

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**Uso de membranas no fechamento de circuito de água em fábricas de polpa  
termomecânica**

Daiane Cristina Diniz Caldeira  
*Doctor Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**DAIANE CRISTINA DINIZ CALDEIRA**

**Uso de membranas no fechamento de circuito de água em fábricas de polpa  
termomecânica**

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

Orientador: Claudio Mudadu Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

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

T

C146u  
2025  
Caldeira, Daiane Cristina Diniz, 1993-  
Uso de membranas no fechamento de circuito de água de  
fábrica de polpa termomecânica / Daiane Cristina Diniz  
Caldeira. – Viçosa, MG, 2025.  
1 tese eletrônica (186 f.): il. (algumas color.).

Texto em português e inglês.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Engenharia Florestal, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.418>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Águas residuais - Purificação - Filtração. 2. Águas  
residuais - Purificação - Processo de lodo ativado. 3. Águas  
residuais - Purificação - Simulação por computador. 4. Indústria  
de celulose. I. Silva, Cláudio Mudadu, 1960-. II. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. III. Título.

CDD 22. ed. 628.357

**DAIANE CRISTINA DINIZ CALDEIRA**

**Uso de membranas no fechamento de circuito de água em fábricas de polpa termomecânica**

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

APROVADA: 6 de maio de 2025.

Assentimento:

---

Daiane Cristina Diniz Caldeira  
Autora

---

Claudio Mudadu Silva  
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 18/06/2025 às 16:48:38 e pelo orientador em 18/06/2025 às 18:14:59. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **01Q5.MN1T.E2AF** e clique no botão 'Validar documento'.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

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

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

A meus avós, minha irmã e minha madrinha, Maria Rosa, Amaro, Layane e Vanessa, pelo apoio, paciência e perseverança em mim.

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

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

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

Aos professores da pós-graduação do Departamento de Engenharia Florestal da UFV, ao professor Fábio de Ávila Rodrigues do Departamento de Química pelos ensinamentos e dedicação, aos secretários pelo apoio sempre que necessário. Aos funcionários, estagiários, colegas e amigos do LCP. Aos funcionários do programa de Pós-graduação em Ciência Florestal da Engenharia Florestal. A minha banca examinadora, pela disponibilidade e dedicação.

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

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

Albert Einstein

## RESUMO

CALDEIRA, Daiane Cristina Diniz, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2025. **Uso de membranas no fechamento de circuito de água em fábricas de polpa termomecânica.** Orientador: Claudio Mudadu Silva.

O crescimento da indústria de polpa celulósica no Brasil apresenta uma forte interferência positiva na economia nacional. Essa elevada produtividade está diretamente relacionada ao elevado consumo de água no processo e conseqüentemente geração de efluentes. Diante disso, torna-se importante buscar alternativas sustentáveis que visem minimizar esse consumo, sendo o fechamento do circuito de água uma das estratégias promissoras. O fechamento de circuito de água traz consigo ganhos ambientais e econômicos para o ramo industrial, além de ser o almejo. O objetivo desse estudo foi avaliar o fechamento de circuito de água de fábrica de polpa celulósica termomecânica em escala laboratorial e piloto, com o tratamento terciário de filtração por membranas, visando possibilitar o reuso do permeado no processo fabril e buscando uma alternativa ambientalmente adequada para o concentrado. Este estudo será apresentado em quatro capítulos, onde dois foram testes em escala laboratorial e dois em escala piloto de um estudo de caso. A estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria é composta pelas seguintes etapas: tratamento preliminar por meio de filtros; tratamento primário por decantação primária seguido de processo químico com coagulação, floculação e flotação; e tratamento secundário, realizado em duas fases anaeróbia e aeróbia, sendo essa última conduzida pelo processo de lodos ativados. Foi simulado em escala laboratorial a sequência de processos da ETE de uma indústria de polpa celulósica termomecânica seguida de um tratamento terciário de filtração por membranas de nanofiltração (NF). Em escala piloto foi testado membranas de ultrafiltração (UF) como tratamento terciário e como biorreator a membranas. Foi avaliado o reuso dos permeados nas proporções de 50%, 75% e 100% na lavagem e diluição da polpa no processo de branqueamento com o uso de um simulador de processos químicos Aspen Plus e através de análises laboratoriais da qualidade do produto para alvura e reversão de alvura. A simulação computacional predizeu os valores máximos das concentrações dos elementos não processáveis (ENP), concentrações de Fe, Cu e Mn, acumulados no circuito de água, após alcançar o estado estacionário. Foi avaliado a qualidade dos concentrados para uma destinação ambientalmente correta de fertirrigação, segundo as normas norte americanas, europeias e a aplicação por cultura e solo segundo a norma

