicionamento (químico e térmico), incineração, oxidação, compostagem, etc.

Fonte: Adaptado de Viana, (2013).

O tratamento de efluentes é uma etapa crucial para a indústria de celulose e vem evoluindo consideravelmente com o passar dos anos. Otimizações no tratamento, coagulantes, processos oxidativos entre outros métodos, passaram a ser considerados para melhoramento do efluente tratado e para atendimento da legislação.

Os principais fatores a ditarem o processo de tratamento a ser escolhido são: as características do afluente (água emanante ao processo); condições locais; e configuração do sistema de tratamento biológico (BAQUERO-RODRIGUEZ *et al.*, 2022).

Freire (2000) destaca que a indústria de celulose é umas das maiores contribuintes para a contaminação do meio ambiente por compostos

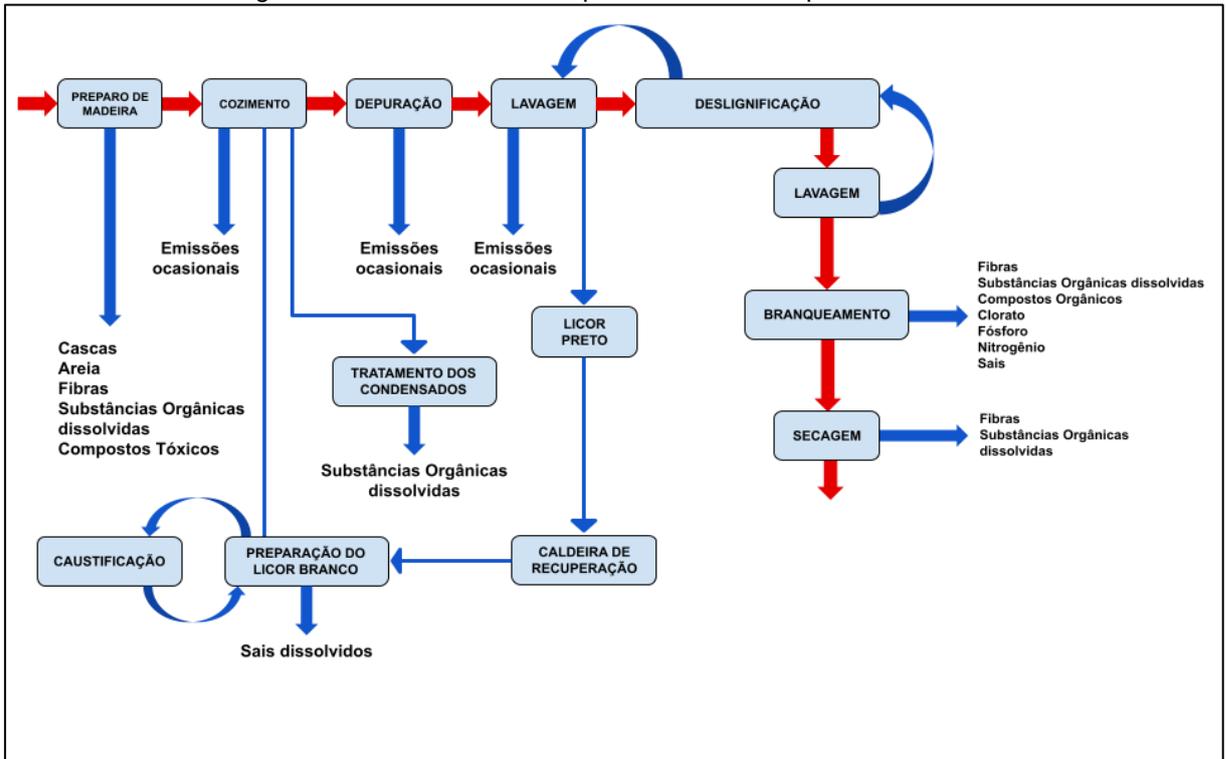
organoclorados, dos quais a maior parte é originada na etapa de branqueamento da polpa.

Piotto (2003) destacou em seu trabalho as cargas emitidas ao efluente em cada etapa do processo *Kraft*, podemos acompanhar a seguir, algumas delas:

- i. Branqueamento: quando feito com compostos de cloro, possuem haletos orgânicos adsorvíveis (AOX), ou seja, substâncias organocloradas, entre outras substâncias orgânicas consumidoras de oxigênio, medidas em forma de DQO;
- ii. Cozimento e evaporação: libera condensados principalmente de metanol, contém ainda terpenos, fenóis e outros compostos orgânicos voláteis (VOC), sendo que boa parte dos condensados consegue passar por sistema “*stripping*” para que sejam queimados na caldeira, evitando maiores contaminações;
- iii. Pátio de madeira: no pátio de madeira, parte do eucalipto chega com casca e é necessário o descascamento, muitas vezes realizado com auxílio de água. Isso faz com que o efluente do pátio carregue significativa carga de matéria orgânica, com potencial poluidor, pois contém extrativos e compostos de cor.

O *International Plant Protection Convention* (2000) apresenta em seus relatórios ambientais algumas etapas do processo de produção como potenciais poluidores, conforme descrito no fluxograma apresentado pela Figura 6.

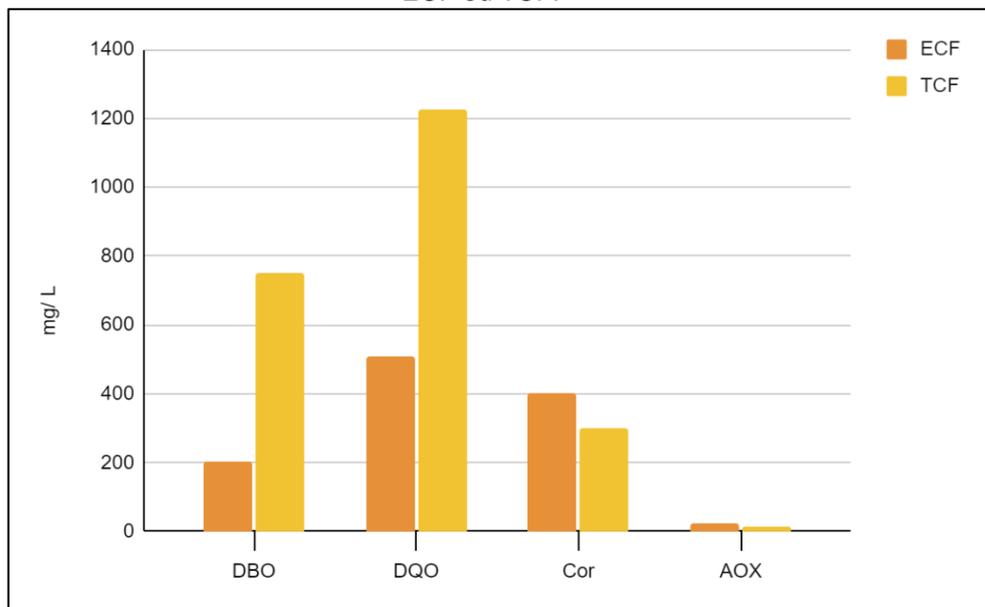
Figura 6 - Resíduos emitidos para o efluente no processo Kraft.



Fonte: Adaptado do IPPC, (2000).

Vale ainda ressaltar as diferenças entre as cargas emitidas ao corpo receptor de processos que utilizam branqueamento ECF e TCF, conforme Figura 7.

Figura 7 - Gráfico comparativo de parâmetros usuais entre processos que utilizam branqueamento ECF ou TCF.

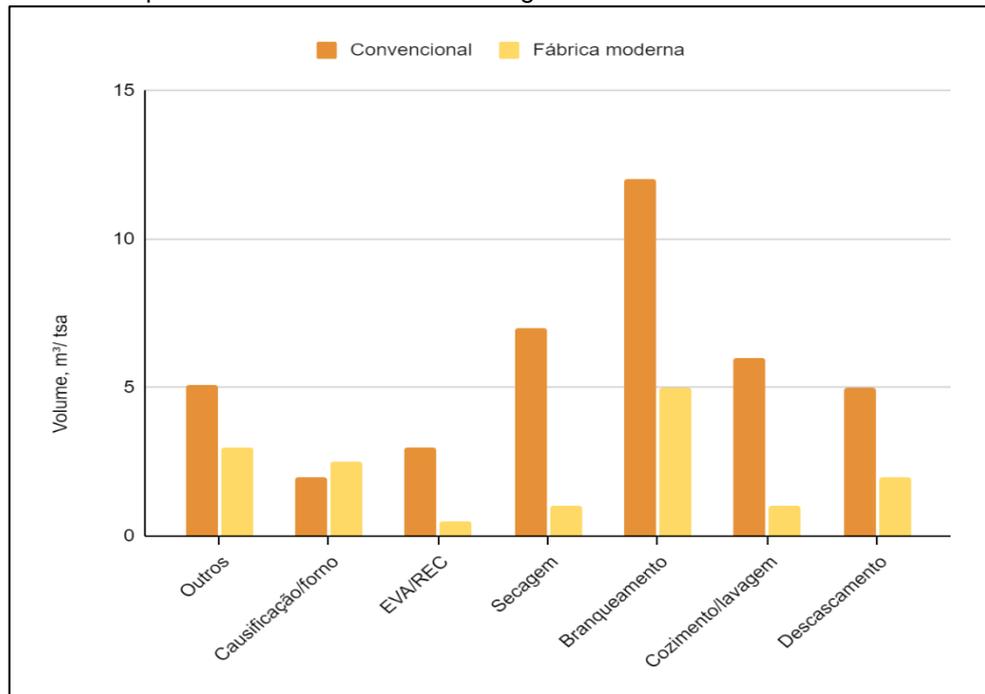


Fonte: Adaptado de Mounteer *et al.*, (2002).

Nota-se que para sequências TCF, ou seja, que não possuem cloro elementar, há uma carga menor de cor e de AOX. No entanto, essa mesma sequência pode aumentar a DQO e DBO nos efluentes, isso pois, há uma maior degradação das fibras (MOUNTEER *et al.*, 2002)

No caso de fábricas modernas ou convencionais, há ainda uma diferença significativa no volume de efluente gerado por cada setor da fábrica, conforme demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico comparativo do volume de efluente gerado em fábricas convencionais e modernas.



Fonte: Adaptado de Ncasi, (2009); Ince *et al.*, (2001); Munteer, (2015).

É notável a diferença entre os volumes de efluentes gerados em cada setor da unidade fabril, sendo este menor em fábricas modernas. Hoje, tem-se no mercado tecnologias modernas de prensas e lavadores com um índice de eficiência significativamente maior, o que aumenta a eficiência das etapas de lavagem e de reaproveitamento dos licores, condensados e água no sistema, diminuindo assim o volume de efluentes gerados.

3.1.3.2.1 Tratamento Primário

O tratamento primário é composto, normalmente, pelo sistema de gradeamento, neutralização, decantação primária e resfriamento do efluente.

Chamamos de efluente com alta carga o que é derivado das etapas do processo que são de alto potencial orgânico poluidor, por exemplo, o efluente do branqueamento, da evaporação e do cozimento. A vazão desses efluentes são misturadas e direcionadas ao sistema de gradeamento para remoção dos sólidos grosseiros, como cascas e rejeitos do processo. Esses efluentes carregam altos teores de DQO e precisam passar por um tratamento biológico antes de serem devolvidos ao corpo receptor.

Em seguida o efluente é enviado ao tanque de neutralização, onde terá o pH ajustado para valores entre 6 a 8 que é o ideal para o sistema de tratamento biológico que será realizado posteriormente, sendo que qualquer valor fora dessa faixa expõe o sistema biológico a condições inadequadas (FOELKEL, 2004). O pH pode ser ajustado com ácido ou base, a depender das características do efluente. Segundo Foelkel (2014) a vida e o crescimento das bactérias presentes no tratamento secundário são sensíveis a variações de pH, por isso a necessidade de um controle contínuo desse parâmetro. Outra razão para controle do pH é evitar acelerar a corrosão e desgaste do sistema. Para atender as condições ideais do tanque de aeração, o efluente precisa ter sua temperatura ajustada, pois assim como para o pH, as bactérias são sensíveis à grandes variações de temperatura. Normalmente a faixa recomendada está em entre 30 e 38°C. O ajuste da temperatura é feito através de uma torre de resfriamento. Trabalhar nessa faixa, garante o melhor desempenho dos microorganismos e ainda o atendimento da legislação, que estabelece que o efluente devolvido ao corpo receptor não pode exceder 35°C.

3.1.3.2.2 Tratamento Secundário

O tratamento secundário é considerado a parte mais importante e crítica do processo de tratamento de efluentes, isso pois, é aqui que ocorre a degradação da matéria orgânica, diminuindo a DQO do efluente e melhorando consideravelmente

os demais parâmetros de medição de qualidade do efluente. Para realização do tratamento biológico podem ser usados os tratamentos aeróbios e os anaeróbios.

Os processos aeróbios decompõem a matéria orgânica de forma controlada e em tempo reduzido, sendo eficiente na remoção de partículas finas em suspensão. Através de um processo oxidativo, os microorganismos do meio degradam a matéria orgânica, utilizando-a como fonte de alimento e energia. Nesse processo o oxigênio é fornecido, comumente, por aeração mecânica ou insuflação de ar. Os sistemas com tratamento aeróbio mais empregados no setor são lagoas de estabilização, filtros biológicos e sistemas de lodos ativados (SANTOS; SILVA, 2017). Em processos anaeróbios, a decomposição da matéria orgânica é feita na ausência de oxigênio.

O processo de lodos ativados é escolhido quando a unidade fabril necessita de alta qualidade do tratamento, porém não dispõe de grandes espaços físicos. Já as lagoas aeradas produzem menos lodo biológico do que outros processos biológicos, porém necessitam de um grande espaço físico (VON SPERLING, 1997). Sendo assim, é necessário avaliar individualmente a necessidade *versus* a conveniência de cada um dos processos.

Nas lagoas de estabilização o tratamento visa a degradação da matéria orgânica por meio de microorganismos que estabilizam os resíduos por oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia, por algas ou por redução fotossintética. É uma opção eficaz de tratamento, mas demanda grande área de implantação. Trata-se de uma operação simples, com poucos equipamentos e manutenção de baixo custo. As variáveis a serem consideradas para sua aplicação são a área disponível, topografia, grau de eficiência e custo. As lagoas de estabilização podem ser classificadas a partir da predominância da estabilização da matéria orgânica, podendo ser facultativas, anaeróbias, aeradas e de maturação (SANTOS; SILVA, 2017).

- I. Lagoas facultativas: o efluente entra continuamente em uma extremidade e sai do mesmo modo na outra extremidade. O tempo de retenção é alto, de modo a garantir que o efluente conclua todas as fases do processo. Nesse processo, o ambiente é oportuno para o sucesso dos processos biológicos. Na superfície da lagoa ocorrem principalmente os processos aeróbios; na parte inferior o material sedimentado é consumido por microorganismos anaeróbios, formando o lodo de fundo. A parcela da matéria dissolvida mais

a matéria orgânica suspensa se dispersam no meio e são degradadas por microorganismos facultativos (bactérias que vivem na presença ou ausência de oxigênio).

- II. Lagoas anaeróbias: lagoas menores e mais profundas. Normalmente, estimadas para efluentes de alta carga orgânica. A degradação e estabilização da matéria orgânica são feitas em ambiente anaeróbio, não permitindo a entrada de oxigênio. No balanço de consumo e produção de oxigênio, o consumo é maior que a produção. O ambiente anaeróbio produz insumos com alto poder energético, como o biogás.
- III. Lagoas aeradas: utilizado em condições anaeróbias e com pequenas dimensões. O oxigênio provém de aeradores, aumentando o custo com manutenção. Os aeradores fornecem energia para a oxigenação da lagoa. Trata-se de uma lagoa facultativa, uma vez que os sólidos sedimentam e formam lodo no fundo que é decomposto de modo anaeróbio.
- IV. Lagoas de maturação: quando este sistema de lagoas é empregado, o objetivo é remover organismos patogênicos. Tem baixa profundidade, para melhor remoção dos patógenos e por isso demandam uma área maior de implantação. As lagoas de maturação são um tratamento econômico para desinfecção do efluente.

Os processos com lodo ativado podem ser divididos de acordo com suas possíveis variações, podendo ser de lodos ativados convencionais ou por aeração prolongada e de fluxo contínuo ou intermitente (SANTOS; SILVA, 2017).

- I. Lodos ativados convencionais: baixo tempo de detenção hidráulica, da ordem de 6 a 8 horas, demandando um volume reduzido do tanque.
- II. Lodos ativados por aeração prolongada (fluxo contínuo): mais tempo de aeração, com idades de lodo entre 18 e 30 dias.
- III. Lodos ativados por batelada (fluxo intermitente): incorporação das unidades do tratamento, processos e operações, ocorrendo dentro do reator, com ou sem aeração, sedimentação, drenagem e repouso. Não recircula o lodo; e a biomassa é retida no reator. Normalmente, empregado em conjunto com o sistema de aeração prolongada.

Destaca-se o processo de lodos ativados convencionais, onde emprega-se a atividade biológica no tanque de aeração. No caso de tanques de aeração com lodo ativado, o efluente é dosado na entrada do tanque, juntamente com ureia e ácido

fosfórico, para suprir a necessidade dos microorganismos do lodo, que devido as características do efluente gerado na unidade pode ser pobre em nitrogênio e fósforo. O tanque de aeração possui aeradores superficiais para transferência de oxigênio ao sistema. Constantemente, devido a atividade biológica, é emitido CO₂ para a atmosfera. O tanque pode ser redondo ou retangular e possui uma configuração de fluxo forçado com vazão de alimentação contínua, que recebe o efluente e o lodo recirculado, removido dos decantadores secundários, por onde é retirado o efluente já tratado por transbordo e do fundo o lodo biológico residual.

O lodo removido do decantador secundário é em partes devolvido ao tanque de aeração, mas uma quantidade significativa é enviada aos adensadores do lodo, que removerão o excesso de água. O lodo adensado pode ser usado para diversos fins, o uso mais comum é para compostagem, mas ainda é possível secar o lodo e queimá-lo em caldeira de biomassa. De qualquer modo, não é vantajoso, economicamente falando, nenhuma das opções e essa é a principal desvantagem do uso dos tanques de aeração: o lodo gerado. No caso das lagoas, a quantidade de lodo produzida é menor, porém o espaço para a disposição das lagoas é maior.

Já a filtração biológica consiste na percolação do efluente a ser tratado por um leito, no qual forma-se uma biomassa que promove a degradação da matéria orgânica pelo contato direto do efluente com essa biomassa. O oxigênio é adicionado ao sistema de forma natural ou não. Trata-se de um processo aeróbio. As variações deste tipo de sistema dependem da forma de inserção do efluente no sistema, podendo ser inserido pela superfície, podendo ser de fluxo descendente, ascendente, entre outros. Em condições ideais de processo a biomassa agregada ao filtro retém a matéria orgânica contida no efluente, por meio de adsorção (SANTOS; SILVA, 2017).

3.1.3.2.3 Tratamento Terciário

O tratamento terciário não é muito comum no Brasil. Visa remover poluentes tóxicos, componentes não biodegradáveis e ainda, complementar o tratamento secundário (VON SPERLING, 1996). O tratamento terciário objetiva remover ou complementar a remoção de poluentes não removidos no tratamento secundário (SANTOS; SILVA, 2017).

A opção por tratamento terciário nas indústrias vem crescendo dia após dia, devido a constantes preocupações ambientais. Todavia, de acordo com o relatório do IPPC (2015), ainda que as indústrias estejam buscando melhorias para o tratamento de efluentes, as indústrias de celulose ainda não alcançaram o patamar de fechar o circuito hídrico do setor.

Segundo Santos e Silva (2017) emprega-se o tratamento terciário quando necessário remover algum poluente não removido no secundário, todavia deve sempre ser considerado a questão do custo e do benefício em questão.

Existem muitas propostas de tratamento em estudos, Araújo (2013) fez um estudo com algumas delas, sendo coagulação e floculação; flotação (por ar disperso e por ar dissolvido); oxidação química; ozonização; e adição de dióxido de cloro, destacando os tratamentos físico-químicos como os mais viáveis, do ponto de vista técnico e econômico.

Santos e Silva (2017) destacam como principais processos de tratamento de efluentes líquidos a nível terciário a osmose reversa, a troca iônica, eletrodialise, evaporação, remoção de sólidos suspensos, remoção de compostos orgânicos com ozônio ou carvão ativado e desinfecção com cloro, permanganato de potássio ou radiação ultravioleta, sendo a escolha do processo dependente do nível de depuração desejado.

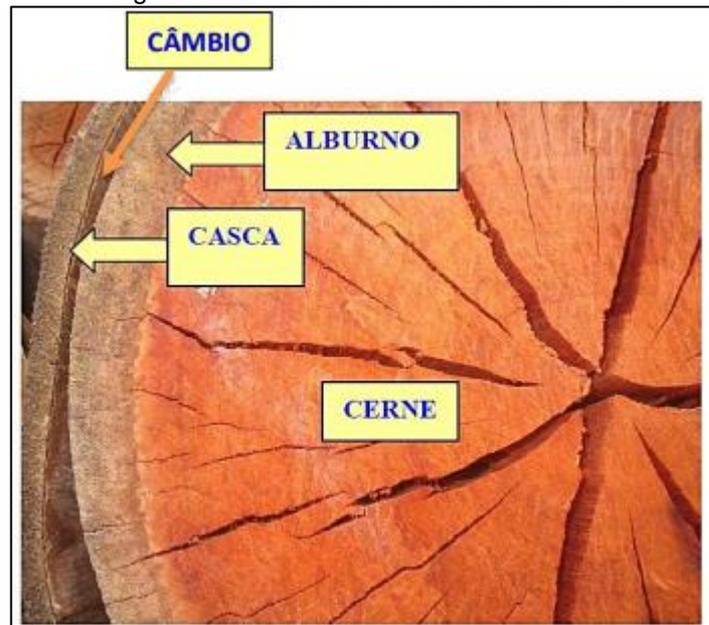
3.2 COMPOSIÇÃO ANATÔMICA E QUÍMICA DA MADEIRA

3.2.1 Composição anatômica da madeira

A madeira é constituída por células alongadas, cilíndricas, ocas e fechadas em seus extremos. O comprimento e diâmetro tem relação de 10 até 50/1. As células são denominadas fibras e estão situadas no eixo longitudinal do tronco da árvore. As madeiras são classificadas como folhosas ou coníferas. Sendo esta última composta por fibras longas de 2 a 6 mm de comprimento e a primeira por fibras curtas 0,7 a 1,5 mm de comprimento. As fibras compõem 60 a 95% do volume da madeira (GOMIDE *et al.*, 2015).

A estrutura anatômica da madeira se inicia pelo tronco. O tronco apresenta externamente a casca e internamente o alburno e o cerne. Conforme destacado na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura anatômica da madeira.

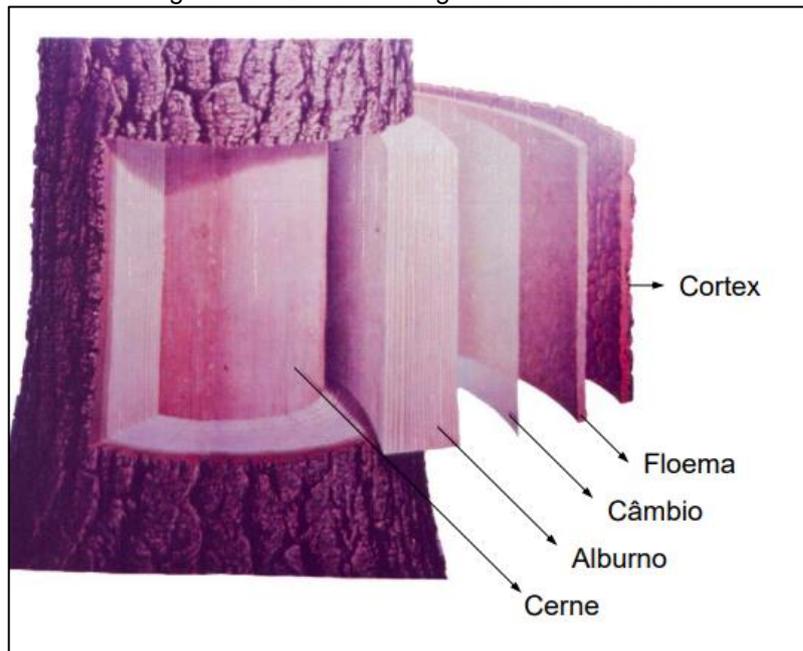


Fonte: Foelkel, (2015).

O câmbio é um tecido que se localiza exatamente na região de separação entre a casca e a madeira das árvores. Da sua atividade formam-se novas camadas de células de xilema (ou madeira) para o interior do tronco. Já para o lado da casca, formam-se novas camadas de células de floema ou de casca. Conforme a árvore cresce em células de madeira ela cresce também em quantidade de casca. Na parte interna da casca, próximo ao câmbio, ocorre a translocação da seiva elaborada ou seiva orgânica gerada a partir do processo fotossintético das folhas e por isso a casca é rica em açúcares de fácil metabolização e solúveis. O cerne, é mais interno ao tronco e é um tipo de xilema inativa, possuindo ligninas e extrativos depositados que oferece resistência aos ataques externos. O alburno, fica ao lado do câmbio, e é a parte ativa do xilema, nele circula a seiva mineral, extraída do solo pela planta. Nessa seiva estão presentes os nutrientes para as plantas (FOELKEL, 2015).

A casca é primordial para a árvore viva. Além de proteger a madeira, é por ela que circula a seiva elaborada, processada nas folhas. A parte externa da casca é chamada de córtex e não possui funções fisiológicas. A parte mais interna é chamada de floema, por onde circula a seiva. Possui baixo teor de fibras e elevado teor de extrativos, por isso não é desejada no processo de polpação química e é eliminada antes do processamento da madeira (GOMIDE *et al.*, 2015). Na Figura 10 pode-se visualizar a estrutura da madeira em corte longitudinal.

Figura 10 - Estrutura longitudinal da madeira



Fonte: Gomide, (2007).

Abaixo da casca, formado por uma fina camada de células, está o câmbio. É a região responsável pelo crescimento em diâmetro do tronco. As células cambiais podem se reproduzir gerando células de floema (casca) ou gerando células de xilema. Conforme o diâmetro da árvore aumenta, a parte interna do alburno, gradativamente, se transforma em cerne (GOMIDE *et al.*, 2015).

3.2.2 Composição química da madeira

A maior parte das fibras lignocelulósicas é composta de polissacarídeos, ligninas, extrativos e minerais (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015). De acordo com Rowell *et al.*, (2005) a madeira é composta de celulose, hemiceluloses (polissacarídeos de cadeias mais curtas que a celulose), lignina, extrativos e materiais inorgânicos.

A maior parte da madeira é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio. A fração inorgânica da madeira é pequena de 0,2 a 0,5% (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015).

Segundo Koch (2006), a composição elementar da madeira sofre pouca variação. A madeira é composta, essencialmente, por 49% de carbono; 44% de oxigênio; 6% de hidrogênio; menos de 1% de nitrogênio e ainda alguns elementos

inorgânicos, como sódio, potássio, magnésio e silício, sendo essa fração menor que 1%.

Na Tabela 4 é possível observar a composição elementar da madeira de eucalipto e na Tabela 5 a composição elementar da casca da árvore de eucalipto com diferentes idades.

Tabela 4 - Análises elementares das madeiras de eucaliptos com 5 a 12 anos de idade.

Idade	Análise elementar da madeira, %				
	C	H	O	N	Inorgânicos
12 anos	48,3	5,8	45,2	0,2	0,5
9 anos	48,4	6,3	44,8	0,2	0,3
7 anos	48,4	5,8	45,1	0,3	0,4
5 anos	49,6	6,2	43,4	0,3	0,5

Fonte: Adaptado de Colodette; Gomide e Oliveira, (2005).

Tabela 5 - Análises elementares das cascas de eucaliptos com 5 a 12 anos de idade.

Idade	Análise elementar da casca, %				
	C	H	O	N	Inorgânicos
12 anos	44,7	5,9	47,6	0,2	1,6
9 anos	46,9	6,0	44,9	0,3	1,9
7 anos	45,6	5,9	46,7	0,3	1,5
5 anos	38,0	4,7	55,7	0,2	1,4

Fonte: Adaptado de Colodette; Gomide e Oliveira, (2005).

As quantidades de celulose, hemiceluloses, ligninas e demais componentes da madeira, variam de acordo com inúmeros fatores. Desde a região de plantio, a idade da árvore, a espécie da árvore e até mesmo o estresse ao qual a árvore foi submetida, sendo esse estresse um local sob tensão, por exemplo, aumentando o teor de lignina da madeira. Árvores folhosas e coníferas apresentam diferenças em sua composição, sendo o teor de celulose das duas aproximado, porém mais hemiceluloses e ligninas nesta última. São muitos estudos que comparam a composição das madeiras, os dados diferem um do outro, mas as tendências são aproximadas independente do autor (D'Almeida *et al.*, 2013). Na Tabela 6 é possível verificar essa composição.

Tabela 6 - Composição da madeira de árvores folhosas e coníferas, % sobre a massa seca.

Composição	Madeira de folhosas, %	Madeira de coníferas, %
Celulose	40-50	45-50
Hemiceluloses	25-30	30-35
Ligninas	18-25	25-35

Fonte: Adaptado de Alén, (2000); D'Almeida, (2013).

Além da celulose, hemiceluloses e ligninas, fazem parte da composição da madeira, em proporções menores, amido, proteínas, substâncias pécticas e extrativos, sendo este último uma substância sem função estrutural. A composição da madeira pode ser agrupada em carboidratos, substâncias fenólicas, terpenos e terpenoides, ácidos alifáticos, álcoois, proteínas, aldeídos, hidrocarbonetos, alcaloides, ácidos dibásicos, etc. O peso maior é dado aos carboidratos - sendo a celulose e as hemiceluloses - e as substâncias fenólicas, principalmente as ligninas. Os carboidratos em forma polimérica e as ligninas representam cerca de 95% da composição da madeira. Sendo três quartos desse peso composto por carboidratos e um quarto da lignina (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015).

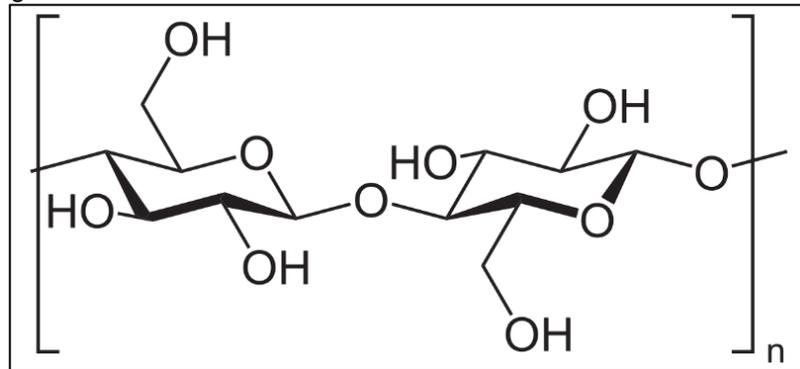
3.2.2.1 Celulose

A celulose é um polímero de cadeia longa e linear, renovável e biodegradável. Possui diversas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares entre as hidroxilas, tornando-a insolúvel em água. Constitui a maior parte das paredes celulares das plantas (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015).

O comprimento da cadeia linear desse polímero é grande o suficiente para que seja insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases diluídas. É o composto orgânico de maior abundância na terra e está localizada na parede celular (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose é formada por unidades do monossacarídeo β -D-Glicose. Sua forma de arranjo faz com que as fibras tenham regiões ordenadas e desordenadas. As ordenadas são as regiões cristalinas. O grau de polimerização da celulose representa o número de unidades de β -D-Glicose presentes na molécula (D'Almeida 1988; D'Almeida *et al.*, 2013). Na Figura 11 é possível ver o modelo estrutural da cadeia celulósica.

Figura 11 - Modelo da estrutura da celulose em sua fórmula molecular.



Fonte: Conteúdo aberto, (2022).

A principal fonte de celulose é o lenho das árvores de folhosas e coníferas. As madeiras mais utilizadas para obtenção de celulose, industrialmente, são: *Pinus* spp., *Picea* spp., *Eucalyptus* spp., *Betula* spp., *Acacia* spp., etc. (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015; GOMIDE; COLODETTE, 2007).

3.2.2.1 Nanocelulose

A celulose é um biomaterial renovável e muito abundante. É uma macromolécula polissacarídica com as vantagens de alta disponibilidade, produção econômica, boas propriedades mecânicas e alternativamente capazes de gerar biocompósitos, tornando-a um material de destaque. Materiais celulósicos isolados com uma dimensão na faixa nanométrica são conhecidos como nanocelulose (KLEMM *et al.*, 2005; STENSTAD *et al.*, 2008; KALIA *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011).

A nanotecnologia tem ganhado espaço no âmbito científico e industrial. Para ser definido como nanométrico o material precisa ter em uma das suas dimensões escala nano 10^{-9} m. Por possuírem características mais otimizadas que o seu material de origem, apresentam possibilidade de aplicações diferenciadas e inovadoras. A nanocelulose tem ganhado visibilidade por apresentar elevada área superficial, elevada cristalinidade, biocompatibilidade e elevado módulo de elasticidade (KLEMM, *et al.*, 2005).

Segundo Silva e D'Almeida (2009) as nanoceluloses possuem pelo menos uma das suas dimensões menor que 100 nm. As demandas por seu uso provêm

principalmente como reforço de materiais poliméricos, isso pois, é capaz de melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, de barreira, etc.

Podem ser obtidas de algas, plantas e bactérias. Possui características e desempenho melhores que as fibras de celulose e associa-se de forma direta à pauta de sustentabilidade, uma vez que pode ser obtida de resíduos agrícolas, madeiras e fibras vegetais (AZEREDO, 2009; KLEMM *et al.*, 2011; DUFRESNE, 2012).

As classes de nanoceluloses obtidas da polpa celulósica são as nanofibrilas e os nanocristais, sendo as nanofibrilas com perfil longo e flexível, com regiões cristalinas e amorfas. Os nanocristais, possuem maior cristalinidade em comparação às nanofibrilas. (KLEMM *et al.*, 2011; MILANEZ *et al.*, 2013; SORRENTINO, 2017). Podem apresentar diferentes morfologias. Para tal usa-se as classificações apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Classificação da nanocelulose.

Classificação	Fonte	Obtenção	Dimensões
CNF – Celulose Nano Fibrilar	Madeira, linho, cana-de-açúcar, polpa de celulose, etc.	Pressão mecânica e/ou tratamento químico; tratamento enzimático	D = 5-60 nm C= vários µm
CNC – Celulose Nano Cristalina	Madeira, algodão, linho, avicel, etc.	Hidrólise ácida, hidrólise enzimática, etc.	D = 5-70 nm C= 100-250 nm
BNC – Nanocelulose Bacteriana	Açúcares de baixo peso molecular e álcoois.	Síntese bacteriana (Gluconoacetobacter)	D = 20-100 nm Formação de diversas redes

Fonte: Adaptado de Klemm, *et al.*, 2011. (D - diâmetro e C - comprimento).

A produção das nanoceluloses podem ser a partir de métodos químicos, físicos e biológicos. Utiliza equipamentos e combinações de tratamentos químicos, enzimáticos e/ou mecânicos, como a eletrofiação, hidrólise ácida e enzimática, sonicação, refinação e ultrassom (FRONE *et al.*, 2011).

Quando obtidas a partir de fibras lignocelulósicas, são necessárias duas etapas processuais. São elas: i) etapa de pré-tratamento, onde há a remoção da lignina, seguido do branqueamento, deixando apenas a fração polissacarídica exposta e homogeneização da matéria-prima e ii) etapa de isolamento das nanoceluloses, que podem ocorrer com os processos mecânicos, hidrólise

enzimática e hidrólise ácida, dentro outros, sendo que os processos são escolhidos de acordo com o tipo de nanocelulose que se deseja obter, como a nanofibrilar ou nanocristalina (SIQUEIRA *et al.*, 2010; MOON *et al.*, 2011).

3.2.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos de baixo peso molecular, associados à lignina e celulose. Facilmente extraíveis por álcali. Possuem estruturas ramificadas e amorfas. Sua função, diferente da celulose e da lignina que é oferecer resistência à tração e compressão para as árvores, não é tão clara. Talvez para facilitar a incrustação das microfibrilas ou regular o teor de umidade da planta. Vale ressaltar que todas as plantas que contêm lignina também possuem hemiceluloses (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015).

As hemiceluloses são misturas de polissacarídeos. Possuem estabilidade química e térmica menores que a celulose, pois provavelmente por não possuírem cristalinidade e terem baixa polimerização. As hemiceluloses carregam propriedades importantes para as polpas celulósicas, melhorando o intumescimento; mobilidade interna; flexibilidade das fibras; redução do tempo e energia para refino da polpa (no caso de polpa para a fabricação de papel) e ainda o aumento da área específica ou de ligação das fibras. Para a fabricação de celulose para papel o teor de hemiceluloses alto produz um papel de baixa opacidade e alta resistência ao estouro e tração. Se extremamente alto o teor de hemiceluloses a resistência ao estouro e à tração pode diminuir (D’Almeida 1988; D’Almeida *et al.*, 2013). No caso de polpa solúvel, quanto menor o teor de hemiceluloses, melhor a solubilidade da polpa.

Logo, para cada processo, existe um teor ótimo de hemiceluloses, que deve ser estudado experimentalmente, de modo que o processo seja adaptado para atender as demandas da fábrica.

3.2.2.3 Lignina

O nome lignina deriva do latim *lignum* e significa madeira. Castro (2009) define a lignina como polímero amorfo com estrutura principal proveniente da

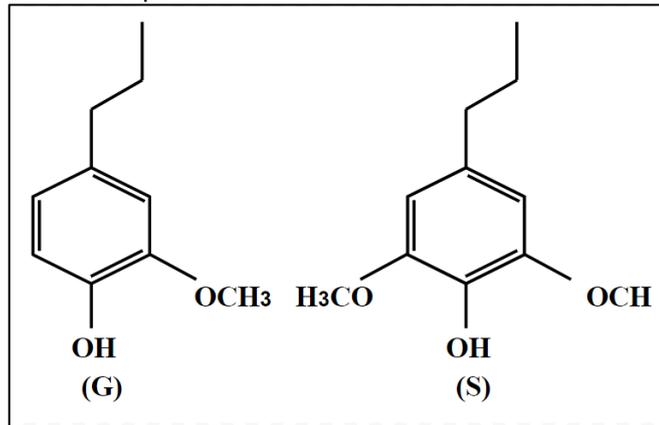
polimerização desidrogenativa dos álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico. É um material extremamente resistente e confere rigidez ao conjunto de fibras na madeira.

A função da lignina é oferecer resistência e durabilidade ao tecido da parede celular e diminuir sua permeabilidade à água, facilitando o transporte longitudinal desta na planta (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015).

A concentração de lignina na madeira varia de acordo com fatores biológicos e químicos, e levando em consideração que o objetivo do processo é a separação entre lignina e celulose, é de suma importância conhecer sua quantidade na madeira a ser utilizada, bem como no licor de cozimento. Além disso, é também importante quantificar a eficiência do processo da remoção da lignina no cozimento e nos estágios de branqueamento da celulose, uma vez que sua concentração impacta diretamente na alvura final, já que a lignina pertence ao grupo de componentes cromóforos (que dão cor à polpa de celulose). Quanto mais lignina deseja-se remover, mais reagentes químicos são utilizados, o que altera características importantes como o número *Kappa* (que indica a quantidade de matéria oxidável) e a viscosidade da polpa (que indica o grau médio de polimerização da celulose), sendo o último, uma indicação relativa da degradação (diminuição no peso molecular da celulose) resultante do processo de polpação e/ou branqueamento (JÚNIOR; MCDONOUGH, 2001). Sendo assim, é de suma importância conhecer os teores de lignina da madeira e da polpa celulósica para que os reagentes químicos utilizados no processo sejam dosados em quantidades satisfatórias para sua remoção.

Vale ressaltar que a lignina possui uma classificação de acordo com sua polimerização, que no caso da madeira é do tipo Siringila (S) e Guaiacila (G), conforme apresentado na Figura 12. A relação S/G da lignina da madeira indica de maneira indireta o grau de dificuldade para remoção da lignina total, uma vez que a lignina S é mais fácil de remover do que a G. Logo, quanto maior a relação S/G melhor para o processo de deslignificação (ARAÚJO, 2015).

Figura 12 - Modelo esquemático das estruturas das unidades G e S da lignina.



Fonte: Adaptado de Saliba *et al.*, (2000).

3.2.2.4 Extrativos

Os extrativos representam em torno de 2 a 7% da composição da madeira de folhosas (KLOCK *et al.*, 2005). São constituídos por “n” compostos: ácidos graxos; terpenos; compostos fenólicos; e insaponificáveis, mesmo que ainda só representem uma pequena parcela da composição total (CASTRO, 2009).

São chamados de não estruturais, possuem baixo ou médio peso molecular, são extraíveis em água e em solventes orgânicos. Intervêm nas propriedades físicas da madeira. Possuem valor estético, por serem constituídos de compostos coloridos e voláteis. Alguns compostos fenólicos atribuem resistência à fungos e insetos, protegendo a madeira. Alguns desses compostos, podem ainda, serem prejudiciais para o processo de polpação celulósica, pois aumentam o consumo de químicos, geram sujeira no sistema (pitch) e reduzem a absorvência da polpa (COLODETTE; GOMIDE; CARVALHO, 2015; GOMIDE; COLODETTE, 2007).

Barbosa *et al.* (2008) afirma que os extrativos são de natureza lipofílica e são liberados de acordo com a sequência de processamento da madeira. De um modo geral, os extrativos não são interessantes para o processo, uma vez que sua presença pode reduzir o rendimento e tornar a reação de deslignificação menos eficaz (LUIZ, 2014).

3.3 MEMBRANAS

Membrana em termos químicos é definida como uma película que permite a passagem de certas substâncias e bloqueia a penetração de outras, podendo ter fases permeáveis ou semipermeáveis, dependendo da sua composição.

Amplamente estudadas e com crescente aplicação em diversos setores, vêm sendo desenvolvidas com diferentes propriedades para desempenhos cada vez mais específicos. Suas propriedades podem ser definidas de acordo com os métodos de preparo, podendo ser químicos e/ou físicos e variando os materiais utilizados, a depender da aplicabilidade (STADNIY *et al.*, 2011).

A separação por membrana atua criando uma barreira de seletividade que permite a passagem de parte do fluxo e impede outra, desse modo separando os sólidos imiscíveis e sólidos dissolvidos. Os fluxos produzidos são o fluxo concentrado que é o que a membrana retém e o fluxo permeado ou, ainda fração purificada, sendo o líquido que atravessa a membrana (VIEIRA *et al.*, 2012). Segundo Mulder (1996), o tamanho dos poros, a porosidade superficial e espessura são as propriedades morfológicas que caracterizam as membranas.

O material utilizado para constituir a membrana pode ser orgânico ou inorgânico. No caso das membranas orgânicas o material é polimérico e as inorgânicas podem ser feitas com materiais cerâmicos, vítreos ou metálicos, sendo que as membranas cerâmicas se destacam por sua alta seletividade e maior resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2013; CHI-SHENG e LEE, 1999). Na Tabela 8 tem-se os tipos de membranas e os materiais mais utilizados em suas composições.

Tabela 8 - Tipos e composição de membranas.

Membrana	Material
Microfiltração (MF)	Cerâmica Polipropileno
Ultrafiltração (UF)	Cerâmica Acetato de Celulose (AC) Polisulfona (PS) Ultrafiltração (UF) Polietersulfona (PES) Polivinilpirolidona Poliacrinonitrila (PAN) Fluoreto de polivinilideno (PVDF)
Nanofiltração (NF)	Poliacrilamida
Osmose Reversa (OR)	Poliamida Poliacrilamida

Fonte: Cavalcanti, (2012); Wagner, (2001).

Atualmente, membranas até para a separação de gases como CO₂ vêm sendo desenvolvidas e estudadas para substituição dos métodos convencionais de absorção por fluidos, a fim de melhorar energeticamente a separação de gases. Neste caso, por exemplo, a membrana envolve em seu mecanismo a difusão, que é feita através do filme, com afinidade ao CO₂. Logo, a difusão ocorre porque a concentração de amostra é diferente em cada lado da membrana (CANEBA; RENIER; OTTI, 2008).

Os processos de separação são amplamente empregados e estudados na química analítica, como a cromatografia, destilação, extração, entre outros. O que define a viabilidade de um processo de separação são principalmente as questões econômicas e ambientais, sendo que desenvolver esses métodos torna-se importante para melhorar parâmetros ambientais, por exemplo, dos efluentes de diferentes processos (BUTYRSKAYA *et al.*, 2016).

A eficácia de uma membrana decorre de duas variáveis principais: seletividade e fluxo permeado. A seletividade é determinada para cada tipo de membrana e pode ser analisada pelo cálculo do coeficiente de retenção. Já o fluxo é concernente a velocidade de permeação do fluido e pode variar por métodos e condições do ambiente (CHERYAN, 1998).

O coeficiente de retenção pode ser calculado através da Equação 1. Sendo C1 a concentração do soluto na solução de alimentação e C2 a concentração do soluto na solução permeada.

$$\text{Coeficiente de retenção} = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \quad (1)$$

O fluxo permeado é a vazão de permeado por área da membrana. Pode ser determinado em função da Equação 2, onde J_p é o fluxo permeado, A é a área da membrana e dV/dt é o volume filtrado em função do tempo de permeação.

$$Jp = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

Nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, osmose reversa, diálise, eletrodiálise e pervaporação, são exemplos conhecidos de processos de separação por membrana (BASSETI, 2002).

Na Tabela 9 pode-se verificar as dimensões das partículas de diferentes espécies, uma vez que para definir o processo de separação a ser utilizado em uma operação deve-se conhecer as espécies que se objetiva separar.

Tabela 9 - Dimensões aparentes de pequenas partículas, moléculas e íons.

Espécies	Dimensões (nm)
Leveduras e Fungos	1000 - 10000
Bactéria	300 - 10000
Emulsões de Óleo	100 - 10000
Sólidos Coloidais	100 - 1000
Vírus	30 - 300
Proteínas/Polissacarídeos	2 - 10
Enzimas	2 - 5
Antibióticos Comuns	0,6 - 1,2
Moléculas Orgânicas	0,3 - 0,8
Íons Inorgânicos	0,2 - 0,4
Água	0,2

Fonte: Mulder, (1996).

São 4 processos de separação por membranas mais utilizados em escala comercial: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Sendo a primeira com maior diâmetro de poros e esta última com menor diâmetro de poros. Nos 4 casos a força motriz é o gradiente de pressão. Na Tabela 10, é possível observar as principais diferenças entre esses processos bem como suas peculiaridades.

Tabela 10 - Processos de separação por membrana, a força motriz envolvida, o material que é retido, o material que permeia a membrana e suas possíveis aplicações.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Aplicações
Microfiltração	0,5 a 2 atm	Material em suspensão; Bactérias.	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos; concentração de células e oxigenação do sangue.
Ultrafiltração	2 a 7 atm	Colóides; Macromoléculas.	Água, sais solúveis e compostos de massa molar média	Fracionamento e concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e recuperação de óleos.
Nanofiltração	7 a 20 atm	500<PM<2000	Água, sais monovalentes e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas e dessulfatação de água do mar.
Osmose Reversa	20 a 80 atm	Material Solúvel ou em suspensão.	Água (solvente)	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas, desmineralização de águas.

Fonte: Adaptado de Nobrega *et al.*, (1999).

Segundo Mulder (1996), economicamente falando os processos mais interessantes a se desenvolver são as membranas de primeira geração, como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), eletrodialise (ED), eletrólise de membrana (ME), diálise de difusão (DD) e diálise e de segunda geração, separação de gás (GS), permeação de vapor (VP), pervaporação (PV), destilação de membrana (MD), contadores de membrana (MC) e processos mediados por transportadores.

O fluxo através da membrana é tão importante quanto sua seletividade para vários tipos de soluto. Quando um determinado material é selecionado, com base em suas propriedades de separação intrínseca, o fluxo através da membrana preparada a partir deste material pode ser melhorado reduzindo sua espessura. O fluxo é inversamente proporcional à espessura e por esta razão a maioria das

membranas de osmose reversa tem uma estrutura com um *toplayer* fino e denso (espessura $< 1 \mu\text{m}$) suportado por uma subcamada porosa (espessura $\pm = 50 - 150 \mu\text{m}$). Da MF à UF e NF à OR, a resistência hidrodinâmica aumenta e, conseqüentemente, são necessárias forças motrizes mais altas. Entretanto, o fluxo permeado através da membrana e o tamanho das moléculas (partículas) sendo retidas diminui (MULDER, 1996).

3.3.1 Módulos de operação

Ao conhecer o processo de separação que deve ser utilizado em um determinado sistema é possível dar início a operação em módulos, que em escala industrial objetiva separar o que não se deseja de um fluido e colocar o fluxo em circuito contínuo em uma unidade industrial.

Um fluxo de alimentação entra em um determinado módulo de membranas com uma taxa de fluxo. Esse fluxo de entrada é separado em dois, sendo um o fluxo permeado e o outro o fluxo retido. O fluxo permeado é a corrente de alimentação que passa através da membrana e o fluxo retido é a parte da corrente de entrada que não consegue passar. É possível projetar inúmeros modelos de módulos, sendo um de configuração plana e outro de configuração tubular. Da configuração plana derivam os módulos planos, da configuração tubular derivam membrana tubular ($> 10\text{mm}$), membrana capilar (0,5 a 10 mm) e de fibra oca ($< 0,5 \text{ mm}$) (MULDER, 1996).

Em geral, porém, um sistema não consiste em apenas um único módulo, mas em vários módulos organizados juntos como um sistema. Das diferentes configurações pode-se obter módulos de placas planas, enrolados em espiral, fibra oca e tubulares. Cada configuração possui diferentes características de modo de operação, tipo de pré-tratamento e densidade de empacotamento (relação entre área da membrana no módulo e volume ocupado pelo módulo). A escolha da configuração do módulo, bem como a disposição dos módulos em um sistema, é baseada em considerações econômicas, o tipo de separação, facilidade de limpeza, facilidade de manutenção, facilidade de operação, capacidade do sistema, escala e possibilidade de substituição da membrana. Os módulos de NF e OR para tratamento de água são encontrados na configuração enrolada em espiral, já os

módulos de MF e UF podem ser encontrados em qualquer configuração. (MIERZWA, 2021; MULDER, 1996). Na Tabela 11 encontra-se um comparativo entre os tipos de módulos mais comuns, suas vantagens e desvantagens.

Tabela 11 - Comparação entre os diferentes tipos de módulos de membranas disponíveis.

Critério	Placa plana	Enrolado em espiral	Tubular	Fibra oca/capilar
Densidade de empacotamento	+	++	-	+++
Facilidade de limpeza no local	+	-	++	-
Por contra lavagem	-	-	-	+++
Custo do módulo	+	+++	-	+++
Volume de líquido acumulado	+	+	-	++
Exigência de pré-tratamento	-	-	+++	++
	- Certamente desvantajoso	+++ certamente vantajoso		

Fonte: Adaptado de Aptel e Buckley, (1996); Mierzwa, (2021).

3.3.2 Polarização por concentração e *Fouling*

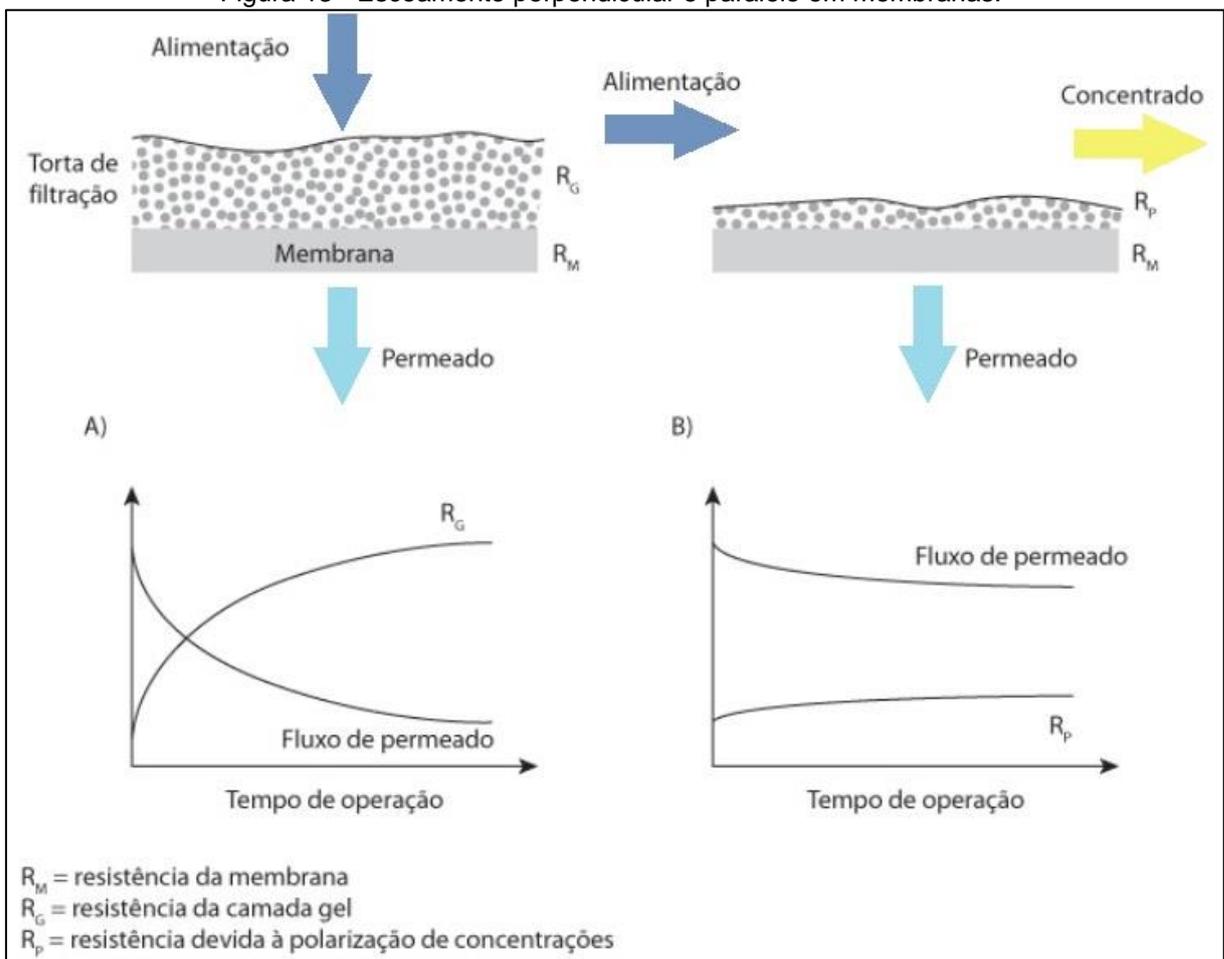
O modo de escoamento da água ou do efluente nos módulos de membranas é um ponto importante na hora de definir o sistema (MIERZWA, 2021). Segundo Cui, Jiang e Field (2010) são dois os modos de operação dos sistemas de membranas quanto ao escoamento: 1) *cross-flow* e 2) *dead-end*. A Figura 13 apresenta o funcionamento dos dois modos de operação.

1. Escoamento paralelo (*cross-flow*): o fluxo de água é paralelo à superfície da membrana. A água atravessa parcialmente a membrana como permeado e o concentrado restante é descartado. Solutos não se acumulam de modo significativo na superfície da membrana. Logo, o soluto é descartado do

sistema no concentrado, mantendo a linha sem interrupções. É necessário interromper o sistema quando houver a necessidade de limpeza química. É o escoamento mais utilizado em sistemas de membranas enroladas em espiral.

2. Escoamento perpendicular (*dead-end*): o fluxo de água é perpendicular à membrana e toda a corrente líquida atravessa a membrana. Sendo assim, há acúmulo de solutos na superfície, fazendo com que haja também um aumento na resistência à passagem da água pela membrana. Com tal acúmulo de soluto, o fluxo de água é reduzido, exigindo que sejam realizadas, mais frequentemente, operações de contra lavagem no sistema. É o escoamento preferencial para sistemas que utilizam membranas de fibra oca, que operam em baixa pressão transmembrana.