brasileira. O Capítulo 1 apresenta o artigo científico intitulado “Simulação com Aspen Plus para reutilização de efluentes em fábricas de polpa celulósica termomecânica”, cujo objetivo foi avaliar a viabilidade técnica de fechamento do circuito de água com o reuso do efluente tratado na produção de polpa celulósica termomecânica, por meio do software Aspen Plus®. O Capítulo 2 apresenta o artigo intitulado “Fertirrigação com o concentrado da nanofiltração de efluentes industriais de polpa celulósica termomecânica”, cujo objetivo foi avaliar a viabilidade do uso do concentrado de NF de efluentes da produção de polpa celulósica termomecânica para fins de fertirrigação, segundo normas norte americanas, europeias e brasileiras. O Capítulo 3 apresenta o artigo intitulado “Reuso dos permeados e destinação dos concentrados de efluentes de fábrica de polpa celulósica termomecânica tratados em membranas de ultrafiltração”, cujo objetivo foi avaliar o reuso do permeado e a destinação adequada do concentrado de efluentes tratados por membranas de UF, em planta piloto, como etapa de tratamento terciário de fábrica de polpa celulósica termomecânica. O Capítulo 4 apresenta o artigo intitulado “Tratamento de efluentes de fábrica de polpa celulósica termomecânica utilizando sistemas de lodos ativado industrial versus MBR piloto”. O objetivo desse capítulo foi comparar a performance do sistema convencional de tratamento de efluentes de indústria de polpa celulósica ao de um biorreator a membrana (MBR), em escala piloto, além de avaliar o reuso do permeado da MBR no processo

Palavras-chave: Aspen Plus; biorreator a membranas; concentrado; fertirrigação com efluentes; membranas de filtração; permeado; reuso de efluentes; simulação computacional.

## ABSTRACT

CALDEIRA, Daiane Cristina Diniz, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2025. **Membrane use for water closed-cycle in thermomechanical pulp mills.** Adviser: Claudio Mudadu Silva.

The growth of the pulp mill in Brazil has a strong positive impact on the national economy. This high productivity is directly related to the high-water consumption in the process and, consequently, the generation of effluents. Therefore, it is important to seek sustainable alternatives that aim to minimize this consumption, with closing the water circuit being one of the promising strategies. Closing the water circuit brings with it environmental and economic gains for the industrial sector, in addition to being the goal. The objective of this study was to evaluate the closing of the water circuit of a thermomechanical pulp mill on a laboratory and pilot scale, with tertiary treatment by membrane filtration, aiming to enable the reuse of the permeate in the manufacturing process and seeking an environmentally suitable alternative for the concentrate. This study will be presented in four chapters, where two were tests on a laboratory scale and two on a pilot scale of a case study. The effluent treatment plant (ETP) of the industry consists of the following stages: preliminary treatment by means of filters; primary treatment by primary decantation followed by a chemical process with coagulation, flocculation and flotation; and secondary treatment, carried out in two phases: anaerobic and aerobic, the latter being conducted by the activated sludge process. The sequence of processes of the ETP of a thermomechanical pulp mill was simulated on a laboratory scale, followed by a tertiary treatment of filtration by nanofiltration (NF) membranes. On a pilot scale, ultrafiltration (UF) membranes were tested as tertiary treatment and as a membrane bioreactor. The reuse of permeates in proportions of 50%, 75% and 100% in the washing and dilution of the pulp in the bleaching process was evaluated using an Aspen Plus chemical process simulator and through laboratory analyses of the quality of the product for brightness and brightness reversion. The computer simulation predicted the maximum values of the concentrations of non-processable elements (NPE), Fe, Cu and Mn concentrations, accumulated in the water circuit, after reaching the steady state. The quality of the concentrates was evaluated for an environmentally correct destination for fertigation, according to North American and European standards, and the application by crop and soil according to the Brazilian standard. Chapter 1 presents the article entitled "Aspen plus simulation for effluent reuse in thermo-mechanical pulp mills", whose objective was to evaluate the technical feasibility of closing the