Figura 13 - Escoamento perpendicular e paralelo em membranas.



Fonte: Adaptada de Cui, Jiang e Field, (2010); Mierzwa, (2021).

A redução do fluxo permeado com o tempo em sistemas de separação por membranas ocorre em função da polarização por concentração e pelo *fouling* (incrustações). Os dois fenômenos, são causadores de maiores resistências ao transporte nas membranas e não devem ser confundidos, pois são causados por fatores diferentes.

A polarização por concentração ocorre em sistemas que operam com o escoamento *dead-end*, quando sólidos se acumulam na superfície da membrana, em especial na camada responsável pelo limite de velocidade. Na operação do sistema, devido ao transporte convectivo de solutos da corrente líquida que alimenta o sistema, a água atravessa e os solutos ficam retidos na superfície. Logo, ocorre um aumento da concentração do soluto na superfície da membrana, que é controlado pela alimentação tangencial e pela taxa de recuperação da água utilizada (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Segundo Hwang e Sz (2011) o *fouling* (do inglês, denominado depósito) é a fixação de material na superfície da membrana. Está relacionado ao potencial de interação entre os contaminantes presentes na corrente a ser tratada e a membrana. Dada a definição de *fouling*, percebe-se a importância das propriedades físico-químicas e elétricas das membranas e dos contaminantes ao se projetar um sistema de separação por membranas. Os principais fatores causadores do *fouling* relacionam as interações entre as membranas e as partículas, bem como coloides e matéria orgânica presentes. Pode ocorrer problemas de proliferação de microorganismos e de formação de biofilme na superfície da membrana, podendo ser algo positivo no caso da utilização de membranas submersas para tratamento biológico, mas negativo para NF e OR (MIERZWA, HESPANHOL, 2005; HWANG *et al.*, 2007).

3.3.3 Osmose Reversa

Osmose reversa (OR) ou osmose inversa é um processo de separação utilizado em soluções aquosas a fim de separar um soluto de baixo peso molecular do solvente. A separação ocorre através de uma membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto. Também é possível separar componentes de baixo peso molecular de aproximadamente tamanhos iguais entre si. Neste caso, uma

membrana muito densa é usada, resultando em uma resistência hidrodinâmica muito alta, quando uma pressão é inserida no sistema aquoso e contraria o fluxo natural de osmose, por isso o nome de osmose reversa (MULDER, 1996). Na osmose reversa a solução se movimenta da posição de maior concentração para a posição de menor concentração, tendendo ao equilíbrio (LIBARDI, 2005).

Na OR a aplicação de uma pressão externa é utilizada para reverter o fluxo natural de um solvente. É um método para purificação da água que separa íons, moléculas e contaminantes maiores a fim de melhorar sua qualidade. Nesse processo, uma pressão é aplicada, superando a pressão do sistema, e o que impulsiona a pressão osmótica é a diferença de potencial entre o soluto e o solvente. Após a OR, o soluto fica do lado da membrana que é pressurizado e o solvente se move através da membrana. Para garantir a seletividade da membrana de OR, a difusão permite que os componentes menores do solvente se movam livremente. Pode depender da vazão, pressão e outras condições a serem avaliadas, uma vez que se trata de um processo baseado na difusão (AHUCHAOGU *et al.*, 2018).

Na OR a pressão diferencial reversa é exercida de modo a forçar o fluxo do solvente ao sentido reverso ao da osmose natural. A membrana é impermeável a partículas sólidas de baixo peso molecular, para garantir que o soluto não atravesse a membrana devido à pressão, sendo assim apenas o solvente atravessa a membrana (KARAGHOULI; KAZMERSKI, 2013).

Ao utilizar membranas iônicas é possível separar sais iônicos de baixa massa molecular e moléculas de grandes dimensões. A carga da membrana funciona impedindo a passagem dos íons carregados e possibilitando a passagem do solvente. No caso da OR, sua utilização é comum para purificação da água do mar, em operações de maior escala (FOUST *et al.*, 1982).

3.3.4 Ultrafiltração

O processo de separação por membrana denominado ultrafiltração utiliza a diferença de pressão, forçando as moléculas do solvente passarem através de uma membrana quando o soluto fica retido na superfície. Similar à filtração, onde os sólidos suspensos são retidos no meio filtrante pois, o filtrado passa forçadamente pelo sistema. O uso da membrana de ultrafiltração possibilita a separação de

soluções homogêneas e que não conseguem ser separadas por filtros comuns (FOUST *et al.*, 1982).

Segundo Mulder (1996) as membranas de UF podem ser consideradas porosas. No entanto, sua estrutura é mais assimétrica em comparação com as membranas de MF.

A UF está entre a nanofiltração e a microfiltração. Os tamanhos dos poros das membranas utilizadas variam de 0,05 μm (no lado da microfiltração) para 1 nm (no lado da nanofiltração). Normalmente usada para reter macromoléculas e colóides de uma solução, sendo o limite inferior solutos com pesos moleculares de alguns milhares de Daltons. Tanto a membrana de UF como a MF são consideradas porosas e a seletividade é determinada pelo tamanho e forma dos solutos em relação ao tamanho dos poros da membrana. Nestes casos, o transporte de solvente é diretamente proporcional à pressão aplicada. Nos dois casos (UF e MF) o princípio de separação é similar. A principal diferença é que as membranas de UF possuem uma estrutura com um *toplayer* (ou camada superior) muito mais denso (menor tamanho de poro e menor porosidade superficial) e conseqüentemente uma resistência hidrodinâmica muito maior (MULDER, 1996).

3.3.5 Microfiltração

A microfiltração consiste numa filtração na qual o fluido passa sob pressão pela membrana capaz de reter partículas da ordem de microns maiores que o tamanho de poros da membrana (CHEN, 2013). As membranas de microfiltração são utilizadas em processos cujo objetivo é separar material em suspensão, colóides, bactérias e efluente do sistema biológico (MASSE *et al.*, 2007; NOBREGA *et al.*, 1999). Para Chen (2013) o tamanho de poro dessas membranas está na ordem de 0,05 a 10 μm .

A microfiltração é normalmente utilizada como técnica de clarificação, a fim de separar partículas em suspensão de substâncias dissolvidas, contanto que as partículas estejam no tamanho adequado para a membrana (CHERYAN, 1998).

Seu maior *gap* de utilização está na diminuição do fluxo permeado causado pelo *Fouling*, que ocorre devido a adsorção de solutos, acúmulo de partículas e bloqueio dos poros (HWANG; SZ, 2011).

A capacidade de retenção é diretamente proporcional à pressão aplicada na filtração, se maior a pressão aplicada no sentido da filtração, maior a passagem das partículas do tamanho dos poros.

O fluxo permeado desse tipo de membrana é maior que o da ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (XIONG *et al.*, 2021).

3.3.6 Nanofiltração

Trata-se de uma tecnologia de separação por membranas com propriedades entre a ultrafiltração e a osmose reversa (MULDER, 1996). Se destaca por aplicar uma rejeição diferenciada de íons (SCHAFER, 2005). São consideradas porosas e com tamanho de poros na ordem de nanômetros (GARBA, 1999).

A nanofiltração e a osmose reversa aplicam-se quando solutos de baixo peso molecular, como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas, como glicose e sacarose, precisam ser separadas de um solvente. Os princípios de separação são os mesmo para as duas técnicas. A diferença está no tamanho do soluto. Conseqüentemente, membranas mais densas são necessárias com uma resistência hidrodinâmica maior. Tais solutos de baixo peso molecular passariam por membranas de ultrafiltração. As membranas de nanofiltração e osmose reversa podem ser consideradas como sendo intermediárias entre os tipos de membrana porosa aberta (microfiltração e ultrafiltração) e membranas densas não porosas. Devido à maior resistência da membrana, uma pressão muito maior deve ser aplicada para forçar a mesma quantidade de solvente através da membrana. Além disso, a pressão osmótica precisa ser superada (MULDER, 1996).

As pressões utilizadas na OR são 20 a 100 bar enquanto que na NF variam entre 10 e 20 bar, em ambos os casos a pressão é superior àquela usada na ultrafiltração. Para a OR e a NF a escolha do material afeta a eficiência de separação da membrana, ou seja, o material da membrana deve ter alta afinidade pelo solvente e baixa afinidade pelo soluto. Já na UF e MF são as dimensões dos poros do material que determina a propriedade de separação (MULDER, 1996).

Segundo Schafer (2005) o tamanho e a carga das partículas presentes no soluto determinam as características do que será rejeitado pela membrana de NF.

As membranas de nanofiltração possuem a rede estrutural mais aberta. Isso implica que a retenção de sais monovalentes como Na^+ e Cl^- se torna muito menor, mas a retenção de íons bivalentes como Ca^{2+} e CO_3^{2-} permanece muito alta. Além disso, a retenção também é alta para micros poluentes ou micros solutos como herbicidas, inseticidas e pesticidas e para outros componentes de baixo peso molecular como corantes e açúcares. Como a permeabilidade à água é (muito) maior em nanofiltração o custo de capital para uma determinada aplicação será menor (MULDER, 1996). Logo, a escolha depende do objetivo do processo de separação.

3.3.7 Eletrodiálise

A eletrodiálise ou ED, utiliza a diferença de potencial elétrico como força motriz para separar os íons. Os íons positivos são atraídos para um terminal negativo à medida que ocorre sua passagem através da membrana enquanto os íons negativos passam através da membrana em direção ao terminal positivo. Logo, é possível remover íons positivos e negativos. Esse processo envolve a transferência de massa através da membrana de uma fase para outra (FOUST *et al.*, 1982).

A diferença de potencial provém como resultado de diferenças de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico. A seletividade dessas membranas dá-se em função de duas forças atuantes: a diferença de concentração e a diferença de potencial elétrico, logo o transporte do íon de interesse ocorre por uma combinação desses dois processos (MULDER, 1996).

Membranas iônicas são caracterizadas pela presença de grupos carregados. A carga é um princípio para conseguir separação, assim como solubilidade, difusividade, tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro. Vale ressaltar que membranas carregadas não são empregadas apenas em processos acionados eletricamente, como eletrodiálise e eletrólise. Existem outros processos que fazem uso dos aspectos elétricos na interface membrana-solução sem o emprego externo de uma diferença de potencial. Exemplos como osmose reversa e nanofiltração (retenção de íons), microfiltração e ultrafiltração (redução de fenômenos de incrustação) utilizam desse princípio, todavia nestas últimas os grupos iônicos não

são dissociados e podem ser considerado como um grupo altamente polar. Ou seja, se uma membrana iônica está em contato com uma solução iônica, uma distribuição de íons na solução será estabelecida, bem como uma distribuição dentro da membrana. A membrana tendo uma “carga” fixa, íons de carga oposta serão atraídos para a superfície da membrana, enquanto os íons de mesma carga são repelidos da superfície da membrana (MULDER, 1996).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico que define a capacidade de determinados compostos sólidos reter em sua superfície componentes existentes em líquidos ou gases, permitindo assim, a separação dos componentes nestes fluidos. Os componentes adsorvidos, também chamados de adsorvatos, ficam aglutinados na superfície do adsorvente e por isso, quanto maior a área superficial, melhor será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Segundo Do (1998) são três os mecanismos de separação por adsorção: estérico, cinético e de equilíbrio. No mecanismo estérico, a seletividade das moléculas que entram ou que ficam exclusas do adsorvente, baseia-se nas dimensões dos poros do material. O mecanismo cinético baseia-se na difusividade das espécies adsorvidas e o mecanismo de equilíbrio varia de acordo com a capacidade dos diferentes adsorventes alojar diferentes compostos.

Quanto à intensidade, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: física e química. Na adsorção física ou fisissorção, a interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente é de baixa intensidade, com ordem de grandeza das forças de Van der Waals, a energia de ativação é pequena e a dessorção (retirada da substância adsorvida) praticamente instantânea à adsorção, conservando assim a natureza das partículas adsorvidas. Possui valores de entalpia na região de 20 kJ/mol. Já na adsorção química ou quimissorção, as ligações químicas são mais fortes, da mesma ordem das ligações covalentes e baseia-se na troca ou partilha de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Neste caso, a dessorção pode ser acompanhada de modificações químicas e dificilmente irá ocorrer (ATKINS, 1999; VIDAL *et al.*, 2020; CIOLA, 1981; MYERS, 1991). Na Figura 14, pode-se observar a diferença entre os modelos do processo da adsorção química e física.

Figura 14 - Processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.



Fonte: Adaptado de Guimarães, (2015).

Por envolver diferentes mecanismos e diferentes intensidades, são muitos os fatores que podem influenciar a adsorção. As características do adsorvente que podem interferir são: área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes e hidrofobia do material. Já do adsorvato temos: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH. As condições operacionais são temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

A seguir, pode-se entender alguns dos parâmetros que afetam a adsorção.

3.4.1 Área superficial ou tamanho da partícula

Por ser um fenômeno de superfície, a adsorção ocorre com intensidade proporcional à sua área superficial específica (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

O efeito do tamanho das partículas adsorventes foi estudado por Sekar; Sakthi; Rengaraj (2004) com variação de tamanhos entre 75 e 850 μm . A porcentagem de remoção do chumbo II aumentou de 42 para 99% conforme diminuição da partícula de 850 para 75 μm . Sendo assim, o processo de adsorção aumenta com o aumento da área superficial específica. A superfície disponível para adsorção é maior para partículas menores e, logo, a porcentagem de remoção do chumbo aumentou à medida que o tamanho da partícula diminuiu. Para partículas maiores, a resistência à difusão ao transporte de massa é maior e a maior parte da superfície interna da partícula pode não ser utilizado para adsorção. Conseqüentemente, a quantidade de chumbo removida foi menor.

3.4.2 Propriedades do adsorvente e adsorvato

A natureza físico-química do adsorvente influencia a capacidade e a velocidade de adsorção. Para entender o comportamento cinético é preciso realizar uma caracterização textural. A caracterização física é feita, comumente, pelas determinações de área específica, porosidade, volume de poros e distribuição do tamanho dos poros (DOMINGUES, 2005).

Quanto menos a substância é solúvel na solução, melhor ela é adsorvida. O tamanho da molécula também influencia o processo de adsorção sempre que a velocidade adsorvativa depender do transporte intraparticular, bem como a polaridade do adsorvato, uma vez que ele poderá apresentar maior afinidade com o solvente ou com o material adsorvente, conforme sua polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares hidroxilas, carboxílicos e aminas, por exemplo, presentes em muitos materiais adsorventes como os lignocelulósicos apresentam maior afinidade por metais, favorecendo interação entre tais íons e a superfície adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008).

3.4.3 Temperatura

A temperatura possui dois efeitos principais para o processo de adsorção: i) com o aumento da temperatura, a viscosidade da solução diminui e isso está conexo à taxa de difusão das moléculas do adsorvato - na camada limite externa bem como interna - nos poros das partículas adsorventes; ii) o estado de equilíbrio da adsorção varia com a temperatura para determinado adsorvato. Ainda, com o aumento da temperatura pode ser que ocorra uma espécie de desobstrução dos poros no interior do adsorvente, fazendo com que moléculas maiores do adsorvato possam penetrar (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Durante a adsorção física não há quebra de ligações feitas e a natureza química do adsorvato não sofre alterações. Com o aumento da temperatura há uma diminuição considerável da quantidade adsorvida (FOUST *et al.*, 1982). A adsorção física ocorre somente abaixo da temperatura crítica, com a variação de calor de adsorção entre 2 e 6 Kcal/mol. A adsorção química já pode ocorrer em altas temperaturas, com calor de adsorção variando entre 10 e 200 Kcal/mol (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; DABROWSKI, 2001; FERNANDES, 2005).

Khatti e Singh (2000) testaram o efeito da temperatura na isoterma de adsorção do corante cristal violeta em serragem. Com o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais eles viram que o aumento da temperatura reduz a capacidade máxima de adsorção da serragem. Observaram que o aumento da temperatura afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, sendo o potencial químico do adsorvato um fator responsável pelo controle do processo. Logo, se a solubilidade do adsorvato aumenta junto com o aumento da temperatura, o potencial químico diminui e tanto a solubilidade como a temperatura trabalham na mesma direção, provocando redução na adsorção.

Já Al-Ghouti *et al.* (2005) ao estudarem a adsorção dos corantes azul de metileno, cibacron reativo preto e cibacron reativo amarelo ouro em diatomita perceberam que o aumento da temperatura promoveu aumento da capacidade máxima de adsorção de equilíbrio. Segundo eles, em temperaturas mais altas, 50 e 60 °C, a capacidade de adsorção aumentou em prol do aumento do coeficiente de difusão intrapartículas, ou seja, nesse caso a difusão intrapartícula é o que controla o processo se comparada com a difusão externa. Adicionalmente, há redução do fenômeno de dessorção do corante.

O aumento da constante de velocidade da adsorção pode ser justificado pelo aumento de energia cinética quando aumentamos a temperatura. Isso afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Portanto, mudar a temperatura muda a capacidade de adsorção (KHATTRI; SINGH, 1999).

3.4.4 pH

A remoção de íons metálicos em solução aquosa, por exemplo, sofre influência do pH da solução, uma vez que o pH afeta a carga superficial do material adsorvente, o grau de ionização e as espécies que serão adsorvidas (GURGEL *et al.*, 2007).

Trata-se de um parâmetro fundamental na adsorção. Além de ser determinante na carga superficial do adsorvente também estabelece as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. O pH afeta a adsorção determinando o grau de distribuição das espécies presentes. O efeito depende do

adsorvente e das suas características superficiais (TOLEDO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2020).

O adsorvente pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga das partículas depende, portanto, do pH. Os grupos superficiais dos sítios ativos do adsorvente podem dissociar-se ou associar-se à prótons da solução. A superfície dos sítios ativos fica positiva quando associada aos prótons da solução e negativa quando perde prótons para a solução. O primeiro caso ocorre em meios ácidos e este último caso em meios alcalinos. Para prever essa predisposição é utilizado o ponto de carga zero $\text{pH}(\text{pcz})$ (CEROVIC *et al.*, 2007; APEEL; MA; RHUEL, 2003).

O ponto de carga zero é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. De forma geral, abaixo do $\text{pH}(\text{pcz})$ a superfície do adsorvente é positiva e acima deste valor a superfície do adsorvente é negativa. Essa teoria assume que os prótons H^+ e as hidroxilas OH^- são íons determinantes. Se o pH da solução é inferior ao $\text{pH}(\text{pcz})$ a carga da superfície é positiva, favorecendo a adsorção dos ânions. Se negativa, a adsorção é favorável aos cátions (CEROVIC *et al.*, 2007; AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005; APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Sendo assim, estabelece-se que as cargas do adsorvente e do adsorvato devem ser opostas para que haja uma melhor adsorção. Quando as cargas são iguais há repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

3.4.5 Isotermas de adsorção

Ao colocar uma quantidade de adsorvente em contato com um volume de solução que contém um adsorvato, a adsorção ocorre até que se alcance o equilíbrio. As moléculas ou os íons do adsorvato migram da solução para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na solução permaneça constante. Quando isso ocorre, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, pois o sistema atingiu o equilíbrio (MELO *et al.*, 2020).

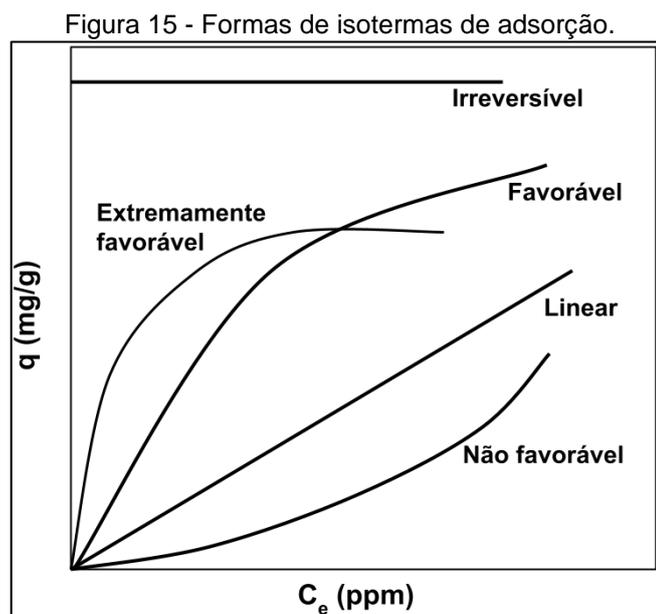
As primeiras observações de processos de adsorção ocorreram em materiais sólidos e porosos com a capacidade de adsorver quantidades de gás em seus vazios. Conforme a quantidade de adsorvato presente no gás, existe uma quantidade de adsorvato na fase adsorvida. Nessa fase, atingiu-se o equilíbrio, que

pode ser representado por modelos matemáticos que correlacionam a quantidade adsorvida com a quantidade de adsorvente (DABROWSKI, 2001)

Existem diferentes formas de isotermas. Sendo elas: linear, favorável, desfavorável, irreversível e extremamente favorável (McCABE,1993; ALVES, 2007; SOUSA NETO, 2012; SANTOS, 2019).

- a. Isoterma Linear: massa do adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na solução;
- b. Isoterma Favorável: massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração do adsorvato na solução;
- c. Isoterma Irreversível: massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução;
- d. Isoterma Desfavorável: massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa ainda que alta a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução.

A Figura 15 elucida as diferentes formas de isotermas de adsorção citadas acima, sendo o eixo y o q (capacidade de adsorção) e o eixo x o C_e (concentração do adsorvato no equilíbrio).



Fonte: Adaptado de McCabe, (1993).

Isotermas com curvatura descendente (convexas) são favoráveis, com curvatura ascendente são desfavoráveis. Logo, uma isoterma favorável é efetiva em soluções diluídas, pois maiores quantidades adsorvidas são obtidas quando baixa a concentração de soluto, enquanto a desfavorável não será efetiva nessas condições (OSCIK, 1982; SOUSA, 2007).

Ao construir isotermas a principal variável é a quantidade de material adsorvido por massa do adsorvente, variável está representada pela letra “q”. Esse valor é obtido por balanço de massa do sistema, no qual a quantidade de soluto adsorvido no sólido deve ser igual a quantidade de soluto removida da solução, conforme equação 3 (MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3)$$

q = capacidade de adsorção (mg/g);

C_i = concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

Os gráficos das isotermas são construídos com os valores de q versus C_e.

A proposta das isotermas é justamente relacionar adsorvato e adsorvente com base nos dados experimentais de q e C_e. Sendo assim, foram estabelecidas muitas equações para cumprir este objetivo. As principais são as isotermas de Langmuir e Freundlich, pois trabalham com dois parâmetros (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999). As demais equações Radke e Prausnitz, Reddlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller, Dubinin-Raduchkevich envolvem três ou mais parâmetros e requerem o desenvolvimento de métodos não lineares (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr. CAVALCANTE, 1998; COONEY, 1999). Atualmente, já são inúmeros outros modelos desenvolvidos, além desses citados, com diferentes mecanismos e equações.

3.4.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir, desenvolvido em 1916, foi derivado da adsorção de gás em carvão ativado e apresenta alguns pressupostos (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996), são eles:

- Na superfície existe um número definido de sítios de adsorção;
- As espécies que foram adsorvidas não interagem entre elas, somente com o seu sítio;
- A adsorção fica limitada à monocamada;
- A adsorção pode ser revertida;
- Os sítios possuem energia de adsorção equivalente.

O modelo de Langmuir derivado pode ser representado pela Equação 4.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}KC_e}{1+KC_e} \quad (4)$$

Onde:

q = quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g);

K = constante de adsorção no equilíbrio (K adsorção/K dessorção);

C_e = concentração do soluto no equilíbrio.

No caso de baixos valores de concentração do soluto no equilíbrio, o termo do denominador “ KC_e ” será pequeno se comparado a unidade e o soluto adsorvido será linearmente dependente de C_e . Sendo assim, a Equação 4 pode ser reduzida a Equação 5.

$$q = q_{m\acute{a}x}KC_e \quad (5)$$

No caso de altas concentrações de equilíbrio, o termo KC_e no denominador é relativamente grande, e os sítios ativos do adsorvente estão saturados, sendo que q se aproxima de $q_{m\acute{a}x}$, logo, pode-se ajustar o modelo aos dados experimentais,

conforme Equação 6. Sendo, q_e a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

De modo geral, os melhores adsorventes são os que possuem alto valor de $q_{m\acute{a}x}$ e baixo valor da constante de adsorção, pois teria uma resposta interessante para casos de concentrações baixas das espécies de interesse na solução (REYNOLDS; RICHARDS, 1992; METCALF; EDDY, 2003).

3.4.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, desenvolvido em 1907, relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração do material em solução com a formulação empírica. Isso pode ser evidenciado na Equação 7.

$$q = K_{ad}C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde:

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/L);

C_e = concentração de soluto em equilíbrio (mg/L);

K_{ad} = capacidade de adsorção do adsorvente;

$1/n$ = indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção. Representa a intensidade da adsorção.

Ao aplicar logaritmo nos dois lados da equação, pode-se trabalhar com ela de modo linear, conforme Equação 8.

$$\log q = \log K_{ad} + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

Segundo Vásquez (2005) o modelo de Freundlich não é capaz de prever a saturação da biomassa. Normalmente é empregado para comparar o desempenho entre vários adsorventes.

Este modelo considera o sólido heterogêneo. A aplicação do exponencial objetiva caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção. Pode ser aplicado a sistemas não ideais e para adsorção em multicamadas (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr. CAVALCANTE, 1998; COONEY, 1999).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL E EFLUENTE

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) transmite informações importantes de morfologia, topografia e composição de uma amostra. O microscópio utilizado focaliza a superfície da amostra, realizando uma varredura e transmitindo imagens com alta definição (HUGGINS *et al.*, 1980). O funcionamento desse equipamento ocorre através da utilização de um feixe de elétrons de alta energia que ao incidir sobre a amostra gera sinais captados por um detector.

O microscópio eletrônico de varredura fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Trata-se de um instrumento multifuncional em relação a analisar e caracterizar as microestruturas de amostras sólidas. Possui alta resolução para a observação das amostras, podendo alcançar resoluções de até 1 nm (NAGATANI *et al.*, 1987).

Dispõe de leituras de imagens tridimensionais, com grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, complementando a informação da imagem óptica (DEDAVID *et al.*, 2007).

O princípio de funcionamento desse microscópio baseia-se na utilização de um feixe de elétrons com diâmetro pequeno a fim de explorar a área superficial da amostra, ponto a ponto, em linhas sucessivas, transmitindo esse sinal gerado no detector em uma tela catódica sincronizada com a varredura do feixe incidente.

Através de bobinas de deflexão, o feixe é guiado para que faça uma varredura na superfície da amostra segundo uma malha retangular. A imagem é o resultado dessa interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra. O sinal

levado pelo detector modula o brilho no monitor e permite a observação. A fonte de elétrons é normalmente um filamento de tungstênio (W) aquecido, com tensões de aceleração entre 1 e 50 kV. A aceleração do feixe ocorre com a alta tensão gerada entre filamento e ânodo, que é focalizado na superfície da amostra por três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe que interage com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados por detectores e transformados em sinal de vídeo. Após o feixe primário incidir sobre a amostra, os elétrons difundem-se parcialmente gerando uma interação que depende da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Nessa fase, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos formam as imagens. Para serem detectados, partículas e raios eletromagnéticos resultantes da interação feixe eletrônico e amostra devem voltar à superfície da amostra e atingirem o detector. A detecção máxima em profundidade, ou seja, a resolução espacial, depende da energia com que essas partículas ou raios atingem e são capturados pelo detector. Portanto, a formação da imagem captada na varredura eletrônica da superfície, pode apresentar características diferentes, dado que o resultado da imagem provém da amplificação de um sinal obtido pela interação entre feixe eletrônico e material da amostra (KESTENBACH, 1994; DEDAVID *et al.*, 2007).

3.5.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

De modo geral, a porosidade está diretamente ligada à seletividade da membrana. Assim como nas membranas comerciais de NF, UF, MF e OR, os poros da membrana definem o que é capaz de reter ou não. Logo, é uma análise de grande importância para caracterização de membranas. De acordo com o *European Society of Membrane Science and Technology* as membranas podem ser simétricas, assimétricas ou compostas, de acordo com sua porosidade.

Um dos modos de definir a porosidade de uma membrana é através da técnica de porosimetria de mercúrio. O princípio deste método jaz no pressuposto de que um fluido não molhante, quando submetido à uma pressão externa, irá se incorporar aos poros de um material.

Nesta técnica o mercúrio é adicionado na superfície da membrana e a pressão é rigorosamente controlada, de modo que é calculada a pressão necessária

para se introduzir o mercúrio no diâmetro dos poros da membrana (PADHY *et al.*, 2007).

Quando o mercúrio é forçado em uma membrana seca, com o volume de mercúrio sendo determinado a cada pressão, é possível estabelecer uma relação. A relação pressão e tamanho dos poros é dada pela equação de Laplace. O mercúrio não molha a membrana pois, seu ângulo de contato é maior que 90°. Seu ângulo de contato em materiais poliméricos é normalmente 141,3° e a tensão superficial na interface mercúrio/ar é 0,48 N/m. Como o volume de mercúrio pode ser determinado com muita precisão, a porosimetria pode ser determinada com muita exatidão. Em baixas pressões, os poros maiores são preenchidos com mercúrio, já os poros menores vão sendo preenchidos de modo progressivo com o aumento da pressão. Isso ocorre até o preenchimento de todos os poros até que um valor máximo de intrusão seja alcançado. Assim, é possível entender a distribuição do tamanho dos poros, pois cada pressão está relacionada a um tamanho de poro específico. Os tamanhos de poros cobertos por esta técnica variam de cerca de 5 nm a 10 nm (MULDER, 1996).

A relação entre a pressão e o raio dos poros, no caso da técnica de intrusão por mercúrio, é dada pela equação de Laplace. Neste caso o cosseno é negativo pelo fato de o ângulo de contato do mercúrio ser maior que 90°. A Equação 9 mostra como calcula-se o raio dos poros.

$$r_p = - \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta P} \quad (9)$$

Onde:

r_p = raio de um poro em nm;

ΔP = variação da pressão em bar;

$\cos \theta$ = cateto adjacente/hipotenusa;

γ = a tensão superficial na interface mercúrio/ar.

Quando o fluido possui tensão superficial menor que a do material do capilar, o ângulo de contato na superfície fluido-material é menor que 90° e quando

o fluido possui tensão superficial maior que a do material do capilar, o ângulo de contato é maior que 90° (RODRIGUES, 2004).

3.5.3 Fluxo

O fluxo permeado é a vazão permeada por área da membrana. É determinado pela força motriz utilizada, a resistência da membrana e as características do fluido que irá alimentar o sistema. Logo, o fluxo é dado pelo volume de permeado através do tempo e da área, conforme apresentado na Equação 2. Para Schneider e Tsutyia (2001) o fluxo da membrana é dependente de fatores como o diâmetro dos poros, a porosidade da membrana, espessura, camada de polarização, material retido, *fouling* químico e biofilmes formados.

O *fouling* é um fator de suma importância nos estudos para viabilidade das membranas e está diretamente ligado ao fluxo permeado. Lautenschlager *et al.*, (2009) afirma que o fluxo permeado reduz durante a filtração devido ao acúmulo de partículas coloidais e macromoléculas na superfície da membrana.

A diminuição do fluxo pode ocorrer principalmente pelo bloqueio dos poros e pela formação de uma camada de incrustação na superfície da membrana, porém, fatores como adsorção do soluto, depósito de partículas no interior dos poros das membranas e mudança das características da camada de incrustação podem aumentar o *fouling* e conseqüentemente aumentar a resistência ao fluxo (SONG, 1998; MULDER 1996).

3.5.4 Análises de cor e DQO

Cor pode ser definida como uma sensação cerebral causada devido ao impacto da radiação em um comprimento de onda específico sobre os nervos óticos. Ao incidir um feixe de luz branca policromática em um prisma, o feixe se divide em 7 luzes monocromáticas que compõem o espectro de luz visível, conforme apresentado na Tabela 12 (TROTMAN, 1984).

Tabela 12 - Relação entre a absorção das cores e comprimentos de onda.

Cores	Comprimento de onda (nm)
Violeta	390-430
Azul	430-460
Ciano	460-500
Verde	500-570
Amarelo	570-590
Laranja	590-610
Vermelho	610-700

Fonte: Trotman, (1984).

O espectrofotômetro registra a intensidade da luz refletida ou transmitida através de um comprimento de onda específico (HUNTER, 1996; BERNS, 2000). A determinação de cor do efluente foi feita utilizando a metodologia *Standard Methods* (AWWA, 2005), que determina a cor em comprimento de onda entre 450 e 465 nm.

Já a demanda química de oxigênio (DQO), que é um dos mais importantes meios de avaliação da poluição por compostos orgânicos em sistemas hídricos é uma medida dos compostos que podem ser oxidados por uma solução ácida de dicromato de potássio (MA, 2017). Pode ser definida como a quantidade de um químico oxidante enérgico necessária para oxidação da matéria orgânica contida numa amostra. A oxidação da matéria orgânica é feita pelo oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na presença de ácido sulfúrico mais íons de prata ($H_2SO_4+Ag_2SO_4$), que funcionam como um catalisador.

A cor característica do efluente *Kraft* deriva principalmente dos compostos da madeira, destacando-se a lignina e seus derivados como os maiores agregadores de cor ao efluente. Além de cor, esses compostos são de difícil degradação biológica o que torna a DQO um parâmetro de importante avaliação da eficiência do tratamento de efluentes na degradação da matéria orgânica (CLETO; GUIMARÃES; BUZZINI, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 BIOMASSA RESIDUAL

A biomassa de eucalipto é um resíduo do descascamento da madeira utilizada no processo *Kraft*. Atualmente, é utilizada principalmente para queima em caldeira de força e conseqüentemente geração de vapor para produção de energia elétrica.

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente foi necessário separar a biomassa de eucalipto, coletada diretamente de um pátio de armazenagem. A biomassa foi moída em moinho de cavaco do tipo *Wiley* para diminuição das partículas. Em seguida, foi classificada em sistema de peneiramento e selecionada a porção que passou pela peneira de 40 *mesh* e ficou retida na de 60 *mesh*, sendo essas partículas maiores que 0,25 mm e menores que 0,42 mm.

Da biomassa foram analisados alguns parâmetros, como teor de lignina, teor de extrativos e teor de inorgânicos, para compreensão do comportamento do material e de que forma as características da biomassa poderiam influenciar seu comportamento. Todas as determinações foram realizadas em duplicatas.

4.1.1 Consistência

Após classificada a biomassa, foi realizado o ensaio de consistência (teor de matéria seca), o qual é conduzido como no procedimento descrito a seguir.

Um béquer de 50 mL, limpo e seco, foi mantido em estufa a 105 ± 2 °C, durante 1 h. Após esse tempo, o béquer foi resfriado em dessecador e pesado em balança analítica. No béquer tarado, foi pesada uma porção de aproximadamente 1,0 g da biomassa e, então, o béquer foi novamente colocado na estufa a 105 ± 2 °C por cerca de 6h. Posteriormente, o béquer contendo a biomassa foi retirado da estufa, levado para um dessecador, onde foi mantido até temperatura ambiente.

Por fim, o béquer foi pesado em balança analítica e a consistência foi determinada por meio da Equação 10.

$$\text{Consistência \%} = \frac{P_2 - P_1}{PU} \times 100 \quad (10)$$

Sendo,

P2 = peso do béquer com amostra seca;

P1 = peso do béquer vazio;

PU = peso da amostra úmida.

4.1.2 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi quantificado com base na ABNT NBR 13999 “Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C”.

Inicialmente, preparou-se um cadinho de platina em um forno mufla em temperatura de 900 °C por 30 min, a fim de garantir que não houvesse resíduos de outras amostras. O cadinho foi transferido para dessecador, onde ficou até temperatura ambiente e, em seguida, foi pesado em balança analítica. No cadinho já preparado e tarado foi pesada uma massa de, aproximadamente, 10 g da amostra, que foi colocada em forno mufla com temperatura de 300 °C e queimada durante 30 min. Após a queima inicial da amostra, a temperatura foi aumentada para 525 °C por um período de 3 h. A mufla foi desligada e o cadinho foi retirado na faixa de 100 °C, transferido para dessecador até a temperatura ambiente, sendo pesado em balança analítica e sua massa anotada (cadinho + resíduo).

Para calcular o teor de cinzas, inicialmente é necessário determinar o quanto de amostra seca foi pesada, uma vez que o peso utilizado para queima é referente a amostra úmida. Para isso, foi utilizada a Equação 11.

$$\text{Peso seco (g)} = \frac{PU \times \text{Consistência}}{100} \quad (11)$$

Em seguida, foi possível determinar o teor de cinzas utilizando a Equação 12.

$$\text{Teor de cinzas \%} = \frac{P4 - P3}{PS} \times 100 \quad (12)$$

Sendo,

PU = peso úmido da amostra;

P4 = massa do cadinho + resíduo;

P3 = massa do cadinho vazio;

PS = peso seco da amostra calcinada.

Levando em consideração que a parte orgânica da amostra de biomassa é decomposta e volatilizada à 525 °C, o teor de inorgânicos é dado pelo teor de cinzas, uma vez que o que sobra da atmosfera oxidante é inorgânico.

4.1.3 Extrativos

Para determinação de extrativos, em solvente orgânico, foi utilizada a mesma biomassa, previamente classificada e com consistência já determinada. O procedimento é descrito a seguir.

Um béquer coletor do sistema *soxhlet* (contendo pérolas de vidro) foi seco em estufa e tarado em balança analítica. Posteriormente, foram pesados cerca de 5 g de amostra da madeira, a qual foi colocada no cadinho extrator com uma quantidade de algodão suficiente para evitar perda de amostra. O cadinho foi então colocado ao sistema extrator. Ao conectar o sistema no *software soxhlet*, foi adicionada uma quantidade de acetona correspondente a duas vezes a capacidade do extrator. A extração ocorreu por um tempo de 4 h, de modo que se obteve 6 ciclos por hora. Após a extração se completar, o sistema foi desligado e o solvente restante no béquer coletor teve seu volume reduzido em banho-maria a 70 °C. O béquer foi então retirado do banho e transferido para estufa a 105 °C por uma hora. Em seguida, foi colocado em dessecador até temperatura ambiente, sendo finalmente pesado em balança analítica e o teor de extrativos foi determinado por meio da Equação 13.

$$\text{Extrativos } \% = \frac{P_6 - P_5}{P_S} \times 100 \quad (13)$$

Sendo,

P6 = béquer com resíduo da extração;

P5 = tara do béquer;

PS = peso seco da amostra utilizada para extração.

Observação: A amostra livre de extrativos foi separada para posterior determinação de lignina.

4.1.4 Teor de Lignina

Norma NBR 7989, baseada na *TAPPI 222 om-06*.

a) Insolúvel em ácido: Foram pesados em balança analítica 0,3 g da amostra livre de extrativos, a qual foi colocada em um tubo autoclavável de 50 mm com tampa rosqueável. Lentamente, foram adicionados ao tubo 3 mL de ácido sulfúrico 12 mol/L, resfriado a 15 °C. A amostra foi então macerada com bastão de polietileno e colocada em banho-maria a 30 °C por 1 h, e a cada 10 min a mistura era homogeneizada.

Após 1 h no banho-maria, foram adicionados 50 mL de água ao tubo, de modo que o bastão fosse lavado com essa água e não ocorresse perda de amostra. O tubo foi agitado vigorosamente para que toda a amostra se desprendesse do fundo. Em seguida, foram adicionados mais 34 mL de água, lavando as paredes do tubo, o qual foi então vedado e colocado em autoclave a 118 °C e 1,9 Kgf/cm², por 1 h. Passado esse tempo, desligou-se a autoclave e aguardou-se o resfriamento da amostra.

Para a filtração da mistura resultante da digestão com ácido sulfúrico, um filtro de microfibras de vidro AP15 de 90 mm foi previamente seco em estufa e tarado em balança analítica. O filtro foi então inserido no conjunto de filtração com o lado rugoso para cima, e com sistema a vácuo moderado realizou-se a filtração do conteúdo do tubo. Após completada a filtração, a amostra foi lavada com água quente até que o filtrado apresentasse um pH de aproximadamente 7. O filtro foi removido do conjunto de filtração e levado a estufa por 1 h a 105 °C, em seguida, foi

levado ao dessecador até temperatura ambiente e pesado para determinação da lignina insolúvel. O teor de lignina insolúvel em ácido foi determinado por meio da Equação 14.

$$\text{Lignina Insolúvel \%} = \frac{F2-F1}{MS} \times 100 \quad (14)$$

Onde,

F2 = massa do filtro + amostra;

F1 = tara do filtro;

MS = massa seca de amostra utilizada para o teste

Observação: O líquido filtrado foi separado para análise da lignina solúvel.

b) Solúvel em ácido: O filtrado recolhido anteriormente teve seu volume ajustado para 1000 mL em balão volumétrico. Para essa análise utilizou-se um espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Agilent Cary 60). A solução contendo a lignina solúvel em ácido foi colocada em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e foi analisada nos comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm. O teor de lignina solúvel em ácido foi determinado por meio da Equação 15.

$$\text{Lignina Solúvel \%} = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300 \times PS} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

4,53 = constante;

A215 = leitura da absorbância em 215 nm;

A280 = leitura da absorbância em 280 nm;

PS = massa seca da amostra, expressa em gramas.

Esta equação aplica os princípios da lei de Lambert-Beer para misturas. As absorvâncias resultam da correlação dos compostos de furfural gerados durante a hidrólise da serragem e que interferem na medição da lignina solúvel.

4.2 MATERIAL COMPÓSITO

4.2.1 Preparo das membranas

Para o preparo das membranas filtrantes a partir de nanocelulose foi utilizado um lote de MFC 2.0 (celulose microfibrilada) cedidos para este estudo por uma empresa de celulose e papel. Para determinar a condição de preparo em que se obtém a membrana que apresente melhor remoção de cor e DQO, mas que ainda tenha um fluxo permeado compatível com as membranas mais comuns, um planejamento multivariado de experimentos foi conduzido, sendo, nesse caso, um planejamento fatorial estrela. O *Software* STATISTICA® foi utilizado para gerar o planejamento, bem como para tratar os dados obtidos visando a obtenção de superfícies de resposta. Os níveis do planejamento foram definidos a partir de conhecimentos prévios para obtenção de uma membrana com uma massa de 1,5 g de nanocelulose seca, o que formaria uma membrana com massa e espessura suficientes para fácil remoção do molde e para testes posteriores.

Para o preparo das membranas, partiu-se de 42 g de nanocelulose com consistência igual a 3,56% (1,5 g de massa seca de nanocelulose) e para cada ensaio do planejamento variou-se a quantidade de biomassa residual de eucalipto e o teor de polpa celulósica *Kraft* branqueada, seguindo o planejamento fatorial conforme Tabela 13. As porcentagens descritas foram calculadas em função da massa de nanocelulose utilizada.

Tabela 13 - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial estrela para a produção do material compósito em formato de membranas.

Variável	Níveis				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
Biomassa	0,68%	4%	12%	20%	23,31%
Polpa	7,93%	10%	15%	20%	22,07%

Fonte: A autora, (2022).

Na Tabela 14 são mostrados os ensaios conduzidos, os nomes das respectivas membranas, os níveis das variáveis e as massas utilizadas (de biomassa e polpa) em cada nível. Foram obtidos 9 diferentes tipos de membrana.

Tabela 14 - Ensaios, níveis das variáveis para cada ensaio e massas utilizadas em cada nível.

Ensaio/membrana	Biomassa		Polpa	
	Nível	Massa (g)	Nível	Massa (g)
Ponto Central - MPC	0	0,1800	0	0,2250
Ponto Central - MPC	0	0,1800	0	0,2250
Ponto Central - MPC	0	0,1800	0	0,2250
1 - M1	1	0,3000	1	0,3000
2 - M2	1	0,3000	-1	0,1500
3 - M3	-1	0,0600	1	0,3000
4 - M4	-1	0,0600	-1	0,1500
5 - M5	$\sqrt{2}$	0,3497	0	0,2250
6 - M6	$-\sqrt{2}$	0,0102	0	0,2250
7 - M7	0	0,1800	$\sqrt{2}$	0,3310
8 - M8	0	0,1800	$-\sqrt{2}$	0,1190

Fonte: A autora, (2022).

É importante ressaltar que foi preparada também uma membrana de referência/controle (MR), a qual não recebeu nenhum adicional, feita apenas com a nanocelulose. Ainda, essa massa de nanocelulose utilizada no preparo das membranas de referência foi baseada naquela de filtros comerciais de 90 mm de diâmetro.

Foram pesados, em béquer de 500 mL, 42 g da nanocelulose úmida, as quantidades determinadas de cada material e cerca de 300 mL de água, com a finalidade de dispersar o material. Para tal, usou-se um dispersor Ultra Turrax por 60 segundos para cada membrana em velocidade de 2000 rpm.

Para dar forma às membranas, montou-se um sistema de filtração com funil de *Buchner* de 90 mm de diâmetro com vácuo acoplado. No interior do sistema, foi colocado um pedaço de tecido musseline, cortado no formato padrão das membranas, para facilitar a retirada da membrana e evitar a perda da nanocelulose. A dispersão preparada anteriormente foi então despejada no interior do funil

contendo o tecido e o vácuo ficou ligado até a drenagem de todo o líquido, que demorou em média 20 min por membrana. A secagem das membranas obtidas foi feita em estufa a 105 °C, sendo que elas ficaram envoltas por papel de filtro qualitativo 185 mm e entre duas placas de vidro para evitar que ficassem enrugadas.

4.2.2 Fluxo

Para estimar o fluxo das membranas, foi utilizada uma membrana de cada ensaio do planejamento. As membranas possuíam diâmetro de 90 mm e isso foi reduzido para 47 mm para que fosse feita a filtração. Foram filtrados em cada membrana 50 mL de água desmineralizada em conjunto de filtração conectado a uma bomba de vácuo. Cronometrou-se o tempo gasto para esse processo. Isso foi feito para todas as membranas do planejamento. O fluxo foi calculado em função da área, volume filtrado e tempo de filtração, conforme Equação 16.

$$\text{Fluxo permeado} \frac{L}{h.m^2} = \frac{v}{t \times a} \quad (16)$$

Onde:

v = volume filtrado em litros;

t = tempo de filtração em horas;

a = área da membrana em metros quadrados.

O permeado não foi pressurizado, logo sua pressão foi a atmosférica. Sendo assim, a pressão transmembrana do sistema foi a pressão do manômetro conectado ao sistema de vácuo.

4.2.3 MEV

Para avaliação da superfície das membranas e da região de fratura, foram analisadas uma membrana de cada ensaio do planejamento, bem como da membrana de referência. Já para o PC utilizou-se 3 membranas. O instrumento

utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU/ Detector por microanálise EDS - marca Oxford, modelo INCA X-ACT. Para as medidas de superfície, as membranas foram cortadas em pedaços pequenos, cerca de 10 mm. Já para as medidas da região de fratura, as membranas foram fraturadas após congeladas com nitrogênio líquido, para não haver deformação proveniente do corte com tesoura ou item similar.

Materiais poliméricos podem acumular a energia do feixe de elétrons, por isso, antes de realizar a análise, as amostras são recobertas com uma fina camada de ouro, pulverizada por uma metalizadora, para que fiquem “aterradas” e melhorem o nível de emissão dos elétrons secundários. Todos os corpos de prova foram metalizados com ouro utilizando a metalizadora para carbono e ouro - marca Quorum, modelo QR 150ES. As medidas foram feitas em diferentes ampliações: 500, 1000, 5000 e 10000 vezes.

4.2.4 Porosimetria de mercúrio

Para verificar os tamanhos dos poros do material preparado, foi feita a análise de porosimetria de mercúrio. Somente o material MPC, ou seja, aquele obtido no ponto central do planejamento foi analisado, isso pois, adiante, esse ponto do planejamento foi o escolhido como mais interessante para os estudos que se seguiram. A porosimetria de mercúrio é feita injetando mercúrio na amostra, aumentando a pressão do sistema e sincronicamente medindo o volume de mercúrio que foi introduzido. A pressão utilizada para a injeção do mercúrio é correlacionada ao diâmetro dos poros das membranas a fim de se obter a porosidade porcentual e a distribuição do tamanho dos poros da amostra. Isso é feito com base na consequência do logaritmo de intrusão diferencial que nos indica o tamanho dos poros do material.

4.3 EFLUENTE

Os efluentes utilizados para avaliação do material no sentido de remover cor e diminuir DQO foram provenientes de duas fábricas de celulose que utilizam o processo *Kraft*, sendo que uma utiliza a sequência de branqueamento ECF e a outra

TCF. No primeiro planejamento para a escolha da composição da membrana usou-se o efluente ECF e nas demais fases do trabalho usou-se o efluente TCF. Em ambos os casos, o efluente foi coletado e teve o pH, a temperatura e a condutividade medidos imediatamente (*in loco*). Tal efluente é o decantado do clarificador secundário, ou seja, proveniente do tratamento secundário. Foram medidos sua cor aparente e verdadeira e a demanda química de oxigênio, para as comparações após a utilização do material compósito nesses efluentes.

4.3.1 Cor

A cor aparente é referente a intensidade de cor presente na amostra, incluindo as substâncias dissolvidas e aquelas em suspensão. A análise de cor foi feita com a amostra tal qual e após o uso do material compósito para remoção de cor. Foram medidos 10 mL de cada amostra (tal qual e após remoção de cor) e dispensados em uma cubeta de quartzo quadrada de 25 mm de caminho óptico. A leitura foi efetuada em 465 nm no espectrofotômetro DR6000 da marca HACH, que já possui inserida a curva espectrométrica da cor. A leitura do zero foi feita com água desmineralizada. O resultado da cor é dado em Unidade de Cor (UC) que é equivalente a mg PtCo/L.

4.3.2 DQO

Inicialmente os tubos de ensaios foram lavados com H₂SO₄ 20% e secos em estufa. Em seguida foram adicionados aos tubos 3,5 mL da solução composta de H₂SO₄+Ag₂SO₄ e 1,5 mL de K₂Cr₂O₇ (solução de digestão). Depois disso, foram adicionados 2,5 mL de amostra nos tubos, sendo um tubo reservado ao branco, no qual a reação ocorre com 2,5 mL de água desmineralizada. As misturas foram tampadas e homogeneizadas por inversão. Os tubos foram colocados no reator a 150 °C por 2 h. Decorrido o tempo de reação, as amostras foram retiradas do reator e ficaram aguardando até temperatura ambiente. A leitura da DQO foi feita no espectrofotômetro DR6000 da HACH em 600 nm, onde o resultado já é dado em mgO₂/L. A cubeta utilizada é 16 mm de caminho óptico.

4.3.3 pH e condutividade

As amostras de efluentes tiveram o pH e a condutividade medidos em equipamento multiparâmetro da *Metrohm*. Primeiramente, o equipamento foi calibrado para os dois parâmetros. Foram medidos 50 mL de amostra e colocados em béquer de vidro de 100 mL. Em seguida foram inseridos os eletrodos de condutividade e de pH, respectivamente e um de cada vez. A leitura é fornecida diretamente no leitor do equipamento e os resultados foram validados através da medição de amostra controle com pH e condutividade já conhecidos.

4.4 ADSORÇÃO

Para avaliar o material compósito como material adsorvente, o efluente foi dividido em porções para ajuste do pH de acordo com os níveis do planejamento multivariado de experimentos, conforme Tabela 15.

Tabela 15 - Planejamento fatorial composto central a dois níveis.

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
pH	3,25	3,93	4,93	5,93	6,61
Tempo (min.)	9,6	30	60	90	110,4
Quantidade g	0,16	0,50	1	1,50	1,84

Fonte: A autora, (2022).

Estabelecido os níveis, foi possível gerar a matriz completa do planejamento, descrita na Tabela 16. Para o ajuste de pH foram utilizados HCl 1 mol/L e NaOH 1 mol/L. Ajustado o pH, o efluente foi distribuído em erlenmeyers identificados com o número do experimento.

Tabela 16 - Matriz do planejamento descodificada.

Ensaio	Tempo (min)	pH	Quantidade (g)
1	30	3,93	0,5
2	30	3,93	1,5
3	30	5,93	0,5
4	30	5,93	1,5
5	90	3,93	0,5
6	90	3,93	1,5
7	90	5,93	0,5
8	90	5,93	1,5
9	9,6	4,93	1
10	110,4	4,93	1
11	60	3,25	1
12	60	6,61	1
13	60	4,93	0,16
14	60	4,93	1,84
15	60	4,93	1
16	60	4,93	1
17	60	4,93	1

Fonte: A autora, (2022).

A porção de efluente para cada experimento de adsorção foi de 50 mL. A todos os erlenmeyers foram adicionados a quantidade do material compósito determinada para cada experimento e uma barra magnética de tamanho pequeno. Todos os erlenmeyers foram colocados em banho termostático mantido a 25 °C. Acoplado ao banho, foi colocado um agitador magnético a 100 rpm.

Cada experimento foi retirado do banho de acordo com o tempo do planejamento. Imediatamente, ao acabar o tempo, o efluente foi separado do material adsorvente por uma peneira simples. O efluente foi colocado em frascos de polietileno e separados para análises.

Após o término de todas as adsorções, foram medidos a cor aparente e DQO total de cada experimento. Feitas as medidas nesse efluente, a amostra foi filtrada em filtro de membrana de mistura de ésteres para as medidas de cor verdadeira e DQO solúvel, que segue o mesmo princípio dessas análises, com a

diferença de ser um efluente filtrado para remoção de partículas insolúveis. Os poros dessa membrana são de 0,45 μm .

4.4.1 Tempo de equilíbrio

Para determinar o tempo de equilíbrio, coletou-se um efluente (proveniente de um processo TCF) da saída do clarificador secundário. A quantidade de material adsorvente adicionada foi de 0,5 g em 50 mL do efluente. O pH foi ajustado para 3,93, pois, de acordo com os testes feitos, foi o melhor pH para remoção de cor. Foi medida a cor aparente do efluente tal qual coletado. O efluente foi distribuído em 6 erlenmeyers com o material compósito. Todos foram colocados no banho a 25 °C com agitação de 100 rpm. O cronômetro foi iniciado e cada erlenmeyer foi retirado em um tempo determinado (0, 30, 90, 120, 150, 180 e 230 min). Após, foi medida a cor aparente de cada alíquota.

4.4.2 Isotermas

As concentrações escolhidas para a construção das isotermas levaram em consideração a cor do efluente. Foram realizadas 10 diluições a partir do efluente original. O tempo de equilíbrio utilizado foi de 90 min e a quantidade de material compósito foi 0,5 g.

A partir do balão, foi medida a cor aparente de todas as diluições. Em seguida, 50 mL de cada diluição foi colocada em um erlenmeyer. Foram adicionados 0,5 g do material compósito e uma barra magnética em cada um. Todos foram colocados no banho a 25 °C com agitação de 100 rpm. Ao fim dos 90 min, as amostras foram separadas do material compósito e tiveram a cor aparente medida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para caracterizar a biomassa de eucalipto, foram determinados os seguintes parâmetros: consistência (para se obter o peso seco da amostra pesada nas demais determinações); teor de inorgânicos (obtido através do teor de cinzas); extrativos e teor de lignina total. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Percentuais determinados de cada parâmetro para a biomassa de eucalipto \pm desvio padrão.

Consistência %	Inorgânicos %	Extrativos %	Lignina %
90,3 \pm 0,16	5,01 \pm 0,03	1,37 \pm 0,01	28,4 \pm 0,27

Fonte: A autora, (2022).

A biomassa de eucalipto utilizada foi coletada do pátio de biomassa que envia insumos para a queima na caldeira, logo, esse material contém cascas das árvores, cavacos rejeitados pelo sistema de peneiramento (maiores e menores do que os cavacos do aceite), nós, lascas e etc., ou seja, rejeitos de uma madeira cujo tempo usual de colheita foi de 7 anos. Contudo, não há parâmetros de comparação para essa biomassa, uma vez que a quantidade de cascas e/ou cavacos não é algo parametrizado e as características individuais desses materiais são diferentes entre si. Sendo assim, os resultados apresentados referem-se a essa mistura de biomassa.