water circuit with the reuse of treated effluent in the production of thermomechanical pulp, through the Aspen Plus® software. Chapter 2 presents the article entitled “Fertirrigation with nanofiltration retentate from thermomechanical pulp mill effluents”, which aimed to evaluate the feasibility of using NF concentrate from effluents from thermomechanical pulp production for fertigation purposes, according to North American, European and Brazilian standards. Chapter 3 presents the article entitled “Reuse of the permeate and disposal of the retentates from thermomechanical pulp mill effluent treated with ultrafiltration membranes”, which aimed to evaluate the reuse of permeate and the appropriate disposal of the effluent concentrate treated by UF membranes, in a pilot plant, as a tertiary treatment stage of a thermomechanical pulp mill. Chapter 4 presents the article entitled “Treatment of effluents from a thermomechanical pulp mill using industrial activated sludge systems versus pilot MBR”. The objective of this chapter was to compare the performance of a conventional pulp mill effluent treatment system with that of a membrane bioreactor (MBR) on a pilot scale, in addition to evaluating the reuse of MBR permeate in the manufacturing process, based on physical-chemical analyses and computer simulation. Based on this study, it was possible to conclude that tertiary treatment via membra

Keywords: Aspen Plus; computer simulation; concentrate; effluent reuse; fertigation with effluents; filtration membranes; membrane bioreactor; permeate

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 - Fluxograma da produção de polpa celulósica pelo processo termomecânico, podendo ser realizado com a madeira na forma de cavaco (TMP) ou tora (TGW) _____	28
Figura 2 - Fluxograma de uma ETE processo convencional _____	35
Figura 3 - Esquema do processo de filtração por membranas _____	37
Figura 4 - Representação da retenção dos quatro tipos de filtração por membranas ____	39
Figura 5 - Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos tratamentos de separação por membranas. (a) Filtração frontal; (b) Filtração tangencial __	41
Figura 6 - Tipos de configurações dos módulos de membranas; (a) Plana; (b) Tubular; (c) Fibras ocas; (d) Espiral _____	42
Figura 7. Diagrama para classificação de águas para irrigação _____	51

### **CAPÍTULO 1: SIMULAÇÃO COM ASPEN PLUS PARA REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES EM FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA / ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS**

Graphical abstract _____	81
Figure 1 - Flowchart of the bleaching plant _____	85
Figure 2 - PFD of the bleaching plant studied to simulate the recycling proportions of the effluent treated in the pulp bleaching TMP _____	89

### **CAPÍTULO 2: FERTIRRIGAÇÃO COM O CONCENTRADO DA NANOFILTRAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA / FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS**

Graphical abstract _____	108
Figure 1 - Classification of irrigation water from SAR (sodium adsorption ratio) and electrical conductivity (EC) in relation to the effect on soil infiltration __	114

**CAPÍTULO 3: REUSO DOS PERMEADOS E DESTINAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA TRATADOS EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO / REUSE OF THE PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

Graphical abstract _____	129
Figure 1. Fluxchart of the pilot plant and representation of the sampling points _____	133
Figure 2: Flux versus time (A) and transmembrane pressure (TMP) versus time (B) of the ultrafiltration (UF) pilot plant as a tertiary treatment of a conventional process for pulp mill effluents _____	137

**CAPÍTULO 4: COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA**

Gráfico resumo _____	152
Figura 1. Fluxograma da planta de branqueamento _____	160
Figura 2. Diagrama de fluxo de processos (PFD) do branqueamento de polpa em indústria termomecânica no programa Aspen-Plus® _____	163