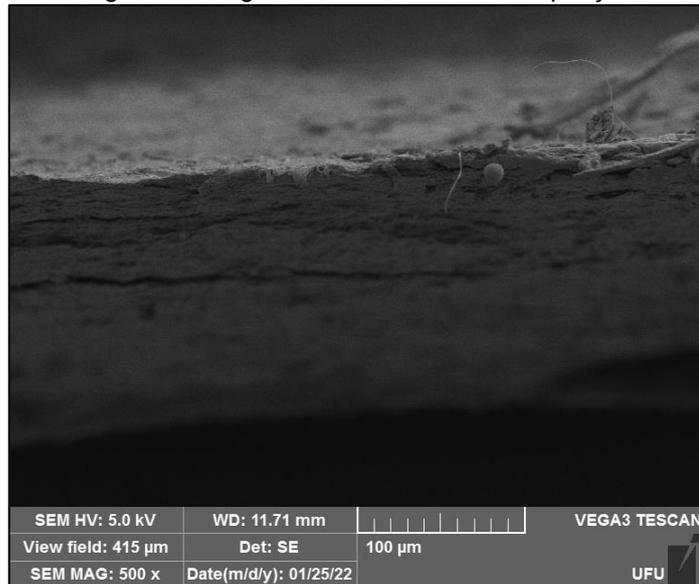
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMPÓSITO

5.2.1 MEV

Uma das formas de se avaliar a superfície do material/membrana obtido é com micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Por isso, foram obtidas micrografias com as ampliações de 500, 1000, 5000 e 10000 vezes. A seguir, as micrografias são mostradas para os materiais MR, MPC, M1, M5 e M6 na mesma ampliação (500 vezes). Observando as Figuras 18 a 24, foi possível ver a presença de fibras da polpa celulósica e alguns indícios da biomassa de eucalipto.

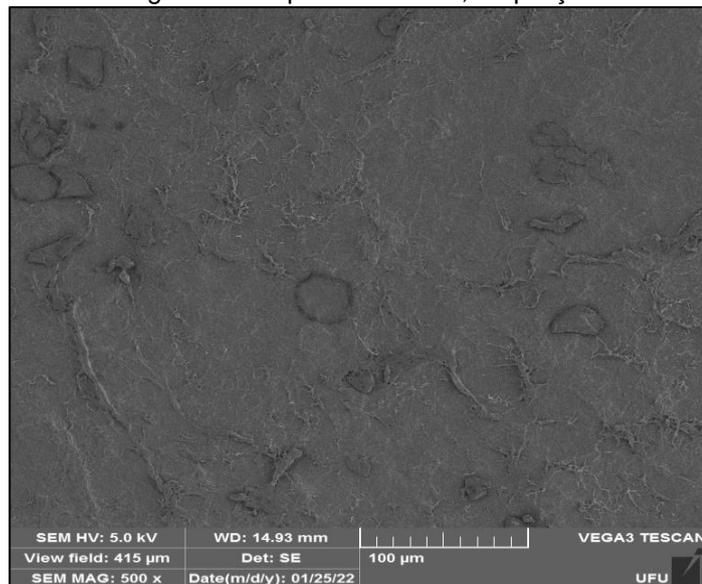
Na região de fratura da membrana feita apenas de nanocelulose, ou seja, a membrana MR, é possível observar um material mais compactado, quando comparado com as demais membranas, sem grandes espaçamentos, mostrando-se mais uniforme (Figura 16). Na superfície da MR, observa-se as nanofibras (Figura 17), caracterizadas pelo tamanho das fibras na escala indicada pelo equipamento (100 μm).

Figura 16 - Micrografia da região de fratura da MR, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

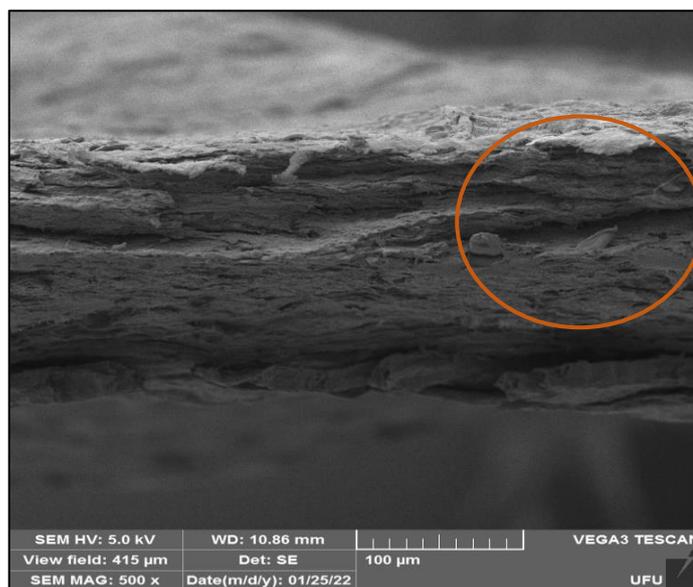
Figura 17 - Micrografia da superfície da MR, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

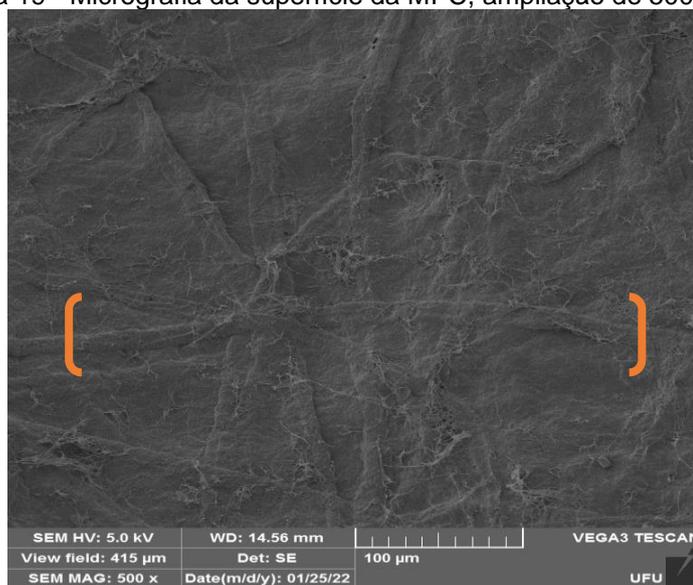
Para as membranas do ponto central (MPC) é possível fazer algumas observações. Conforme Figura 18, a região de fratura contém espaçamentos maiores (buracos). Tais buracos podem ser provenientes do arrancamento de partículas de biomassa. Na Figura 19, temos a ampliação da superfície da MPC. Observou-se a presença de fibras de celulose, diferenciadas da nanocelulose pela escala. As fibras são decorrentes da adição da polpa celulósica branqueada, a qual tem largura na faixa de 20 μm .

Figura 18 - Micrografia da região de fratura da MPC, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

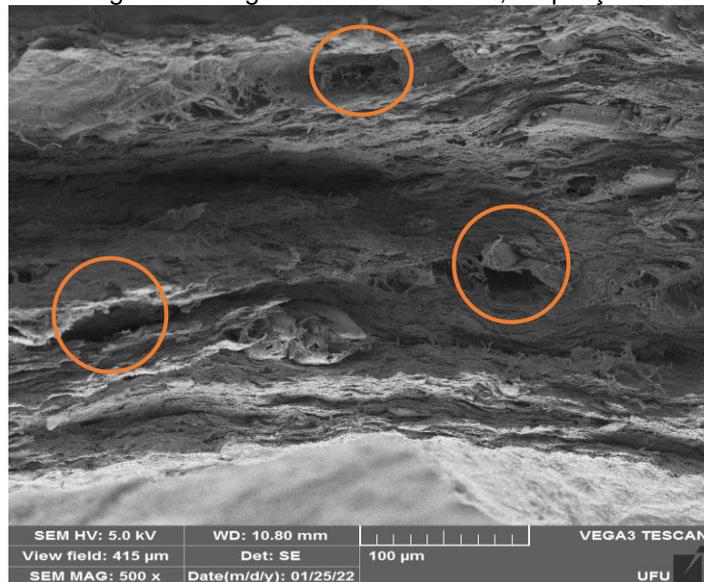
Figura 19 - Micrografia da superfície da MPC, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

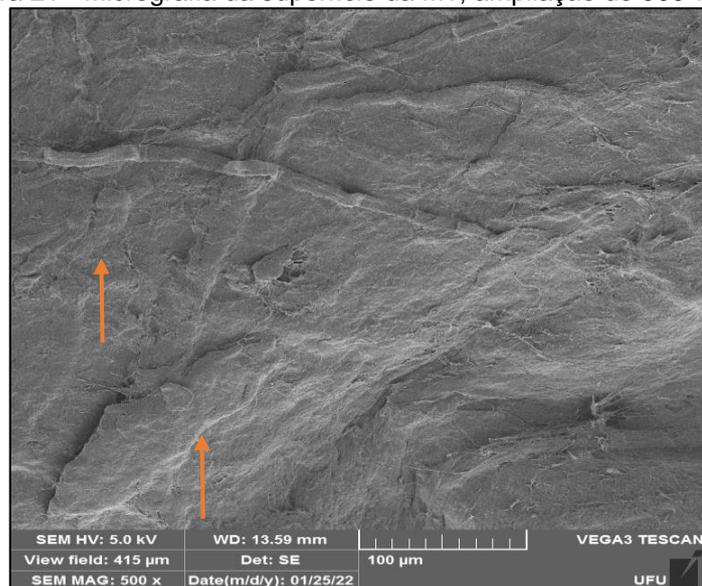
Partindo para as imagens das outras membranas, a M1 é aquela que possui quantidades iguais de biomassa e de polpa celulósica. São 0,3 g de cada componente. A Figura 20 mostra a região de fratura para tal membrana, onde observa-se a presença de buracos (círculos em laranja), provavelmente causados por arrancamento de biomassa durante a quebra da membrana. Na Figura 21 é possível observar a presença de partículas (seta laranja), que também supõe-se ser de biomassa.

Figura 20 - Micrografia da região de fratura da M1, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

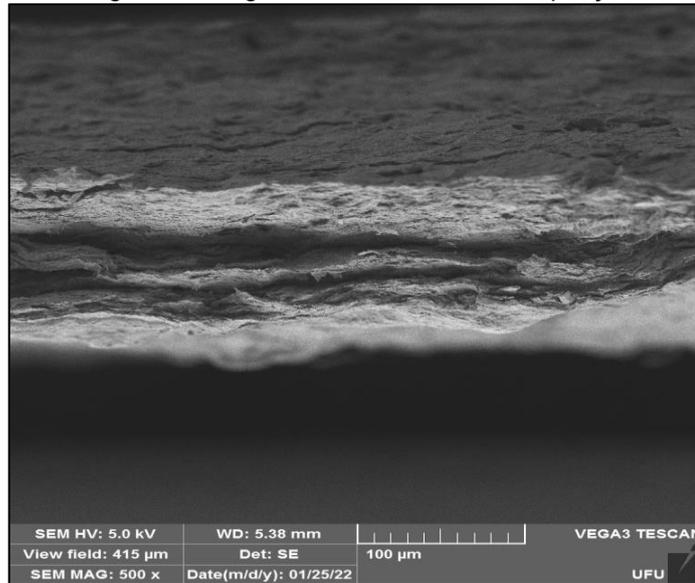
Figura 21 - Micrografia da superfície da M1, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

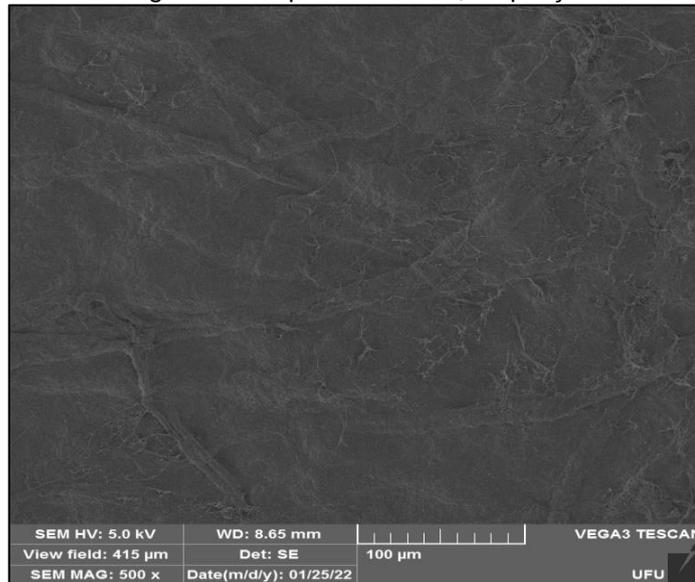
As Figuras 22 e 23 mostram as imagens da região de fratura e da superfície para M6, respectivamente. Essa membrana é a que possui o menor teor de biomassa. Nas imagens identifica-se apenas a polpa celulósica branqueada e a nanocelulose, bem como uma região de fratura mais uniforme em comparação com as membranas com maiores teores de biomassa.

Figura 22 - Micrografia da região de fratura da M6, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

Figura 23 - Micrografia da superfície da M6, ampliação de 500 vezes.

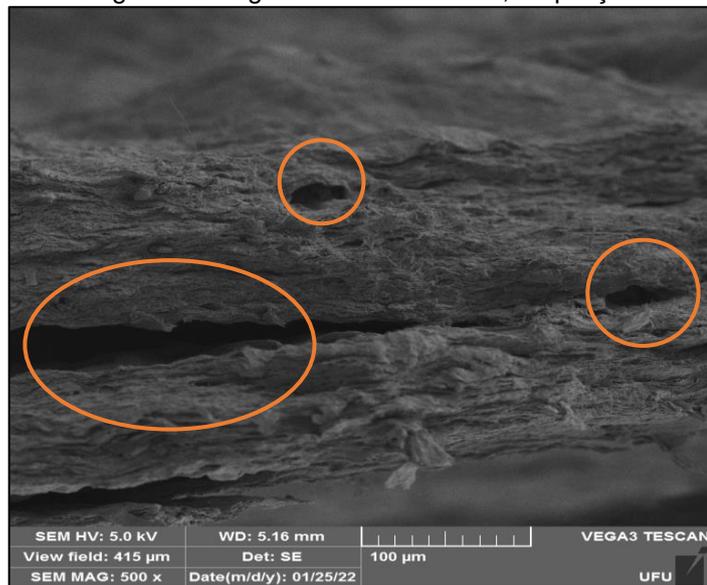


Fonte: A autora, (2022).

Já a M5 é a membrana que contém o maior teor de biomassa. Para essa membrana, pode-se observar na região de fratura (Figura 24), espaços vazios e

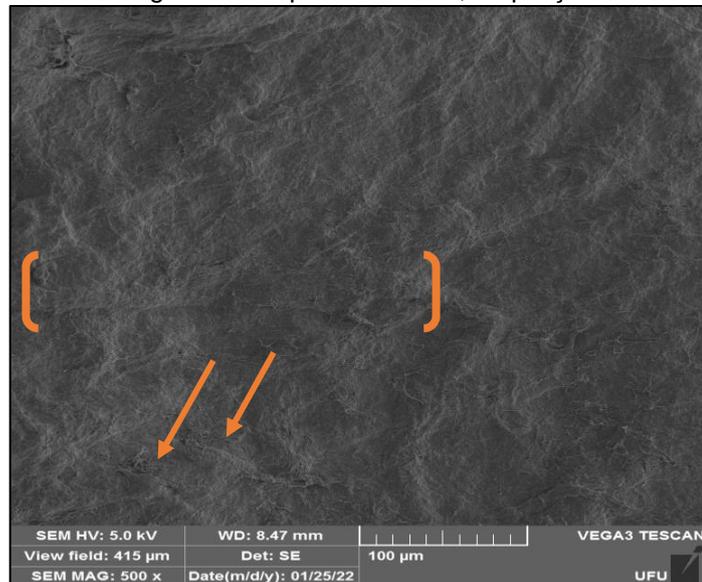
possíveis pedaços da biomassa. Na Figura 25 (superfície) também é possível observar as fibras celulósicas e alguns indícios de biomassa de eucalipto.

Figura 24 - Micrografia da região de fratura da M5, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

Figura 25 - Micrografia da superfície da M5, ampliação de 500 vezes.



Fonte: A autora, (2022).

Em suma, através da análise de MEV podemos dizer que as membranas preparadas são constituídas por um material compósito, apresentando diferentes tamanhos e composição. Ainda, é possível inferir que quanto maior o teor de biomassa, maiores as aberturas observadas. Por meio das micrografias de MEV mediu-se a espessura das membranas, e os valores, em μm , estão apresentados na

Tabela 18. Observa-se que a M4 apresentou a menor espessura e que, no geral, as MPC's apresentaram espessuras diferentes entre elas, ainda que tenham sido preparadas com a mesma quantidade de material. No entanto, pode não existir uma correlação entre as condições de preparo e a espessura, podendo essas diferenças observadas entre as membranas serem explicadas pelo fato de a prensagem das membranas ter sido feita sem o uso de uma força pré-definida.

5.2.2 Fluxo permeado

O material preparado na forma de membranas foi também caracterizado considerando seu fluxo permeado, o qual foi medido em uma membrana de cada ensaio do planejamento. Os resultados são apresentados na Tabela 18. No caso do ponto central, o fluxo foi determinado para três membranas. Vale ressaltar que na MR não houve a passagem da água, logo o fluxo dessa membrana é considerado zero. Conforme item 4.2.2, o tempo para a filtração foi obtido da passagem de 50 mL de água desmineralizada pela membrana.

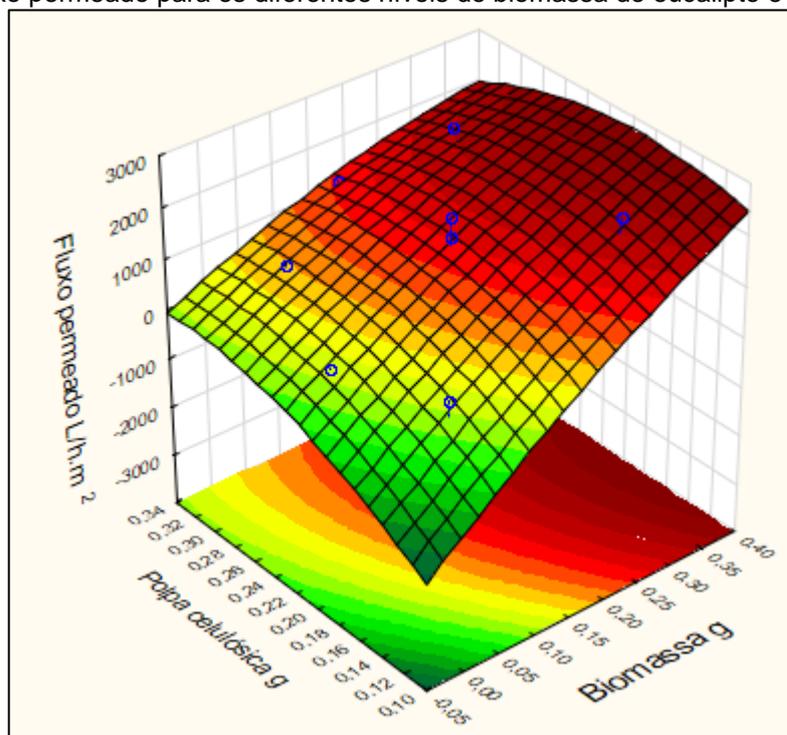
Tabela 18 - Espessura, tempo de filtração, vazão e fluxo permeado para as membranas obtidas em cada ensaio.

Membrana	Espessura (μm)	Tempo de filtração (s)	Vazão L/h	Fluxo permeado (L/h.m²)
MR	225,18	∞	-	0
MPC	218,76	65,84	2,734	1576
MPC	148,62	52,85	3,406	1963
MPC	243,12	113,75	1,582	912
M1	364,46	50,03	3,598	2074
M2	253,09	45,44	3,961	2283
M3	214,95	138,62	1,299	748
M4	198,09	525,68	0,342	197
M5	244,46	44,97	4,003	2307
M6	228,68	1777,31	0,101	58
M7	265,72	80,75	2,229	1285
M8	266,14	176,19	1,022	589

Fonte: A autora, (2022).

É possível observar que, de um modo geral, quanto maior o teor de biomassa maior o fluxo. Isso pode ser averiguado na Figura 26, onde apresenta-se um gráfico no formato de superfície de resposta para o fluxo permeado.

Figura 26 - Fluxo permeado para os diferentes níveis de biomassa de eucalipto e polpa celulósica.



Fonte: A autora, (2022).

A membrana M5 foi constituída com maior teor de biomassa e apresentou o maior fluxo permeado entre todas. Já a M6, preparada com o menor teor de biomassa, apresentou o menor fluxo permeado. Isso pode ser explicado pelo fato de que a biomassa pode gerar membranas com estruturas mais abertas, como foi possível observar pelas imagens de MEV, onde percebeu-se que as membranas com maior teor desse material apresentaram “buracos” em sua estrutura. Entende-se que na formação da membrana, a biomassa de eucalipto alocada entre a nanocelulose aumenta a porosidade e viabiliza a filtração.

Na literatura são encontrados trabalhos que corroboram os resultados aqui mostrados. Prado (2019) desenvolveu membranas constituídas de nanocelulose e resíduos agroindustriais para purificação do biodiesel e determinou o fluxo permeado destas. O autor concluiu em seu trabalho que quanto maior a adição de resíduos agroindustriais menor o tempo de filtração, ou seja, maior o fluxo permeado.

Ainda sobre a grandeza do fluxo permeado, Brandão e Figueiredo (2019) desenvolveram membranas de microfiltração de poliéterimida, das quais obtiveram diâmetro médio de poros de 1,2 a 10,4 μm , espessura média de 124 a 260 μm , com fluxo permeado de água deionizada em filtração frontal de até 205,2 L/h.m² e 32,5 L/h.m² em filtração tangencial.

Para comparativo, pode-se observar alguns parâmetros de membranas comerciais disponíveis para venda no mercado, conforme especificado na Tabela 19. Estas membranas são indicadas para aplicações de monitoramento biológico e ambiental. São capazes de reter os sólidos suspensos e alguns outros compostos químicos, de acordo com a capacidade de retenção de cada uma.

Tabela 19 - Descrição de Membranas Filtrantes Comerciais.

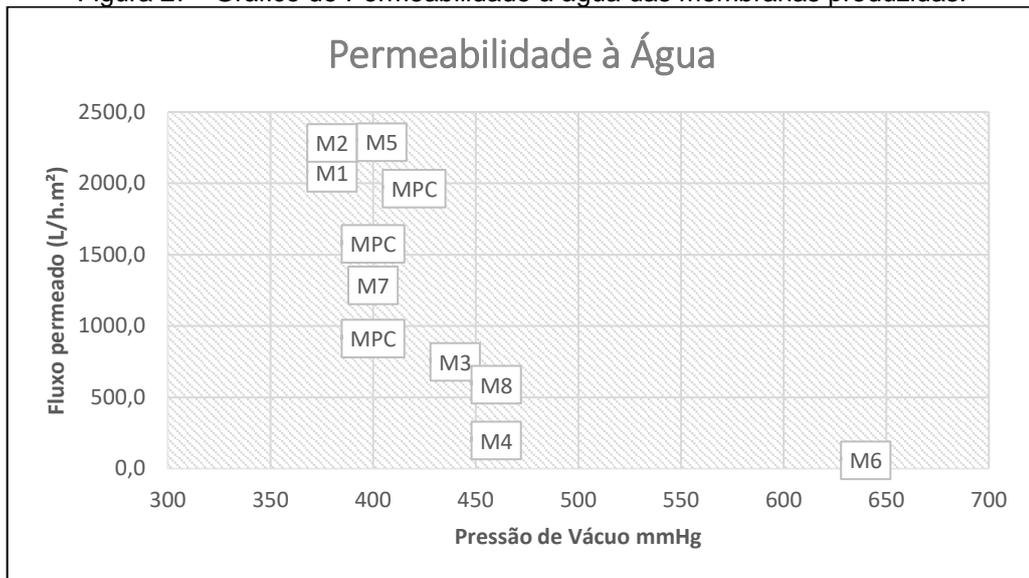
Membrana	AAWP01300 MF-Millipore Merck	ME25/21ST Química Moderna Membrana Mistura de Ésteres	Whatman Ashless Grade 42
Espessura	150 μm	135 μm	200 μm
Tamanho de poros	0,8 μm	0,45 μm	Retém partículas de até 2,5 μm
Porosidade	82%	Não informado	Não informado
Vazão da água	190 mL/min x cm ²	Não informado	5 mL/min em 125 mm de diâmetro

Fonte: Sites de fornecedores de insumos para laboratórios, (2022).

Lin *et al.* (1997), indicam que o processo de separação via membranas é operativo pela pressão e se baseia na exclusão por tamanho. Sendo assim, sabe-se que diferentes partículas podem ser separadas de acordo com suas individualidades baseadas em tamanho, formato e peso molecular. Segundo Ochoa *et al.* (2001), o tamanho dos poros das membranas influencia a seleção e membranas com poros pequenos são mais estáveis.

Quanto a permeabilidade à água das membranas, foi montado um gráfico do fluxo *versus* a pressão transmembrana (indicada na bomba de vácuo durante a determinação do fluxo permeado), conforme indicado na Figura 27.

Figura 27 - Gráfico de Permeabilidade à água das membranas produzidas.



Fonte: A autora, (2022).

É possível perceber que a pressão de vácuo foi maior nas membranas que apresentaram menor fluxo permeado, como é o caso da M6, M4 e M8. Para a maioria das membranas a pressão não variou muito, sendo que as membranas de maiores fluxos permeado foram as que exigiram menos pressão do sistema durante a filtração, caso das M5, M1, M2 e MPC.

Logo, para manter um fluxo alto em membranas como a M6, M4 e M8, seria necessário aumentar a pressão de vácuo ou uma pressurização do sistema. Contudo, isso colocaria a membrana sob estresse mecânico o que poderia acarretar uma possível ruptura. Diante disso, um dos principais obstáculos para a produção das membranas é integrar as características de resistência, pequena ou moderada espessura e elevada porosidade para melhores fluxos em baixas pressões.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente foi caracterizado em relação a cor aparente e DQO total. O efluente utilizado nesta etapa foi o efluente geral bruto de uma fábrica de celulose *Kraft* ECF, ou seja, o efluente que é emitido no corpo receptor. Na Tabela 20 encontram-se os resultados da remoção de cor e DQO desse efluente após ser filtrado pelas membranas confeccionadas.

Tabela 20 - Valores de remoção para cor aparente e DQO do efluente geral da fábrica após filtração nas membranas.

Membrana	% Remoção de Cor Aparente	% Remoção de DQO
MPC	35,0	3,7
M1	32,3	4,3
M2	29,3	3,3
M3	28,5	2,7
M4	23,8	-2,1
M5	17,6	-7,3
M6	25,6	-0,9
M7	21,6	-4,6
M8	23,6	-0,2

Fonte: A autora, (2022).

Observando os resultados de remoção nota-se que, em geral, os valores de DQO foram ligeiramente menores no efluente pós filtração para as membranas MPC, M1, M2 e M3, já para as demais membranas, nas quais a remoção de DQO foi negativa, houve um aumento da DQO, ou seja, a membrana acrescentou matéria orgânica no efluente.