## LISTA DE TABELAS

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Produtos químicos e seus códigos geralmente utilizados nos estágios de branqueamento no processo termomecânico _____	29
Tabela 2 - Características típicas de efluentes de indústria de polpa celulósica termomecânico _____	34
Tabela 3 - Comparação entre cinco estudos que utilizam membranas em indústrias de celulose e papel _____	46
Tabela 4 - Fontes e problemas dos principais ENP's do processo de polpação celulósica _____	57
Tabela 5 - Classificação e critérios de utilização de água de reuso _____	64

### CAPÍTULO 1: SIMULAÇÃO COM ASPEN PLUS PARA REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES EM FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA / ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS

Table 1 - Simulation flowchart of the treated effluent recycling process _____	88
Table 2 - Characterization of the process flow diagram stream (St.) in terms of temperature (T), pressure (P) and composition _____	89
Table 3 - Physical-chemical and biological parameters of the NF permeate and artesian well water (WW) in a TMP pulp mill _____	91
Table 4 - Metal concentration (kmol/h) in the well water (WW) and in the ETP input effluent in the Aspen Plus® computer simulation with different reuse ratios of the treated effluent _____	94
Table 5 - Metals (mean $\pm$ standard error) in the effluents at the output of the activated sludge (AS) and nanofiltration (NF) stages _____	94
Table 6 - Brightness (% ISO) and brightness reversion (BR) (ISO units) (mean $\pm$ standard error) with replacement of well water by NF permeate _____	95
COMPLEMENTARY MATERIAL-Master property table of all the streams in PFD_	102

### CAPÍTULO 2: FERTIRRIGAÇÃO COM O CONCENTRADO DA NANOFILTRAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS DE POLPA CELULÓSICA

TERMOMECÂNICA / FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION  
RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS

Table 1 - Characterization of the raw effluent in a TMP mill \_\_\_\_\_ 112

Table 2 - Criteria and their respective parameters and degree of use restriction to define the water quality requirements for agricultural irrigation, according to American and European standards \_\_\_\_\_ 114

Table 3 - Parameters and units to define restrictions on the application of fresh and brackish water in agricultural irrigation according to Brazilian standards \_\_\_\_\_ 116

Table 4 - Parameters of retentate effluent from nanofiltration (NF) membranes (mean  $\pm$  standard error of the mean) \_\_\_\_\_ 118

**CAPÍTULO 3: REUSO DOS PERMEADOS E DESTINAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA TRATADOS EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO / REUSE OF THE PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

Table 1. Parameters and units of biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), hydrogen potential unit (UpH), nephelometric turbidity unit (NTU), color unit (CU), iron, copper and manganese concentrations and total chloride to define the restrictions on the application of fresh and brackish water for agricultural irrigation according to Brazilian Standards for freshwater Classes I, II and III and brackish water Class I (Brack.) \_\_\_\_\_ 135

Table 2. Parameters (average) and units (Unit.) of the treated effluent in the ETP (T.ETP), permeate (Perm.) of the UF and removal efficiency (Effic.) \_\_\_\_\_ 138

Table 3. Parameters (mean) and units (Unid.) of the inlet water (I.WTP) and outlet water (O.WTP) of the WTP and permeate effluent (Perm.) of the UF \_\_\_\_\_ 139

Table 4. Parameters (average) and units of hydrogen potential unit (UpH), electrical conductivity (EC), nephelometry turbidity unit (NTU), soluble chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), total suspended solids (TSS), Al, Ca, Cu, Fe, P, Mg, Mn, N, K, Na total concentrations, chloride, Ca and Mg hardness, total coliform (T. coliform), *Escherichia coli* (E.coli), color unit (CU) and most probable number (MPN) of the effluent treated at the ETP (T.ETP) and UF retentate (Reten.UF) \_ 142