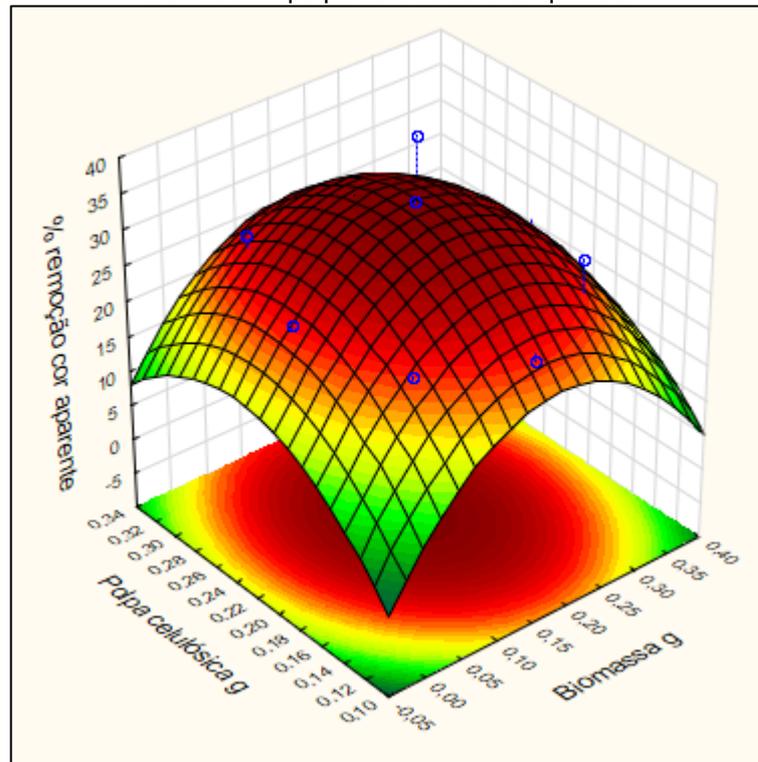
Pode-se observar que utilizando a membrana do ponto central e as membranas M1, M2, M3, houve uma diminuição da DQO do efluente, entre 2,7 e 4,3%. Entretanto, a incerteza das medidas é de 5%, o que significa que a remoção pode não ter ocorrido de fato. Já para as demais membranas, a DQO total aumentou, com aumento máximo para M5 de 7,3%. Teoricamente, a polpa celulósica branqueada não deveria aumentar a DQO, uma vez que se trata de um material lavado. Todavia, a biomassa contém material orgânico solúvel, em sua caracterização viu-se que ela possui apenas 5% de inorgânicos em sua composição; cerca de 28% de lignina e menos que 2% de extrativos. É possível que moléculas dessa composição orgânica possam estar sendo arrastadas no processo de filtração e conseqüentemente aumentando a DQO. Para a cor aparente, todos os valores foram menores no efluente filtrado, sendo que a remoção foi mais pronunciada para as membranas MPC, M1, M2 e M3.

Para melhor avaliar as condições de preparo do material compósito e seu uso como membrana, foi construída uma superfície de resposta considerando remoção

da cor aparente. O gráfico de superfície representado pela Figura 28 foi montado em função da porcentagem de remoção de cor após filtração em cada membrana, levando em consideração a cor aparente do efluente geral medido originalmente.

Nota-se que a maior remoção de cor ocorreu nas proximidades do ponto central. No ponto de maior teor de biomassa a remoção de cor é consideravelmente menor em relação aos demais pontos, do mesmo modo, a região de maior teor de polpa também não apresentou a melhor performance, o que sugere a possibilidade de estar havendo arraste de moléculas solúveis da membrana para o efluente e possivelmente moléculas que podem aumentar a cor.

Figura 28 - Superfície de resposta considerando a remoção de cor aparente em função dos teores de biomassa e polpa celulósica branqueada.



Fonte: A autora, (2022).

A partir das análises feitas pode-se dizer que a condição utilizada no ponto central é aquela que apresentou melhor desempenho para as finalidades estabelecidas. Por isso, testes de repetição para esse ponto foram feitos, a fim de testar a repetibilidade das membranas. Na Tabela 21 pode-se ver a média de remoção de cor aparente e DQO total para as membranas do ponto central, dessa vez testada com tipos diferentes de efluentes, sendo um da saída do tratamento primário e outro da saída do tratamento secundário, ambos, desta vez, provenientes

de um processo TCF. Foram utilizadas 6 membranas com a composição do ponto central, sendo cada efluente analisado antes e após filtração. Os testes foram feitos em triplicata para cada tipo de efluente.

Tabela 21 - Porcentagem de remoção de cor e DQO em efluente TCF utilizando membranas MPC.

Parâmetros	Efluente da saída do decantador primário	Efluente da saída do decantador secundário
Remoção de cor %	1,89 ± 5,40	11,06 ± 1,06
Remoção de DQO %	6,09 ± 3,70	7,61 ± 2,73

Fonte: A autora, (2023).

Para a remoção de cor, temos um desvio padrão de 5,40% no efluente primário e 1,06% para o efluente secundário. Já para a remoção de DQO temos um desvio de 3,70% no efluente primário e 2,73% no efluente secundário. Nota-se que para efluente primário a remoção de cor ficou menor que o próprio desvio padrão, evidenciando que não houve boa repetibilidade e nem boa remoção. Para a DQO ocorreu remoção nos 3 testes da triplicata, todavia a remoção foi muito pequena e contempla a própria incerteza do método de DQO que é de 5%. O efluente primário é um efluente com maior turbidez, pois ainda não passou no tratamento biológico, o que pode explicar o alto desvio padrão para a análise de cor uma vez que a turbidez é um dos interferentes do método de cor.

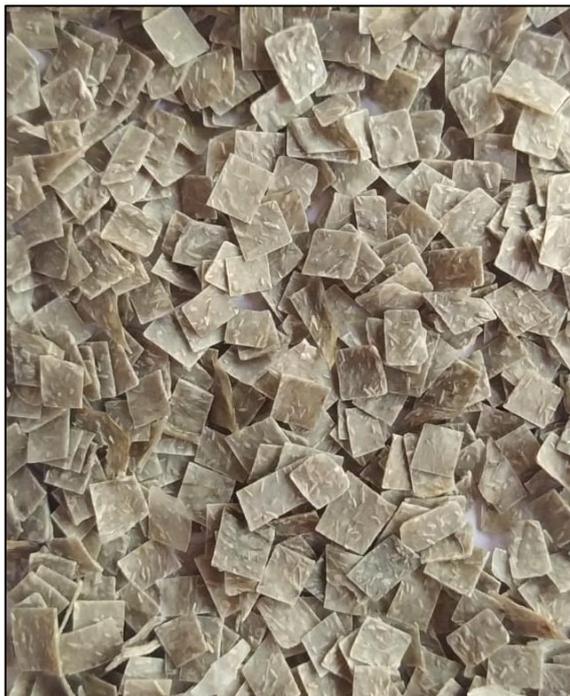
Para o efluente secundário a remoção média de cor aparente alcançada foi de 11,06% e desvia-se da remoção alcançada durante o planejamento fatorial para as membranas. Entretanto, o efluente utilizado no planejamento foi um efluente ECF e o efluente utilizado para o teste de repetibilidade foi um efluente TCF. Sabe-se que ambos os efluentes têm propriedades químicas diferentes, e no caso deste trabalho a cor original para o efluente ECF era de 1607 UC e para o TCF era 239 UC, e levando em consideração que a turbidez do primeiro efluente era consideravelmente maior e que este possui ainda maior quantidade de sólidos suspensos, é esperado que a remoção para o segundo efluente seja menor.

Adiante, foi definido que para avaliar o material compósito como material adsorvente, este partiria das membranas do ponto central, cujo percentual de remoção de cor aparente foi de 35% para o efluente ECF e 11,06% para o TCF.

5.4 ADSORÇÃO

Usando as condições de preparo da MPC, foi preparado mais material a fim de se avaliar o material composto como adsorvente. Para isso, as membranas foram reduzidas a pequenos pedaços de 5 x 5 mm, conforme Figura 29.

Figura 29 - Material composto de biomassa de eucalipto, polpa branqueada de celulose *Kraft* e nanocelulose.

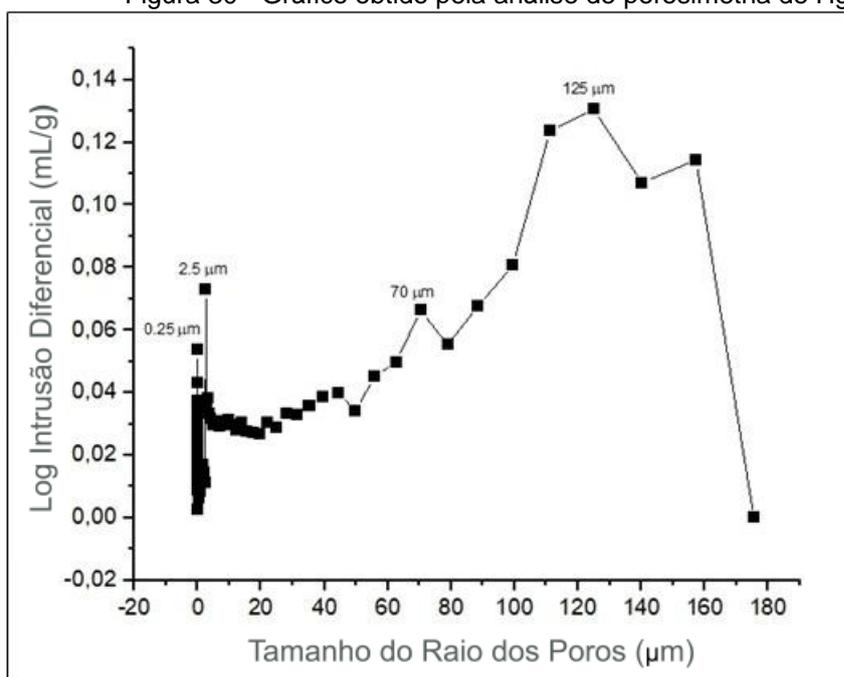


Fonte: A autora, (2022).

5.4.1 POROSIMETRIA DE MERCURIO

Para verificar os tamanhos dos poros do material preparado, foi feita a análise de porosimetria de mercúrio. Pela análise de porosimetria de mercúrio foi possível plotar um gráfico com o raio do tamanho dos poros (eixo X) em função do logaritmo de intrusão diferencial (eixo Y). O gráfico pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Gráfico obtido pela análise de porosimetria de Hg.



Fonte: A autora, (2022).

Com os resultados da análise foi possível observar que o material da MPC possui poros de raio de 0,25 até 125 μm . A porosidade encontrada pelo teste foi de 18,2%. A área obtida para o material foi menor que o limite de detecção do equipamento que é de 0,009 m^2/g . As medidas foram feitas em triplicata. A Tabela 22 traz os demais resultados obtidos.

Tabela 22 - Propriedades do material compósito MPC.

Propriedades	Resultado
Porosidade	18,2%
Raio médio de poros	16,8 μm
Massa específica aparente	1,5249 g/cm^3
Massa específica real	1,4656 $\text{g}/\text{cm}^3 \pm 0,0015 \text{ g}/\text{cm}^3$

Fonte: A autora, (2023).

Observando os resultados é possível indicar que o material não possui microporos, sendo então macroporoso. Para elucidar a classificação do material, apresenta-se a classificação definida pela IUPAC, na Tabela 23.

Tabela 23 - Classificação IUPAC de materiais porosos em função das dimensões de seus poros médios.

Classificação	Diâmetro médio de poros
Microporoso	< 0,002 μm
Mesoporoso	0,002 μm até 0,050 μm
Macroporoso	> 0,050 μm

Fonte: IUPAC, (2015).

Sabe-se que para adsorção de efluentes é desejável uma alta porosidade do material, uma vez que, quanto maior a porosidade, mais espaços vazios disponíveis para o adsorvato alocar-se. Todavia, são muitos os fatores que influenciam o processo de adsorção como um todo e a seletividade do que se pretende adsorver. Segundo Nascimento *et al.* (2014) qualquer adsorvente sólido com uma determinada área superficial na presença de um soluto gera competição pelos sítios de adsorção disponíveis. Porém, a seletividade dos sítios que define se há competição pelo mesmo sítio, uma vez que alguns sítios adsorvem somente alguns solutos.

Os materiais porosos que possuem uma elevada área superficial para uma dada massa são chamados de adsorventes, os quais podem ser classificados em sintéticos e naturais, que se sub classificam em biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos (ARAÚJO, 2009). Um exemplo de característica de um adsorvente comum, como o carvão, é sua larga superfície interior presente na rede de poros estreitos. Nessa superfície ocorre a maior parte do processo de adsorção, influenciado ainda pelo tamanho e formato dos poros, o que impacta diretamente a seletividade desse processo (RODRIGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). As propriedades físicas do carvão ativado dependem das estruturas porosas e das propriedades da superfície que são área superficial específica e porosidade. Já as propriedades químicas são definidas pela presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre a superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

É importante ressaltar que as características físicas do adsorvente são de alta relevância, uma vez que influenciam a capacidade e a taxa de adsorção, visto que essas dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e, ainda, de algumas características

químicas como os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005). Para determinação da porosidade total de um material sólido são levadas em consideração as densidades volumétrica e verdadeira, convertendo-as em volume. Segundo Lin *et al.* (1997), a formação de grânulos na superfície do material aumenta a sua densidade e consequentemente reduz sua porosidade.

Costa; Silva e Vieira (2021) investigaram a recuperação do itérbio em um sistema de coluna de leito empacotado com um biocompósito natural à base de sericina/alginato/poli (álcool vinílico). Os grânulos desse material foram avaliados e apresentaram 9,95% de porosidade, área superficial de 0,05 m²/g, densidade real de 1,49 g/cm³ e densidade aparente de 1,34 g/cm³.

Considerado o supramencionado, sabendo que a área superficial do material foi menor que o limite de detecção do equipamento, mas que o material possui em seu arranjo componentes com grupos hidroxilas que teoricamente estão disponíveis para reações, não se torna possível afirmações relevantes sobre o potencial de adsorção do material, uma vez que este não foi modificado quimicamente para os testes. Porém, a partir do pressuposto que a área superficial é muito baixa é possível dizer que o material tal qual produzido não é um bom adsorvente.

Segundo Nascimento *et al.* (2014) o efeito da presença de alguns grupos substituintes pode ser positivo ou negativo a depender das mudanças que este pode causar na capacidade de adsorção. Grupos hidroxilas, amino e sulfônicos podem reduzir a adsorção, enquanto grupos nitro podem aumentá-la. Todavia, ao modificar o material com um tratamento alcalino, por exemplo, é possível tornar os grupos hidroxilas presentes na fibra mais acessíveis. Contudo, essas afirmações são válidas para adsorção de íons metálicos.

5.4.2 ENSAIOS DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Para estabelecer a capacidade de adsorção foi utilizado planejamento fatorial do tipo composto central (CCD) a dois níveis, com três variáveis, ou seja, foi empregado um planejamento fatorial padrão 2³, mais seis ensaios em pontos axiais. Além disso, foram feitas três repetições no ponto central. Portanto, um total de dezessete ensaios. O planejamento aplicado foi escolhido porque permite avaliar os

efeitos dos fatores de controle de uma ou mais respostas, bem como as interações entre os fatores, tornando-o um planejamento eficiente (BOX e HUNTER, 1987). Os pontos centrais foram acrescentados para permitir o cálculo dos resíduos e evidenciar repetibilidade dos testes. Os pontos axiais permitem que se estime os parâmetros de uma superfície de segunda ordem.

As variáveis utilizadas para estabelecer as condições de melhor adsorção foram o pH, a quantidade do adsorvente e o tempo de adsorção. A temperatura e a agitação foram fixadas para todos os experimentos, sendo a temperatura de 25 °C e a agitação de 100 rpm.

Para a realização dos experimentos de adsorção, foi coletada uma nova amostra de efluente saindo do tratamento secundário, neste caso um efluente proveniente de uma fábrica TCF. Esse efluente teve os parâmetros de pH, DQO total e solúvel, cor aparente e cor verdadeira medidos, para que as comparações fossem feitas.

Na Tabela 24 podem ser observadas as porcentagens de remoção de cor e DQO para cada ensaio do planejamento. A linha em negrito foi a que se destacou em termos de remoção de cor e de DQO. Os valores em vermelho representam os casos em que a remoção não ocorreu, mas sim um acréscimo de cor e/ou DQO, por isso o valor está negativo.

Tabela 24 - Porcentagens de remoção de cor aparente, cor verdadeira, DQO total e DQO solúvel para os pontos do planejamento após adsorção.

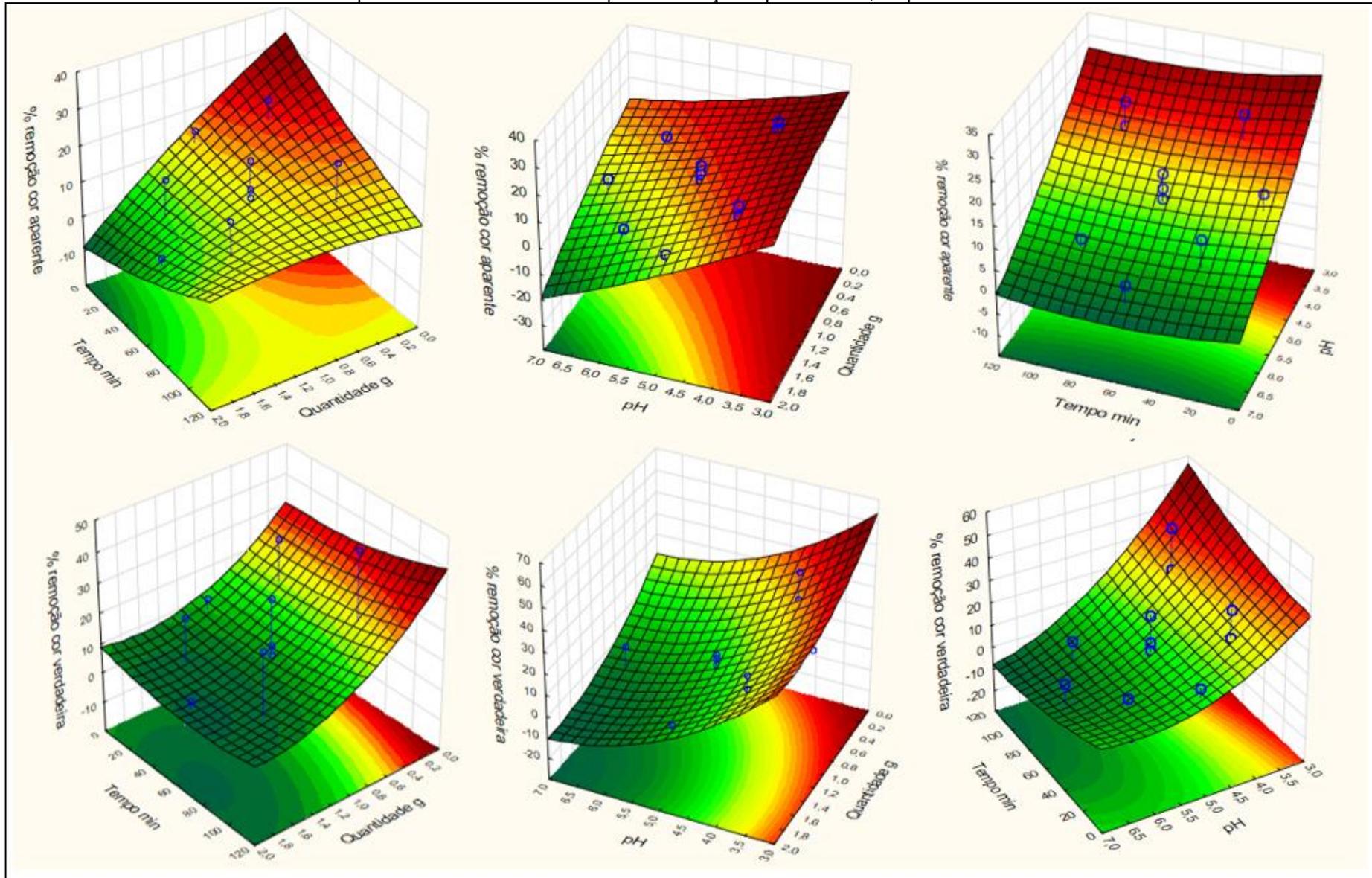
Ensaio	Porcentagem de Remoção			
	Cor aparente	Cor verdadeira	DQO total	DQO solúvel
1	25,8	32,3	2,0	1,9
2	13,5	20,0	6,7	-1,9
3	12,4	7,7	1,3	-7,0
4	-9,0	-9,2	7,1	-0,4
5	23,6	44,6	5,5	22,0
6	18,0	26,2	28,8	12,8
7	6,7	7,7	29,8	14,7
8	0,0	-9,2	6,1	-10,2
9	16,9	13,8	3,1	-2,9
10	9,0	9,2	11,2	-2,0
11	21,3	27,7	5,5	11,4
12	4,5	6,2	31,3	6,9
13	16,9	24,6	4,9	-4,7
14	3,4	6,2	4,0	-5,0
15	11,2	12,3	4,3	2,0
16	9,0	9,2	6,1	-6,7
17	13,5	6,2	4,6	1,8

Fonte: A autora, (2022).

Após determinar a variação de cor e DQO em relação ao efluente coletado originalmente, tais dados foram utilizados como respostas para obtenção de superfícies de resposta, visando um melhor entendimento da influência das variáveis do planejamento na capacidade de adsorção do material.

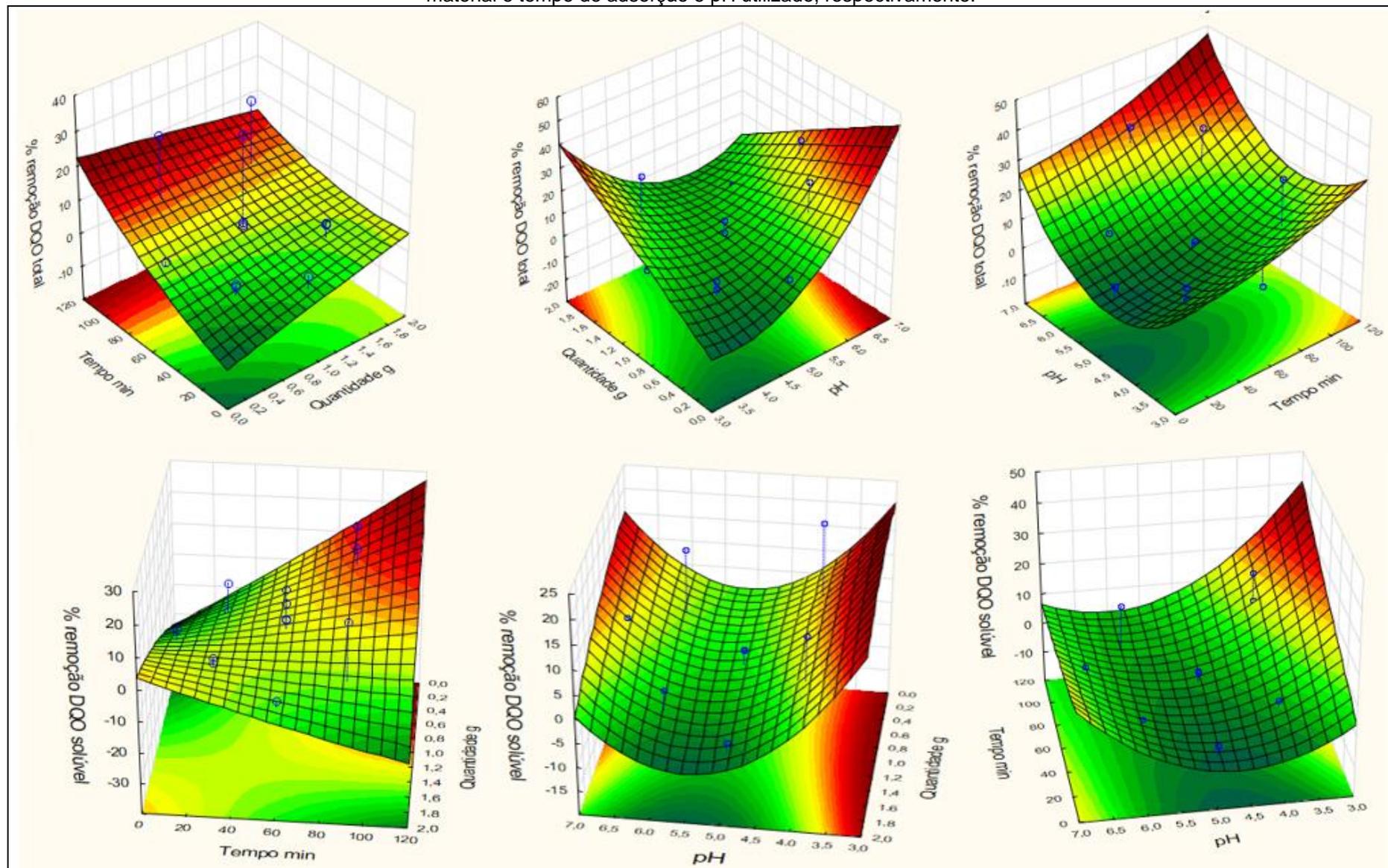
As figuras 31 e 32 mostram as superfícies de resposta para remoção de cor aparente, cor verdadeira, DQO total e DQO solúvel, considerando as variáveis: pH; quantidade de material e tempo de adsorção.

Figura 31 - Porcentagem de remoção de cor aparente e cor verdadeira em função das variáveis tempo de adsorção e quantidade de material, pH utilizado e quantidade de material e tempo de adsorção e pH utilizado, respectivamente.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 32 - Porcentagem de remoção de DQO total e DQO solúvel em função das tempo de adsorção e quantidade de material, pH utilizado e quantidade de material e tempo de adsorção e pH utilizado, respectivamente.

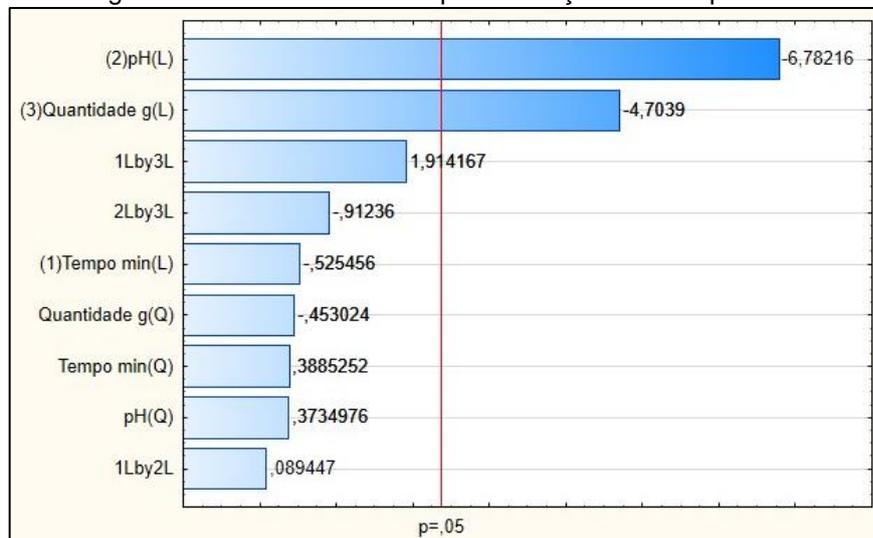


Fonte: A autora, (2023).

De modo geral, percebe-se que a influência da variável pH nos resultados foi a mais pronunciada, mostrando que em geral, quanto menor o pH, mais favorável a remoção de cor e DQO. A quantidade de material adsorvente, quando maior, parece ter desfavorecido a remoção de cor e DQO, o que pode ser explicado pelo fato de que ao colocar mais material os prótons presentes no meio ácido vão preferir o material às moléculas de cor, o que indica que o material pode ter maior afinidade com o ácido do que com as moléculas do efluente e estando o material protonado, isso pode ter diminuído a adsorção.

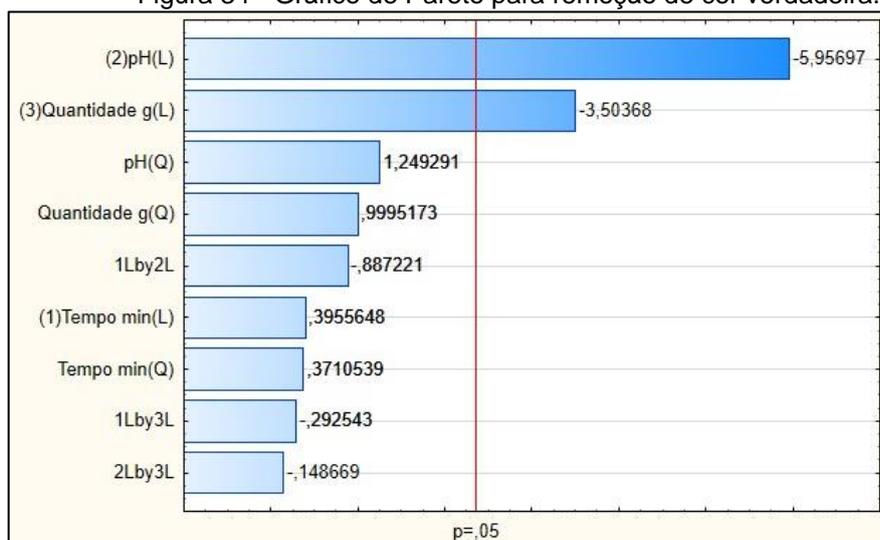
Para avaliar quais variáveis foram significativas para o experimento, gerou-se os gráficos de Pareto para remoção de cor e de DQO. Para a remoção de cor aparente como variável dependente, o gráfico de Pareto foi gerado fixando o tempo no ponto central, ou seja, 60 minutos. Observa-se na Figura 33 que os efeitos significativos para essa variável foram apenas dois, a quantidade de material utilizado e o pH. A mesma observação é válida para os efeitos significativos na remoção de cor verdadeira, apresentados na Figura 34.