## **CAPÍTULO 4: COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA**

Tabela 1. Caracterização do efluente tratado no processo anaeróbio de alimentação do sistema de lodos ativados e do BRM _____	157
Tabela 2. Equipamento, pressão (Pr.), temperatura (Temp.), tempo (T), fases de equilíbrio (Fases) e modelo termodinâmico (Modelo) dos componentes utilizados no fluxograma de simulação _____	163
Tabela 3. Parâmetros unidades (Unid.), efluente tratado em lodos ativados (Tratados LA) e permeado da ultrafiltração do BRM (Permeado) em relação ao efluente de entrada (Saída anaeróbio) e suas eficiências (Efic.) de remoção _____	164
Tabela 4. Processos de tratamento (Proc.) de efluentes (Efl.) de águas residuárias municipais ARM), de fábrica de óleo de palma (FOP), água produzida (AP) e de mandioca (AM) e água de desperdício têxtil (ADT), concentrações (Conc.), principais resultados (Resul.) e eficiência de remoção (Rem.) nos países (Pa) China (Ch), Indonésia (In), Malásia (Ma), México (Me), Nigéria (Ni), Tailândia (Ta) e Turquia (Tu) com sistema BRM aeróbico (BRMae.), BRM anaeróbico termofílico (BRMat.), SBRM com homogeneizador (SBRMh), SBRM com filtro cerâmico composto (SBRMfc.), BRM anaeróbico (BRMan.) _____	168
Tabela 5. Parâmetros (Par.), unidades (Um.), efluente permeado da ultrafiltração do BRM (Perm. BRM) e da água de entrada e saída da estação de tratamento de água (ETA) _____	171
Tabela 6. Concentração (Conc.) e unidades (Uni.) dos metais Fe, Cu e Mn na água tratada da ETA (0%) e no efluente de entrada na ETE nas proporções de reciclo (50%, 75% e 100%) na simulação computacional através do Aspen Plus® em kg/h e kmol/h _____	173
MATERIAL COMPLEMENTAR - Balanço de massa e energia do processo de reuso do efluente _____	181

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
abs	Absorbância
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BOD	Biochemical oxygen demand
BRM	Biorreator a membrana
CE	Condutividade elétrica
CF	Concentration factor
CIP	Cleaning in place
COD	Chemical oxygen demand
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DEF	Departamento de engenharia florestal
DQO	Demanda química de oxigênio total
DQOs	Demanda química de oxigênio solúvel
DTPA	Ácido Dietilenotriaminopentaacético
EC	Electrical conductivity
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ENP	Elementos não-processáveis
ETA	Estação de tratamento de águas
ETP	Effluent treatment plant
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FAO	Food and Agricultural Organization
FIESP	Federação das indústrias do estado de São Paulo
IPT	Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo
ISO	International Organization for Standardization
J	Permeate flux
LCP	Laboratório de Celulose e Papel
MBR	Membrane bioreactor
MF	Microfiltração
MPN	More probably number

NF	Nanofiltração
NMP	Número mais provável
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
OD	Oxigênio dissolvido
OI	Osmose inversa
PAR	Razão de adsorção de potássio
PFD	Process flow diagram
pH	Potencial hidrogeniônico
RP	Permeate recovery rate
SAR	Razão de adsorção de sódio
ST	Sólidos totais
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water &amp; Wastewater</i>
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Papel e de Polpa, do inglês <i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry - om: Official test method.</i>
TMP	Transmembrane pressure
TMP	Processo termomecânica de produção polpa celulósica a partir de cavacos de madeira (TMP - termomechanical pulp)
TGW	Processo termomecânica de produção polpa celulósica a partir de toras de madeira (TGW - termoground wood)
Tsa	Tonelada seca ao ar
TSS	Total suspended solids
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo
UC	Unidade de co
UF	Ultrafiltração
UFV	Universidade Federal de Viçosa
USEPA	United States Environment Protection Agency
WTP	Water treatment plant
WEF	Water Environment Federation
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	20
OBJETIVOS	26
Objetivo geral	26
Objetivos específicos	26
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1 Processo termomecânico de produção da polpa celulósica	27
1.1 Processo produtivo	27
1.2 Branqueamento em polpas mecânicas	29
1.3 Branqueamento com peróxido de hidrogênio em pasta mecânica	30
2. Efluentes gerados pela indústria de polpa celulósica termomecânica	33
2.1 Tratamento de efluentes gerados pela indústria de polpa celulósica termomecânica	34
2.2 Tratamento terciário utilizando a filtração por membranas	36
2.3 Biorreatores a membranas (BRM)	44
2.4 Aplicação do uso de membranas	45
2.5 Qualidade de água de irrigação para destinação dos concentrados gerados a filtração por membranas	48
2.6 Fechamento de circuito de água	56
2.6.1 Modelagem computacional de simulação de processo	58
2.6.2 Critérios e aspectos legais para reuso	59
CAPÍTULO 1	79
SIMULAÇÃO COM ASPEN PLUS PARA REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES EM FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA / ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS	79
Graphical abstract	81
Highlights	81
Abstract	82
1. INTRODUCTION	83
2. MATERIAL AND METHODS	84
2.1 Effluent Characterization and Treatment	85