Figura 33 - Gráfico de Pareto para remoção de cor aparente.



Fonte: A autora, (2023).

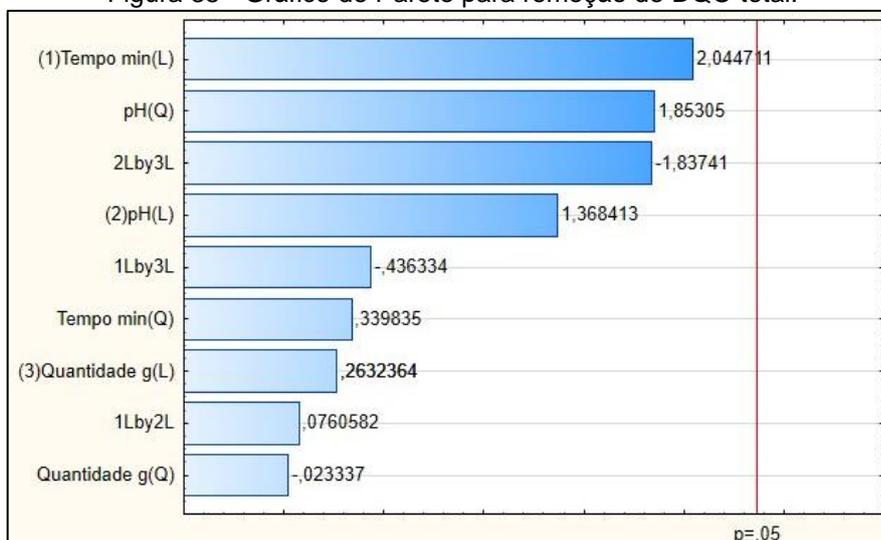
Figura 34 - Gráfico de Pareto para remoção de cor verdadeira.



Fonte: A autora, (2023).

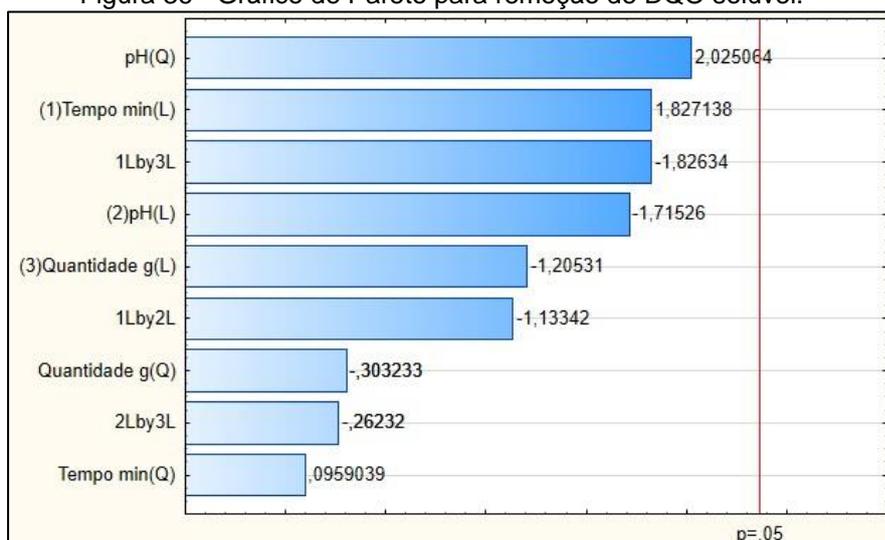
Para a remoção de DQO total e DQO solúvel, observa-se pelos gráficos de Pareto que nenhuma variável foi significativa, o que pode ser visto nas Figura 35 e 36.

Figura 35 - Gráfico de Pareto para remoção de DQO total.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 36 - Gráfico de Pareto para remoção de DQO solúvel.



Fonte: A autora, (2023).

Com os resultados do planejamento, foi escolhida a condição do ensaio 5 para a realização dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio, ou seja, pH 3,93 e quantidade de material 0,5 g, pois foi onde conseguiu-se efetivas remoções de cor aparente e verdadeira. Os tempos avaliados foram de 30, 60, 90, 120 e 180 min. Finalizado o tempo de cada ensaio, o efluente foi separado do material compósito e a cor foi medida conforme o item 4.3.1, os resultados podem ser observados na Tabela 25. A cor aparente inicial do efluente foi de 133 UC e a cor verdadeira 63 UC, para o pH original (6,90) e tempo de 0 min.

Tabela 25 - Porcentagem de remoção de cor aparente e de cor verdadeira após testes de adsorção.

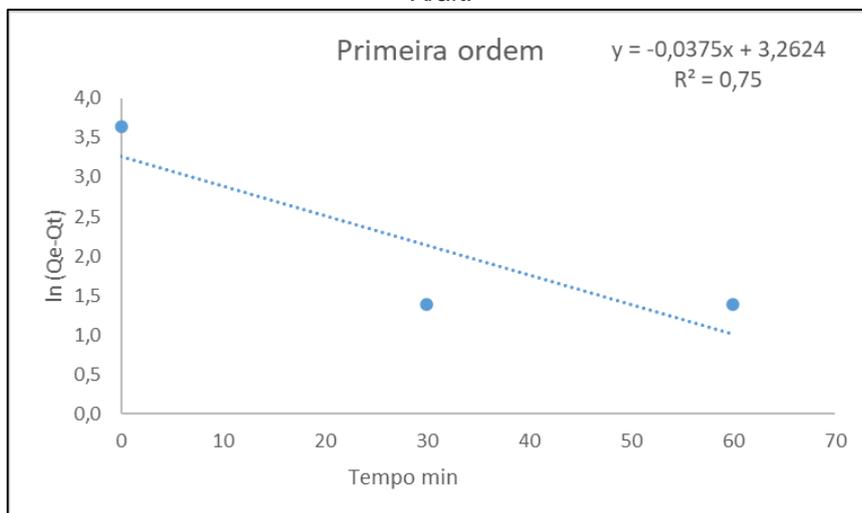
Equilíbrio		
Tempo (min)	% remoção de cor aparente	% remoção de cor verdadeira
30	12,8	28,6
60	12,8	19,0
90	14,3	17,5
120	12,0	25,4
180	9,0	19,0

Fonte: A autora, (2022).

Com os dados desses ensaios, testou-se os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, a fim de determinar a ordem da velocidade da reação. As Figuras 37 e 38 mostram a regressão encontrada para os dois modelos. Vale ressaltar que para o modelo de primeira ordem, nos tempos de 90, 120 e 180 min, os valores de

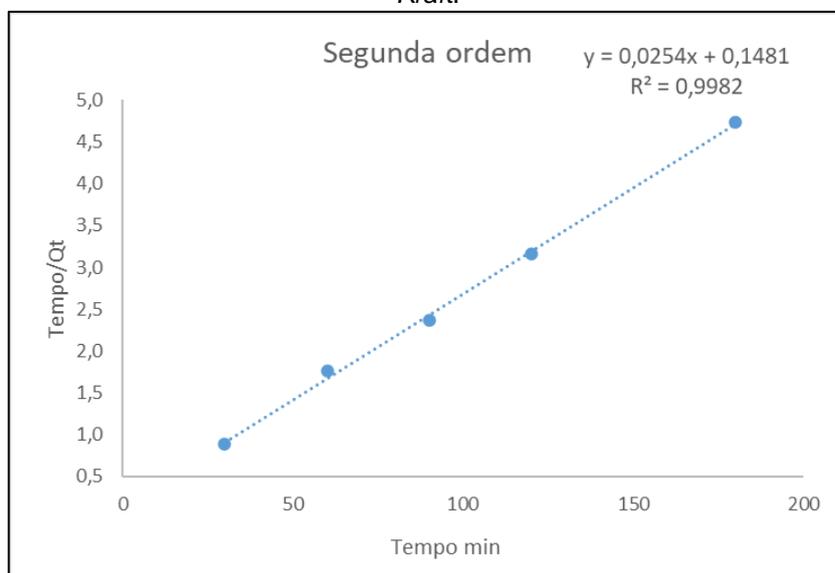
$Q_e - Q_t$ dão zero, uma vez que não houve mais remoção a partir desse tempo, logo esses pontos não vão para o gráfico, pois logaritmo natural de zero é um valor indefinido.

Figura 37 - Cinética de adsorção do modelo de primeira ordem obtida para a cor aparente do efluente *Kraft*.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 38 - Cinética de adsorção do modelo de segunda ordem obtida para a cor aparente do efluente *Kraft*.



Fonte: A autora, (2023).

A partir dos coeficientes de regressão linear encontrados de 0,75 e 0,9982 para os modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente, entende-se que o modelo de segunda ordem foi o que apresentou melhor correlação entre a remoção de cor no decorrer do tempo.

O modelo de segunda ordem é feito através de uma equação de segunda ordem utilizada para mecanismos de adsorção heterogênea. Ainda, é um indicativo da ocorrência de um processo de adsorção quimissorptivo (HO e MCKAY, 1999; CHEUNG, *et al.*, 2004).

O tempo definido para o equilíbrio foi de 90 min, visto que a partir desse tempo não houve uma melhora na remoção de cor aparente. Os experimentos para definição das isotermas foram feitos utilizando um efluente (processo TCF) de cor aparente original de 268 UC, à temperatura de 25°C, agitação de 100 rpm e massa de 0,5 g de material. Os resultados estão descritos na Tabela 26.

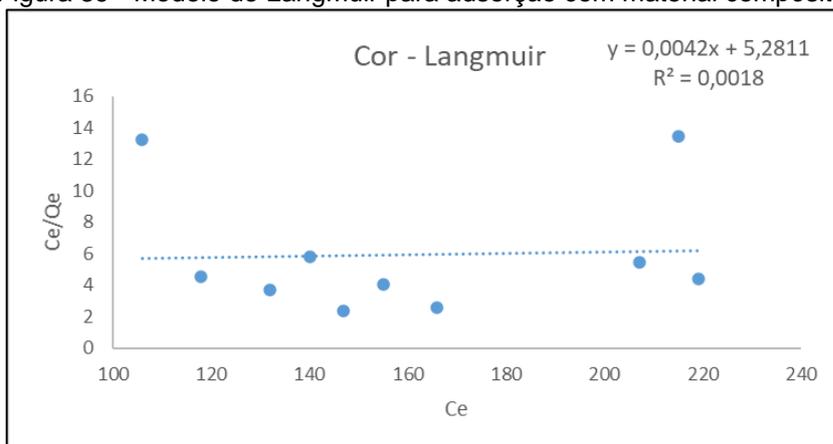
Tabela 26 - Cor aparente para o efluente em diferentes concentrações antes e após 90 min de adsorção.

Ensaio	Cor UC	Cor após adsorção UC
1	244	219
2	226	207
3	223	215
4	198	166
5	178	147
6	174	155
7	152	140
8	150	132
9	131	118
10	110	106

Fonte: A autora, (2023).

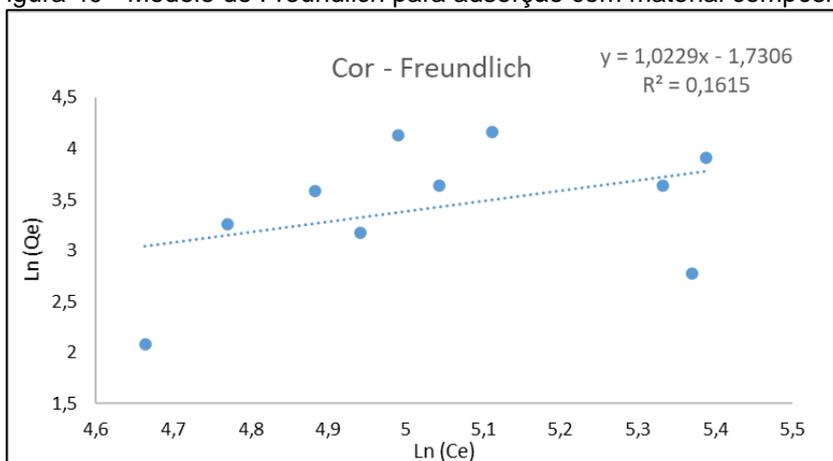
Com esses resultados, foram obtidas as isotermas para os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo os parâmetros estimados pelo método de regressão linear. As curvas e as equações de ajuste linear, bem como os valores de R^2 para ambos os modelos são apresentadas nas Figuras 39 e 40.

Figura 39 - Modelo de Langmuir para adsorção com material composto.



Fonte: A autora, (2023).

Figura 40 - Modelo de Freundlich para adsorção com material composto.

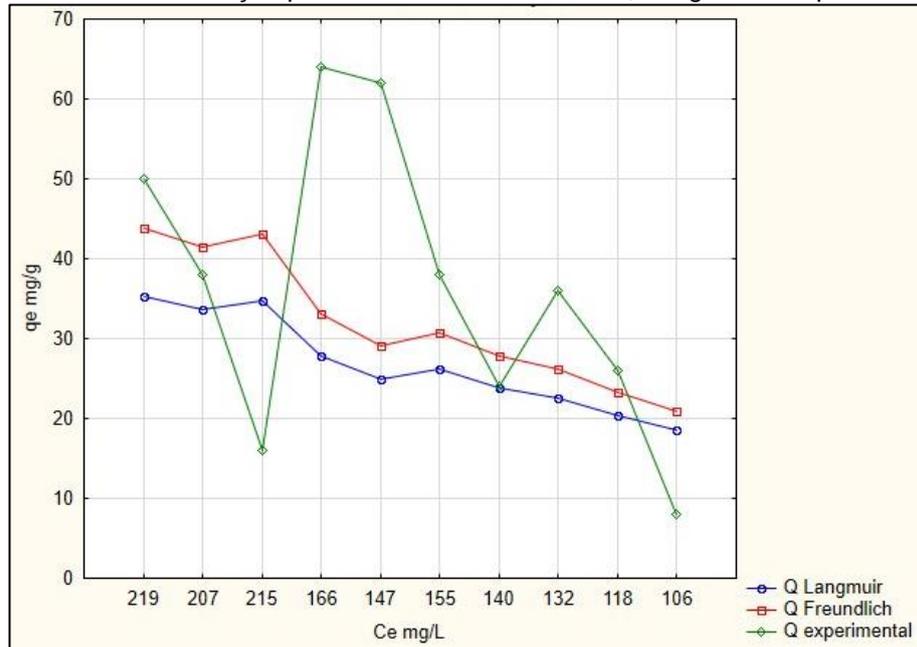


Fonte: A autora, (2023).

Pela regressão, estima-se que nenhum dos modelos explicam o ocorrido com os dados. Logo, outros fenômenos podem ter ocorrido além de adsorção.

Para elucidar a resposta dos modelos estudados foram plotadas as linhas para o modelo de Freundlich, Langmuir e para as respostas do modelo experimental. Na Figura 41 é possível observar o comportamento dos modelos em contraste aos valores encontrados experimentalmente.

Figura 41 - Isotermas de adsorção para o modelo de Freundlich, Langmuir e Experimental.



Fonte: A autora, (2023).

O formato das linhas para os modelos de Langmuir e de Freundlich não acompanham o modelo experimental. Avaliando o formato das linhas de tendência dos modelos vê-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich não apresentaram, em nenhum ponto, tendência de adsorção favorável, pelo formato das linhas, indica-se que o processo de adsorção foi desfavorável. Já o modelo experimental, parece ter tido comportamento favorável no início, porém, não seguiu nenhuma tendência no decorrer do tempo. Sendo assim, partiu-se do pressuposto que outros comportamentos estariam acontecendo no meio.

Avaliando as superfícies de resposta bem como o gráfico de Pareto mostrados anteriormente, nota-se que o pH é a variável mais significativa considerando a remoção de cor do efluente, sendo assim, foi cogitada a hipótese de que apenas com o ajuste de pH a cor do efluente já estaria diminuindo. Assim, um teste foi feito ajustando-se o pH em 3,93 e medindo-se a cor com o passar do tempo, sem nenhuma adição do material compósito. Os resultados podem ser avaliados na Tabela 27.

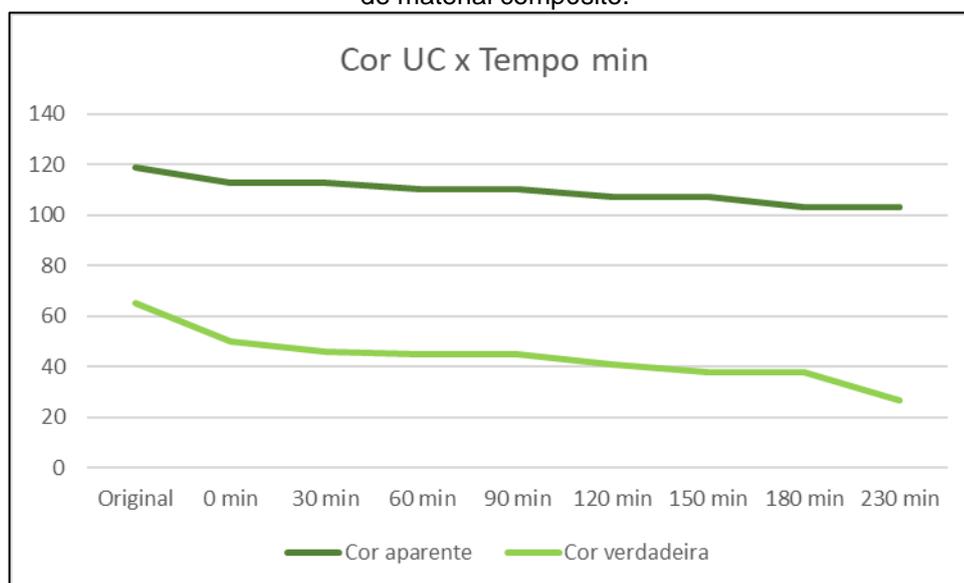
Tabela 27 - Porcentagem de remoção da cor do efluente após ajuste de pH em 3,93 com o passar do tempo, na ausência de material compósito.

Tempo (min)	Remoção de cor aparente %	Remoção de cor verdadeira %
0	5,0	23,1
30	5,0	29,2
60	7,6	30,8
90	7,6	30,8
120	10,1	36,9
150	10,1	41,5
180	13,4	41,5
230	13,4	58,5

Fonte: A autora, (2022).

Percebe-se que houve redução da cor aparente e verdadeira apenas com o ajuste do pH, mesmo quando a cor do efluente foi medida imediatamente após o ajuste. Com o passar do tempo ainda houve uma maior redução da cor, mas a mudança pode ser atribuída apenas ao ajuste de pH, mostrando que o material adsorvente não teve influência significativa na remoção de cor. Sendo assim, é consonante que não houve, de fato, adsorção de componentes de cor no material compósito. No gráfico disponível na Figura 42 é possível observar as mudanças da cor com o passar do tempo.

Figura 42 - Variação da cor aparente e cor verdadeira com o tempo, após ajuste de pH e na ausência de material compósito.



Fonte: A autora, (2022).

É possível que com o ajuste do pH, tenha ocorrido a coagulação e sedimentação das partículas que conferem cor para o efluente, diminuindo a cor aparente e ainda mais a cor verdadeira, que é medida após filtração, a qual retém as partículas aglomeradas. Logo, com o ajuste do pH supõe-se ter ocorrido uma sedimentação quase que imediata de partículas suspensas e dissolvidas no efluente.

O pH da solução afeta diretamente o processo de adsorção, causando mudanças por meio de protonação e desprotonação dos grupos funcionais que estão presentes na superfície do adsorvente. Logo, sabe-se que a variação do pH afeta tanto a cinética como o processo de equilíbrio de um sistema de adsorção (SRIVASTAVA; MALI; MISHRA, 2008).

Pedroso e Araújo (2016) evidenciaram em seu trabalho a importância do pH em um processo para adsorção de íons de níquel usando como material adsorvente cascas trituradas do Barú (árvore nativa do cerrado). Viu-se que o pH do meio determina a intensidade das interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato.

Segundo Cardoso (2007) a coagulação e a floculação são processos de aglomeração das partículas. Na coagulação o coagulante reduz as forças que mantêm separadas as partículas em suspensão e na floculação essas partículas se aglomeram via transporte do fluido, formando partículas maiores que se sedimentam.

De acordo com Teixeira; Foelkel; Regazzi (1980) em um estudo para verificar a influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose *Kraft*, é correto afirmar que o pH na faixa de 1 a 4 exerce grande influência sobre a qualidade do efluente da indústria *Kraft*, principalmente nos parâmetros de cor aparente; cor verdadeira; sólidos totais a demanda química de oxigênio, havendo uma melhora significativa na qualidade desse efluente. Em seu trabalho, conseguiram níveis de remoção para cor aparente de até 58% em relação à cor original, sendo que o ajuste de pH foi feito com H₂SO₄ 4M ou NaOH 17%. Grinplastch (1969); Rich (1973) e Babbit *et al.* (1976) relatam em seus estudos que colóides em soluções aquosas têm propriedades elétricas. Essas cargas superficiais às partículas geram um campo eletrostático capaz de afetar a estabilidade delas, logo existe uma solubilidade mínima para elas, na qual carga é considerado zero. Isso significa que o pH pode desestabilizar os colóides presentes no efluente. Ainda nesse contexto, Santos Filho (1976) relata que em pH de 6 a 7 a matéria orgânica

suspensa possui muitos compostos fenólicos e carboxílicos que se encontram parcialmente ionizados, fazendo com que essa matéria orgânica fique carregada negativamente e se mantenha suspensa por forças de repulsão. Histed e Nicole (1973) e Nayak *et al.* (1975) ao trabalharem na remoção de DQO do efluente do branqueamento, concluíram que material similar à lignina precipitava quando efluente da extração alcalina era misturado ao efluente do estágio ácido de cloração. Nasr *et al.*, (1975) conseguiu remover 98% de DQO do efluente do branqueamento com aplicação de cinzas acidificadas dos precipitadores eletrostáticos das caldeiras. Em suma, considerando que o efluente da indústria de celulose *Kraft* é rico em material orgânico ionizado, a estabilidade desse sistema depende do pH (TEIXEIRA; FOELKEL; REGAZZI, 1980).

Sabe-se que o material foi feito utilizando polpa celulósica branqueada, nanocelulose e biomassa de eucalipto, a qual contém teor significativo de lignina. Esses compostos têm grande quantidade de grupos hidroxilas em suas estruturas. Segundo Noeline e Anirudhan (2005) a celulose, as hemiceluloses e a lignina promovem boa capacidade de adsorção de íons metálicos justamente pela distribuição dos grupos hidroxilas na estrutura desses compostos e ainda, apresentam disponibilidade para introdução de grupos funcionais de interesse nas hidroxilas de acesso que estão disponíveis para reagir. É possível encontrar na literatura autores que utilizam resíduos agroindustriais como potenciais adsorventes para remover íons metálicos de efluentes residuais.

Segundo Vasques *et al.* (2011) resíduos agrícolas como folhas, fibras, cascas de frutas, sementes, serragem e casca de madeira vêm sendo amplamente estudados como adsorventes, isso pois, possuem baixo custo, são abundantes na agroindústria e na natureza e ainda apresentam boas características físico-químicas. Sabe-se que estes resíduos possuem em sua estrutura vários compostos orgânicos (lignina, celulose e hemiceluloses) que podem ser úteis como adsorventes. Dulman e Cucu-Man (2009), obtiveram capacidade de adsorção de corantes têxteis igual a 526,6 mg/g, utilizando serragem de madeira como adsorvente.

Gurgel (2007) preparou materiais quelantes derivados de celulose e bagaço de cana-de-açúcar mercerizados succinilados e celulose e bagaço de cana não mercerizados succinilados para adsorver íons metálicos em soluções. Usando esse primeiro conseguiu um aumento na capacidade de adsorção de 32,6 e 83,3 mg/g de chumbo, 16,3 e 43,6 mg/g de cádmio, 17,5 e zero mg/g de cobre, respectivamente,

ou seja, os materiais mercerizados apresentaram capacidades máximas de adsorção maiores que os não mercerizados e atestando a eficiência de modificações convenientes ao material para melhorias em seu poder de adsorção.

Ultimamente, inúmeros adsorventes derivados de resíduos agrícolas, industriais e/ou naturais vêm sendo considerados para remover corantes em soluções aquosas. Esses adsorventes podem ser usados *in natura* ou modificados quimicamente. Todavia, adsorventes econômicos, com alta disponibilidade e eficácia ainda precisam ser progressivamente estudados (MARTINS, 2017).

Sendo assim, para avaliar melhores propriedades de adsorção em função do objetivo desejado, que é a remoção de cor e DQO, indica-se que haja uma modificação química do material compósito desenvolvido, a fim de melhorar a capacidade adsortiva do material e propor aplicações mais efetivas para esse, uma vez que o material pode vir a apresentar boas propriedades e desempenhar um bom papel como adsorvente.

6 CONCLUSÃO

As condições de preparo de um material compósito procedente de nanocelulose, biomassa de eucalipto e polpa celulósica branqueada foram avaliadas com auxílio de planejamento fatorial. Para esse material foram estudadas duas possibilidades de utilização, como membrana filtrante e como material de adsorção. O material foi caracterizado por análises em MEV, porosimetria de mercúrio e fluxo permeado.

Como membrana, o material apresentou fluxo permeado compatível com outras membranas desenvolvidas para diferentes finalidades. É um material majoritariamente macroporoso, todavia precisa ser mais profundamente estudado para que se possa fazer afirmações mais concisas quanto a sua aplicabilidade como membrana. A remoção de cor foi mais acentuada, tendo remoção máxima de 35% no efluente ECF durante a realização dos ensaios do planejamento e de 11,06% nos testes para avaliação de repetibilidade com um efluente TCF. Para a DQO, quando se utilizou o efluente ECF, a remoção foi mais discreta, sendo de 3,70%, já para o efluente TCF conseguiu-se uma remoção média de 7,61%.

De modo geral, é possível concluir que quanto mais biomassa é adicionada na membrana, melhor o fluxo permeado; e a polpa celulósica não evidencia influência nesse ponto, ou influencia bem pouco. Ainda, foi possível observar que no ponto central (1,5 g de nanocelulose + 0,18 g de biomassa de eucalipto + 0,225 g de polpa celulósica) a remoção de cor foi mais satisfatória. Todavia, algumas membranas aumentaram cor e DQO ao efluente, o que pode ser explicado pelo arraste de material solúvel proveniente dos materiais constituintes das membranas.

Como adsorvente, o material não indica adsorção favorável, logo, a remoção de cor que ocorreu nos experimentos foi atribuída ao ajuste do pH, que conforme pode-se confirmar na literatura, exerce grande influência na qualidade do efluente, sendo o meio ácido mais efetivo, considerando a melhora de suas características. Em pH de 3,93 e tempo de 230 min houve remoção de 13,45% da cor aparente e 58,5% da cor verdadeira. Sendo assim, sugere-se modificação química do material compósito para futuros testes de adsorção. Espera-se que modificando o material, possa ocorrer adsorção efetiva e melhorar ainda mais os parâmetros do efluente.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para a continuação deste projeto e a fim de se obter novas informações sobre a viabilidade do material compósito, pretende-se escolher as membranas com melhores fluxos e utilizá-las em módulos de filtração, simulando toda a estrutura necessária para um sistema de filtração. Ainda, para melhor caracterização das membranas desenvolvidas, faz-se necessário estabelecer o fluxo crítico, a taxa de *Fouling* e ainda, determinar a compactação das membranas, ou seja, a redução do fluxo permeado com o tempo.

Ainda, para melhor avaliar o desempenho do material adsorvente sugere-se possíveis modificações químicas e avaliação dos grupos orgânicos presentes na estrutura do material, para que as modificações ocorram objetivando a alocação efetiva dos contaminantes que se pretende remover, nos sítios ativos do material.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHUCHAOGU, A.A., CHUKWU, O.J., OBIKE, A.I., IGARA, C.E., NNOROM, I.C. and ECHEME, J.B.O. (2018) **Reverse Osmosis Technology, Its Applications and Nano-Enabled Membrane**. International Journal of Advanced Research in Chemical Science, 5, 20-26. <https://doi.org/10.20431/2349-0403.0502005>

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. **Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005.