2.2	Bleaching Process	85
2.3	Computational Simulation	88
2.4	Laboratory Tests	91
2.5	Statistical Analysis	91
3.	RESULTS AND DISCUSSION	91
3.1	Characterization of the Treated Effluent and the Artesian Well Water	91
3.2	Computational Simulation	93
3.3	Bleaching Laboratory Tests	94
4.	CONCLUSIONS	95
	ACKNOWLEDGEMENTS	96
	REFERENCES	96
	COMPLEMENTARY MATERIAL	102
	CAPÍTULO 2	106
	FERTIRRIGAÇÃO COM O CONCENTRADO DA NANOFILTRAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS DE POLPA CELULÓSICA	
	TERMOMECÂNICA / FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION	
	RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS	106
	Graphical abstract	108
	Highlights	108
	Abstract	109
1.	INTRODUCTION	110
2.	MATERIALS AND METHODS	111
2.1	Characterization of NF retentate	111
2.2	Quality requirements of NF retentate for irrigation according to American and European standards	113
2.3	Quality of NF retentate required for irrigation according to the Brazilian standard	115
3.	RESULTS AND DISCUSSION	116
3.1	NF retentate characterization	116
3.2	Fertirrigation with NF retentate using American and European standards	118
3.3	Fertirrigation with NF retentate according to the Brazilian standard	120

3.4	Fertirrigation with NF retentate	121
4	CONCLUSIONS	121
	ACKNOWLEDGEMENTS	122
	REFERENCES	122
	CAPÍTULO 3	127
	REUSO DOS PERMEADOS E DESTINAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA TRATADOS EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO / REUSE OF THE PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH ULTRAFILTRATION MEMBRANES	127
	Graphical abstract	129
	Highlights	129
	Abstract	130
	1. INTRODUCTION	131
	2. MATERIAL AND METHODS	132
	2.1 Feed effluent in a pilot plant	132
	2.2 Membrane pilot plant	132
	2.3 Quality of UF permeate for reuse	134
	2.4 Other parameters to disposing of the UF retentates	135
	2.5 Statistical analysis	136
	3. RESULTS AND DISCUSSION	136
	3.1 Operation of the membrane filtration pilot plant	136
	3.2 Quality of the UF permeates and the water entering and leaving the WTP	138
	3.3 Quality and destination of UF retentate	142
4	CONCLUSIONS	144
	REFERENCES	145
	CAPÍTULO 4	150
	COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA	150
	Gráfico resumo	152
	Pontos de destaques	152

Resumo	153
1 INTRODUÇÃO	155
2 MATERIAL E MÉTODOS	157
2.1 Efluente tratado no sistema de lodos ativados	157
2.2 Operação do sistema BRM, em escala piloto	158
2.3 Água da Estação de Tratamento de Água (ETA)	159
2.4 Simulação computacional	159
2.5 Análise Estatística	163
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	163
3.1 Efluente tratado no sistema de lodos ativados e do permeado da UF de sistema BRM em escala piloto	164
3.2 Operação da UF do sistema de BRM	169
3.3 Custos do BRM <i>versus</i> do processo de lodos ativados	170
3.4 Possibilidade de reuso do permeado da BRM	171
3.4 Simulação por meio do programa ASPEN PLUS®	173
4 CONCLUSÃO	174
REFERENCES	175
MATERIAL COMPLEMENTAR - Balanço de massa e energia do processo de reuso do efluente	181
CONCLUSÕES GERAIS	185

## USO DE MEMBRANAS NO FECHAMENTO DE CIRCUITO DE ÁGUA DE FÁBRICA DE POLPA TERMOMECÂNICA

### INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento da indústria de polpa celulósica no Brasil exerce influência positiva sobre a economia nacional. No entanto, apesar dos benefícios econômicos proporcionados, essa atividade industrial também é responsável por consideráveis impactos ambientais negativos, destacando-se o elevado consumo de água e a consequente geração de efluentes. Os efluentes oriundos de fábricas de polpa celulósica apresentam alta carga orgânica e, quando não tratados ou descartados de forma inadequada, podem causar sérios prejuízos ao meio ambiente, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos e os ecossistemas aquáticos (Caldeira et al., 2021).