ALÉN, R. **Structure and Chemical composition of wood**. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. Papermaking Science and Technology. Tappi Press, p. 12-106, 2000.

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2007.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility**. Geoderma, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, 2003.

APHA, AWWA, WEF, **Standard methods for the examination of water and Wastewater**, 22 ed, Washington, American Public Health Association, 2005.

APTEL, P.; BUCKLEY, C.A. **Categories of membrane operations. Chapter 2. Water treatment membrane processes**. American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, and Water Research Commission of South Africa. McGraw-Hill, 1996.

ARAÚJO, A. C. C. de. (2015). **Composição Química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal**. 85. [http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/9689/2/DISSERTAÇÃO_Composição Química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal.pdf](http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/9689/2/DISSERTAÇÃO_Composição%20Química%20monomérica%20da%20lignina%20da%20madeira%20de%20Eucalyptus%20spp.%20para%20produção%20de%20carvão%20vegetal.pdf).

ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleífera Lam**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – Minas Gerais, 2009.

ARAÚJO, José Eduardo, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2013. **Tertiary Treatment Processes to reduce COD and Color from a Bleached Kraft Pulp and Paper Integrated Mill**.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. **Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.

AZEREDO, H. M. C. **Nanocomposites for food packaging applications**. Food Research International, Fortaleza, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. Tese (Doutorado em ciências – Química). UFMG. 2011.

BABBITT, H.E.; DOLAND J.J. & CLEASBY, J.L. **Abastecimento de água**. São Paulo, Edgard Blucher, 1976. 592 p.

BAQUERO-RODRIGUEZ, G. A.; MARTINEZ, S.; ACUNHADO, J.; NOLASCO, D.; ROSSO, D. **How elevation dictates technology selection in biological wastewater treatment**. Journal of Environmental Management. January, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114588>.

BARBOSA, L.C.A., MALTHA, C.R.A., SILVA, V.L., COLODETTE, J.L., 2008. **Determination of the sirinygl/guaiacyl ratio in eucalyptus wood by pyrolysis-gas chromatography/ mass spectrometry (PY-GC/MS)**. Quim. Nova. 31, 2035–2041.

BARROCA, M. J. M. C.; SIMÕES, R. M. S.; CASTRO, J. A. A. M. **Effect of carry-over on the kinetics of chlorine dioxide deslignification of na unbleached hardwood kraft pulp**. Appita J., n. 2, p. 60-64, 2002.

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. (Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 180 p, 2002.

BERNI, M. **Resíduos Lignocelulósicos e a produção de energia elétrica em células a combustível**. Revista O Papel, julho, 2021.

BERNS, R.S. **Billmeyer and Saltzan's principles of color technology**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. **Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces**. Annals of mathematical statistics, v. 28, n. 1, p. 195-241, 1987

BRANDÃO, E. C. V., FIGUEIREDO, K. C. S. **Mecanismos de queda do fluxo em membranas de microfiltração de poliéteramida aplicadas à clarificação de água produzida sintética**. Revista Matéria. Departamento de Engenharia Química - EE/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2019.

BUTYRSKAYA, E., BELYAKOVA, N., NECHAEVA, L., ZOLOTARYOVA, L., SHAPOSHNIK, V., & SELEMENEV, V. (2016). **Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis through the Composite Membranes**. American Journal of Analytical Chemistry, 07(05), 478–486. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.75045>

C. K. CARDOSO, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Maringá – PR (2007).

CANEBA, G., RENIER, M., & Ott, B. (2008). **Towards the Development of CO₂ Separation Membranes**. In Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering (Vol. 7, Issue 2).

CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, analisando alternativas de processamento**. 1998. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1998.

CARVALHO, A. M. M. L. **Matérias primas fibrosas**. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa/MG. Universidade Federal de Viçosa, 2005.

CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II – Papel e Celulose**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2ª ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica, 2012. 453p.

CÉROVIC, L. S. *et al.* **Point of zero charge of different carbides**. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007.

CHEN, H. (2013) **New Separation Technology**. 2nd Edition, Chemical Industry Press, 59-62.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Segunda edição. CRC press LLC, Florida, 1998.

CHEUNG, C.W.; CHOY, K.K.H.; KO, D.C.K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Sorption equilibrium of metal ions on bone char**. *Chemosphere*, 54(3), 273-281, 2004.

CHI-SHENG, W., LEE, E. **Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes**. *Journal of Membrane Science*, v. 154, p. 251-259, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

CLETO, E. P.; GUIMARÃES, L. G.; BUZZINI, A. P. **A remoção de Cor em efluente da indústria de papel e celulose por processo eletrolítico**. São Carlos, [s. n.], 2007.

COLODETTE, J. L. **Química e tecnologia do branqueamento de celulose**. Pós-graduação (Lato Sensu) - UFV, 2011.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. **Introdução a biossíntese, ocorrência, estrutura e reações da lignina.** In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1994, Vitória – ES. Anais: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 1994.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. **Composição Química de Materiais Lignocelulósicos.** In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015. p. 33-55.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. **Technical Report #0018-2005.** Laboratório de Celulose e Papel. Viçosa, Minas Gerais: Sociedade de Investigações Florestais, 2005. 224 p.

COLODETTE, J. L.; REGAZZI, A. J.; GOMIDE, J. L. **Eucalyptus chip compaction disturbance analysis in a vapor phase continuous digester.** In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON ENCALYPTUS PULP, 5., 2011, Porto Seguro, Bahia. 2011.

COLODETTE, J. L.; SANTOS, V. L. S. **Princípios Gerais do Branqueamento.** In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015. p. 175-199.

COLODETTE, J. L.; SINGH, U. P.; GHOSH, A. K.; SINGH, R. P. **Advances in non-chlorine bleaching technology the effect of pretreatments, metal management and additives on z-stage performance.** In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 4., 1995. Recife, PE.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999. Cornell, John A. Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor.** Dissertação de mestrado profissional em tecnologia de celulose e papel. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

CORREIA, F.M., D'ANGELO, J.V.H., ALMEIDA, G.M., MINGOTI, S.A., 2018. **Predicting *Kappa* number in a Kraft pulp continuous digester: a comparison of forecasting methods.** Braz. J. Chem. Eng. 35 (3), 1081–1094.

COSTA, T. B.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. **Effective recovery of ytterbium through biosorption using crosslinked sericin-alginate beads: A complete continuous packed-bed column study.** Journal of Hazardous Materials 421 (2022) 126742.

CUI, Z.F.; JIANG, Y.; FIELD, R.W. **Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes.** Chapter 1. Membrane Technology – A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing. Burlington, MA: Elsevier Ltd., 2010.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Caracterização química dos materiais lignocelulósicos**. In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Ed.) *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2. Ed. São Paulo, IPT-SENAI, 1988.

D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B. **Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas**. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; TOUCINI, R.; REIS, H. M.; VIANA, E. F. *Celulose*, 1. Ed, São Paulo, Editora SENAI-SP, 2013. p. 11-58.

DABROWSKI, A. **Adsorption - from theory to practice**. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3):135 – 224, 2001.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching: principles and practice**. Atlanta, Georgia, E.U.A: Tappi Press, 1996.

Do, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, jan./jul. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DREW MYERS. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. Second Edition. Copyright 1999 John Wiley & Sons, Inc.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials**. Walter de Gruyter, 2012.

Dulman, V.; Cucu-Man, S. M. **Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 1457-1464, 2009.

FARHAOUI, M.; DERRAZ, M. Review on Optimization of Drinking Water Treatment Process. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 08, n. 08, p. 777–786, 2016.

FAVARO, J. S. C. **estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de eucalyptus x eucalyptus urophylla**. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

FERREIRA, D. J. O. **Análise de escoamento de gases em uma caldeira de recuperação Química via fluidodinâmica computacional**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte, 2007.

FERREIRA, D. J. O. **Modelagem de caldeira de recuperação Química Kraft**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FOELKEL, C. **Aplicações da Biotecnologia em Processos Ambientais da Fabricação de Celulose Kraft e de Papel de Eucalipto: Processos Aeróbicos por Lodos Ativados para Tratamento de Efluentes**. 2004. Eucalyptus online book. Cap. 34.

FOELKEL, C. **Qualidade da Madeira do Eucalipto Acerca dos Acertos e Erros na Utilização da Densidade Básica como Indicador de Qualidade de Madeiras**. [2015]. Disponível em: <<http://www.celsofoelkel.com.br><http://www.eucalyptus.com.br>https://www.linkedin.com/profile/view?id=48985640&trk=https://www.researchgate.net/profile/Celso_Foelkelhttps://twitter.com/AVTCPEPhttps://twitter.com/CFoelkel>.

FOELKEL, C. **Aplicações da Biotecnologia em Processos Ambientais da Fabricação de Celulose Kraft e de Papel de Eucalipto: Processos Aeróbicos por Lodos Ativados para Tratamento de Efluentes**. 2014. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT34_Lodos_Ativados.pdf

FONSECA JR., J. C. **Sob os olhares atentos de uma sociedade global**. Revista O Papel, novembro, 2021.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; ZAMORA, P.P **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, v.23, n.4, p. 504 – 511, 2000.

FRONE, A. N.; PANAITESCU, D. M.; DONESCU, D. **Some aspects concerning the isolation of cellulose micro and nano- fibers**. U.P.B Scientific Bulletin, v. 73, p. 133- 152, 2011.

GARBA, Y. **Ion transport modeling through nanofiltration membranes**. Journal of Membrane Science, 160, 187-200, 1999.

GOMIDE, J. L. **Carbohydrates and lignina degraation during continuous kraft pulping of Eucalyptus wood**. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 6., 1999, Guaratinguetá - SP. Proceedings... Lorena – SP: Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1999. v. 1.

GOMIDE, J. L. **Estrutura anatômica e qualidade da madeira**. Laboratório celulose e papel. UFV. 2007. Acesso em: https://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/Arquivo%2002%20-%20Anat%F4mia_e_Qualidade_e_da_Madeira-Agosto2007.pdf.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: UFV, 1979. 50p.

GOMIDE, J. L. **Tecnologia e Química na produção da celulose**. Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa/MG. Universidade Federal de Viçosa, 2005.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. **Qualidade da madeira**. In: BORÉM. A. Biotecnologia florestal. Viçosa, MG: Editora UFV, 2007. p. 25-54.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. **Caracterização Tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil**. Revista Árvore, v. 29, p. 129 – 137, 2005.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO; D. M.; GOMES; F. J. B. **Composição anatômica e química dos materiais lignocelulósicos: composição anatômica de materiais lignocelulósicos**. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015.

GOMIDE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Produção e composição das polpas não branqueadas: polpas químicas para papel**. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015. p.59-116.

GOUVEA, A. F. G.; TRUGILO, P. F.; COLODETTE, J. L.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; GOMIDE, J. L. **Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de eucaliptos**. Revista Árvore, v. 33, p. 1175-1185, 2009.

GRINPLASTCH, B.S. **Novos conceitos sobre clarificação e filtração das águas**. Revista do Serviço Especial de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 14(2) : 34 – 119, 1969.

GRUNDELIUS, R. **Oxidations equivalentes. OXE – an alternative to active chlorine**. In: INTERNATIONAL PULPING BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. Proceedings. Stockholm: SPCI, 1991.

GUIMARÃES, V. G. **Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas**. Dissertação de mestrado (Departamento de Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

Gurgel, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação Mestrado.

GURGEL, L. V. A.; KARNITZ, O. J.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. **Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride**. 2007. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 8, p. 3077–3083, maio 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.05.072

HISTED, J.A. & NICOLE, F.M.A **Water reuse and recycle in beachery**. *Pulp Paper Canada*, Westmount, 74 (12): T 386- T391, 1973.

HO, Y.S.; McKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**, *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOWE, K. J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo, SP: Cengage, 2016. 624 p.

HUBBE, M.A.; METTS, J.R.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, M.A.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F.; LINDHOLM-LEHTO, P.; KHODAPARAST, K.; KAMALI, M.; ELLIOTT, A. **Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities**. *Bioresources*, v. 11, n. 3, p. 7953-8091, 2016. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.Hubbe>

HUGGINS, F. E., KOSMACK, D. A., HUFFMAN, G. P. and LEE, R. J. **Coal Mineralo, 1980, gies by SEM Automatic Image Analysis**. *Scanning Electron Microscopy* 531-540.

HUNTER, R., HAROLD, R. **The Measurement of Color**. John Wiley & Sons. New York:1996;

HUPA, M. **Research highlights in recovery boiler chemistry**. Proceedings: International Recovery Boiler Conference “40 Years Recovery Boiler Co-operation Finland”, Finnish Recovery Boiler Committee. 2004.

HWANG, K. J., SZ, P. **Effect of membrane pore size on the performance of cross-flow microfiltration of BSA/dextran mixtures**. *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 272-279, 2011.

HWANG, K. J.; LIAO, C. Y.; TUNG, K. L. **Analysis of particle fouling during microfiltration by use blocking models**. *Journal of Membrane Science*, v. 287, 2007.

INCE, B. K.; CETECIOGLU, Z.; INCE, O. Pollution prevention in the pulp and paper industries. In: BRONIEWICZ, E. (Ed.). **Environmental management in practice**. Rijeka, Croacia: In tech, 2011. P. 223-246.

IPPC - **Integrated Pollution Prevention and Control**. Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. Sevilha. Espanha. European Commission. 2000. Disponível em [URL:http://eippcb.jtc.es](http://eippcb.jtc.es)

JANSSON, J., 2009. **Digester Modelling For Diagnostics and Control**. Doctoral Thesis, Mälardalen University, Västerås, Sweden.

Jr. CAVALCANTE, C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1998.

JUNIOR McDONOUGH, T.; GOMES da SILVA JÚNIOR, F.; **Polpação Lo-Solids de Eucalipto**, 34º Congresso Anual de Celulose e Papel, 2001

KALIA, S., *et al.*(2011) **Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review**. International Journal of Polymer Science, 2011, Article ID: 837875.

KARAGHOULI, A.; KAZMERSKI, L. L. **Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 24, n. 1, p. 343–356, 2013.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent**. Adsorption Science & Technology, Varanasi, fev./mar. 1999.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. **Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent**. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; BOHN, A. **Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material**. *Angewandte Chemie*, v. 44, p. 3358-3393, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS. M.; GRAY, D.; DORRIS, A. **Nanocelluloses: a new family of nature-based materials**. *Angewandte Chemie*, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2005.

KOCH, G. **Raw material for pulp**. In: SIXTA, H. (Ed.). **Handbook of pulp**. Alemanha, Wiley-VCH, 2006. V. 1. 608p.

LAUTENSCHLAGER, R. S. *et al.* **Modelação matemática e otimização operacional de processos de membrana de ultrafiltração**. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 2, p. 215-222, 2009.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5ª Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1 v.c 1999.

Libardi, P. L. **Dinâmica da água no solo**. Piracicaba: EDUSP. 2005. 344p.

LIN L, RHEE KC, KOSEOGLU. **Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: process optimization**. J Membr Sci 1997;134:101–8.

LUIZ, A. C. **Simulação do sistema de evaporação do licor negro da Klabin – KPMA**. Dissertação de mestrado (Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

Ma, J. (2017) **Determination of Chemical Oxygen Demand in Aqueous Samples with Non-Electrochemical Methods**. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 14, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.05.002>

MARCOCCIA, B.; STROMBERG, B.; PROUGH, J.R.; **Obtendo Maior Aumento no Rendimento para Hardwood com Cozimento Lo-Solids: um Estudo em Progresso, Proceedings**, Tappi Pulping Conference, Montreal, oct.1998

MARTINELLI, S. H. S.; NEITZEL, I.; VIEIRA, O. **Detecção de defeitos via redes neurais: aplicação-sistema de ar secundário de uma caldeira de recuperação Química**. Revista Ciência e Tecnologia, [S.l.], Vol. 11, No 18, jan 2018.

MARTINS, L. R. **Síntese de materiais lignocelulósicos oxidados e bifuncionalizado para a remoção de corantes catiônicos e aniônico em solução aquosa**. Tese (Doutorado em engenharia ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2017.

MASSE, L.; MASSÉ, D.I.; PELLERIN, Y. **The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review**. Biosystems Engineering, v. 98, p. 371-380, 2007.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5a Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p., 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, (1996).

MELO, D. Q.; FRANÇA, A. M.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F.; SOUZA NETO, V. O. **Equilíbrio de adsorção**. Cap.2. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

METCALF; EDDIE. 2003. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. Inc. Boston: 4th ed. McGraw-Hill, Inc.

MIERZWA, J. C. **Processo de separação por membranas**. p. 177-203. In: MANCUSO, P. C. S.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, A.; HESPANHOL, I. Reuso de água potável como estratégia para a escassez. 1. ed. – Santana de Parnaíba [SP]: Manole, 2021.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria: Uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005, 143 p.

MILANEZ, D. H.; MORATO do AMARAL, R.; LOPES de FARIA, L. I.; GREGOLIN, J. A. R. **Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators**. Materials Research, v. 16, n. 3, p. 635-641, 2013.

MOCZYDLOWER, D. **Modelagem e Controle de um Digestor Contínuo de Celulose**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luis Coimbra, Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia - PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. **Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water**. Journal of Hazardous Materials, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>

MOON, R. J; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. Chemical Society, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORENO-CASTILLA, C. *et al.* **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**, v.42, p.83-94, 2004.

MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. **Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose Kraft de branqueamento por ozonólise**. O Papel, São Paulo, v. 66, n. 3, p. 64-70, 2005.

MOUNTEER, A. H.; COLODETTE, J. L.; SILVA, D. O. **Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter**. Tappi J., v. 1, n.2, p.26-32, 2002.

MOUNTEER, A. H. **Impacto Ambiental da operação de branqueamento**. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015. p. 767.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Second edition. Center for Membrane Science and Technology, University of Twente, Enschede, The Netherlands. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996. DOI: 10.1007/978-94-009-1766-8.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system**. Scanning Microscopy. v.11, 901-909, 1987.

NASCIMENTO, R. F., SOUSA NETO, V. O., MELO, D. Q., SOUSA, F. W., CAVALCANTE, R. M. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NASR M. S. *et al.* **Laboratory proven fly ash process removes bleach effluent color**. Canadian Pulp Paper Industry, 28 (9): 30-33. 1975.

NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos Diferentes Tipos de Processos de Branqueamento de Celulose Objetivando a Comparação entre seus Métodos e a Geração do Potencial de Poluentes em seus Respectivos Efluentes**; Dissertação de Mestrado, Área de Concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática -FEQ-UNICAMP, 2004.

NAYAK, K.V. ; NICOLLE, F.M.A. & HISTED, J.A. **How reduce bleachery effluent color**. Pulp Paper Canada, Westmount, 76(4) : 44 – 49. 1975.

NCASI (**National Council for Air and Stream Improvement in the pulp and paper industry**). Environmental footprint comparison tool. Washington: NCASI, 2009.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms**. Journal of Environmental Sciences, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, out./dez. 2008.

NÓBREGA, R.; HABERT, A.C.; BORGES, C.P. **Introdução aos Processos de Separação por Membranas**, PEQ-COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, (1999).

NOELINE, B.F; MANOHAR, D.M.; ANIRUDHAN, T.S **Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor** , Separation and Purification Technology,45,131(2005);

OCHOA N, PAGLIERO C, MARCHESE J, MATTEA M. **Ultrafiltração de óleos vegetais degomagem por membranas poliméricas**. Set Purif Technol 2001;22–23:417–22.

OLIVEIRA, B. Y. **Papel e Celulose e a indústria 4.0: Mitos e verdades**. 2021. Revista O Papel, dezembro, 2021.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. **Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process**. ACS Omega, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03537

OSCIK, J. **Adsorption**. Chicester: Ellis Horwood, 32p., 1982.

PADHY, G. S., LEMAIRE, C., AMIRTHARAJ, E. S., *et al.*, “**Pore size distribution in multiscale porous media as revealed by DDIF–NMR, mercury porosimetry and statistical image analysis**”, Colloids Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects, v. 300, n. 1–2, pp. 222–234, 2007

PAOLIELIO, F. A.; ALVEZ, A. C.; MAESTRI, E.; FELICISSIMO NETO, J.; ASPGREN, L. P. **Guide for recovery boiler inspection**. CSBR - Safety Committee in (Chemical) Recovery Boiler of Brazil. ABTCP, 2002.

PAVANELLI, G. (2001). **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos, 2001. 216p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PEDROSO, A. S.; ARAÚJO, C. S. T. **Caracterização e avaliação da influência do pH na adsorção de íons Ni (II) em águas utilizando cascas trituradas de Barú (*Diptery alata*)**. Universidade Estadual de Goiás. III Congresso de Ensino, Pesquisa e extensão da UEG. Pirenópolis – Goiás, 2016.

PINHEIRO, O. S. **Modelagem e otimização do rendimento de uma caldeira de recuperação em uma indústria de celulose Kraft**. 2011. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2011.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 2003, 379p.

POKHREL, D., VIRARAGHAVAN T. **Treatment of Pulp and paper mill wastewater – a review**. Science of the Total Environment (2004) 37–58.

POLOWSKI, N. V. **Modelagem e otimização de digestores Kraft descontínuos utilizando redes neurais e modelo híbrido-integração de processos em tempo real**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP. 2009.

PRADO, F. N. F. **Desenvolvimento de compósitos a partir das misturas de nanofibras celulósicas de eucalipto, fibras de bagaço de cana e casca de soja visando a purificação do biodiesel**. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2019.

REIS, H. M. **Processos de branqueamento e recuperação química**. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; TOUCINI, R.; REIS, H. M.; VIANA, E. F. *Celulose*, 1. Ed, São Paulo, Editora SENAI-SP, 2013. p. 165-194.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. Boston: PWS publishing company, 1992.

RIBEIRO, R. N. **Utilização de redes neurais artificiais e tecnologia FTnir para predição do número *Kappa* em um processo Kraft de cozimento de madeira em indústria de celulose**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2007.

RICH, L.G. **Environmental systems engineering**. Hill Koga – Kuska, 1973. 441 p

RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu.** 2004, 265p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

RODRIGUEZ-REINOSO, F; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76-77, pp. 271-294, 1998.

ROWELL, R., PETTERSEN, R., HAN, J., ROWELL, J., TSHABALALA, M. *Cell Wall Chemistry*, In: ROWELL, R. (Ed). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites.** Boca Ratón: CRC Press, p.35-73, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles Of Adsorption And Adsorption Processes.** University of New Brunswick, Fredericton, 1984.

RYDHOLM, S.; **Pulping Process.** New York, Interscience, 1965.

SALIBA, E.O.S., RODRIGUEZ, N.M., PILÓ-VELOSO, D., *et al.* **Estudos de caracterização Química das ligninas dos resíduos agrícolas de milho e de soja.** In: REUNIÃO ANUAL DA SBZ, 37, 2000, Viçosa. Anais... n.i : n.i, 2000. p.n.i.

SANTOS FILHO, D.F. **Tecnologia de tratamento de água para indústria.** Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1976. 251 p.

SANTOS, B. A. **Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos.** 2019. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SANTOS, M. A.; SILVA, M. F. **Poluição das águas.** Cap. 3. In: SANTOS, M. A. *Poluição do Meio Ambiente.* Colaboradoras: Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro ... [et al.]. - 1. ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2017.

SCHAFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. **Nanofiltration: Principles and Applications,** Elsevier, Oxford, (2005).

SCHNEIDER, R.P.; TISUTIYA, M.T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso** ABES (2001).

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell.** *Journal of colloid and interface science*, v. 279, p. 307- 313, 15 nov. 2004.

SILVA, D.J.; D'ALMEIDA, M.L.O. 2009. **Nanocristais de Celulose.** *Revista O Papel*, 70, 34-52. http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311883542_1b4f1881c01129ce934b0cb4b4ebb9ab_343315426.pdf

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L.; FILHO, A. C. O. **Efeito da redução da sulfidez com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto.** In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 34., 2001, São Paulo. Anais... São Paulo, SP: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2001. V. único. P. 1-15.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications**. *Polymers*, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SIXTA, H.; POTTHAST, A.; KROTSCHKEK, A. W. **Chemical pulping process**. In: SIXTA, H. (Ed.). *Handbook of pulp*. Wiley-Vch, 2006. V. 1, p.109-509.

SIXTA, H., RUTKOWSKA, E. W. **Comprehensive kinetic study of deslignification, carbohydrate degradation, cellulose chain scissions, and hexenuronic acid reactions during kraft pulping of Eucalyptus globulus**. *Lenzinger Berichte* 86, 54/67. 2006.

SONG, L. **Flux decline in cross flow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling**. *Journal of Membrane Science*, v. 139, p. 183-200, 1998.

SORRENTINO, W. **Alternativas de uma fibra vegetal**. 2017.

SOUSA NETO, V. O. 1) **Modificação química da casca do coco bruto para a remoção de Cu II e 2) Efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. 2012. Tese (doutorado em saneamento ambiental) – Universidade Federal do Ceará. 2012.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

SRIVASTAVA, V. C., *et al.* **Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1603-1613, 2008.

STADNIY, I. A., KONOVALOVA, V. v., SAMCHENKO, Y. M., POBIGAY, G. A., BURBAN, A. F., & ULBERG, Z. R. (2011). **Development of Hydrogel Polyelectrolyte Membranes with Fixed Sulpho-Groups via Radical I**

STENSTAD, P., ANDRESEN, M., TANEM, B.S. AND STENIUS, P. (2008) **Chemical Surface Modifications of Microfibrillated Cellulose**. *Cellulose*, 15, 35-45. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9143-y>

SUESS, H.U. **Bleaching of chemical pulp** (In *Pulp bleaching today*, Suess, H.U. ed), 2010, chap. 4, 45-189.

TEIXEIRA, M. L., FOELKEL, C. E. B., REGAZZI, A. J. **Influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose Kraft**. Congresso Anual da ABTCP, 13. Sessão especial sobre meio ambiente, 1980, São Paulo, p. 64-111.

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

TOLEDO, B. I. *et al.* **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry**. *Environmental Science Technology*, v. 39, n. 16, p. 6245-6250, 2005.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. High Wycombe: Charles Griffin Books, 2ª ed, Raleigh, North Caroline, USA, 1984.

Vasques, A. R.; Souza, S. M. A. U. G.; Weissenberg, L.; Souza, A. A. U.; Valle, J. A. B. **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.16, n. 3, p. 245-252, 2011.

VIANA, E. F. **Tratamento de água e efluentes**. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; TOUCINI, R.; REIS, H. M.; VIANA, E. F. Celulose, 1. Ed, São Paulo, Editora SENAI-SP, 2013. p. 195-344.

VIDAL, C. B.; FRANÇA, A. M. M., LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Princípios básicos. Cap.1. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

VIDAL, G., VIDELA, S., DIEZ, M.C., 2001. **Molecular weight distribution of Pinus radiata kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion**. Bioresour. Technol. 77, 183–191. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00141-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00141-3).

VIEIRA, M. T., SOUZA, J. S., BARBOSA, E. S., CUNHA, A. L., FARIAS, S. R. N., LIMA, A. G. B. **Numerical Study of Oil/Water Separation by Ceramic Membranes in the Presence of Turbulent Flow**. Scientific Research: Advances in Chemical Engineering and Science, 2012, 2, 257-265.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados** - 1. ed., Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. v.4, 416p.

WAGNER, J. **Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints**. 2ª Ed. Osmonics, 2001. 129 p.

Xiong, R.L., Liu, P., Zhang, Y.Y., Nan, Y., Chen, J.D., Chen, X.J., Ma, S.Z., Lin, G.Q. and Zhang, Q. (2021) **Analysis of Pollution and Blockage of Titanium Rod Sintered Microporous Filter Element**. Open Journal of Applied Sciences, 11, 614-622. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2021.115044>

ZEBER, A. C.; JARDIM, C. M. **Secagem da polpa branqueada**. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado**. Viçosa, Minas Gerais: Editora UFV, 2015. p. 175-199.

ZHANG, X.; FANG, L.; RODDICK, F. **Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from Microcystisaeruginosa on the fouling of a ceramic microfiltration membrane**. Journal of Membrane Science, v. 425-426, p. 23-29, 2013.