Os processos de polpação celulósica podem ser de princípios químicos ou mecânicos, dentro desse último se destaca o termomecânico. Processos termomecânicos para produção de polpa celulósica consistem, fundamentalmente, na aplicação de vapor em toras ou cavacos de madeira previamente à etapa de desfibramento. Isto favorece a obtenção de uma polpa com maior conteúdo de fibras longas e de melhor uniformidade (Colodette & Gomes, 2015). No entanto, a alta concentração de fibras resultante pode limitar a eficiência dos tratamentos químicos subsequentes. O consumo médio de água para a produção da polpa celulósica é de 60 m<sup>3</sup> por tonelada seca ao ar (tsa), sendo o processo de branqueamento o principal responsável por esse consumo (Navia et al., 2006; Diez et al., 2007; Hamaguchi, 2007; Singh et al., 2022).

A crescente escassez de recursos hídricos em várias regiões do país tem impulsionado as indústrias a adotarem tecnologias e práticas voltadas à redução do consumo de água e à ampliação de seu reuso. Em sistemas industriais, o fechamento de circuito de água corresponde à implementação de estratégias que possibilitam a recirculação da água utilizada nos processos, com o objetivo de diminuir a captação de água potável e reduzir a geração de efluentes. Trata-se de uma prática que promove o uso eficiente da água ao estabelecer ciclos internos de reaproveitamento antes do descarte ou tratamento final. No entanto, o fechamento do circuito de água nas unidades fabris pode comprometer a qualidade do produto final e, principalmente, ocasionar incrustações e processos corrosivos em tubulações e equipamentos industriais (Amaral et al., 2014; Souza et al., 2018). Tais problemas decorrem, em grande parte, do acúmulo de elementos e compostos químicos nos circuitos internos, provenientes da matéria-prima lenhosa e dos insumos químicos utilizados ao longo do processo (Manskinen et al., 2011).

Como forma de contornar esses desafios, a indústria tem investido em tecnologias de tratamento de efluentes com o objetivo de remover tais contaminantes e a viabilização do reuso seguro da água no processo produtivo.

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes nem sempre são eficazes para garantir a qualidade necessária ao seu reuso nos processos industriais (Monte & Albuquerque, 2010). Diante dessa limitação, tecnologias mais avançadas têm sido estudadas, como os processos de filtração por membranas e de oxidação avançada, que apresentam maior eficiência na remoção de contaminantes específicos, possibilitando o reaproveitamento da água com qualidade compatível às exigências do processo fabril (Von Sperling, 2014). O uso de tratamento terciário de efluentes, por meio de processos de separação por membranas como microfiltração, ultrafiltração ou nanofiltração, surgem como uma alternativa tecnicamente viável e promissora, capaz de remover compostos recalcitrantes e melhorar significativamente a qualidade da água para reuso industrial.

As membranas funcionam como barreiras seletivas, controlando a passagem de substâncias de acordo com critérios como o tamanho molecular, a forma das partículas e suas características físico-químicas (Mulder, 1991). O fluido que atravessa essa barreira é denominado permeado, enquanto os componentes que não conseguem ultrapassá-la, geralmente por serem maiores do que os poros da membrana, constituem o concentrado (Van Geluwe et al., 2011; Farrugia, 2023). Em relação aos tamanhos dos poros, as membranas para tratamento de água e efluentes podem ser classificadas em osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, sendo nessa sequência a de menor diâmetro para a de maior diâmetro. As membranas podem ser aplicadas em estações de tratamento de efluentes (ETE) para o polimento como tratamento terciário ou associadas a reatores biológicos, compondo um sistema denominado de biorreator de membranas (BRM). O BRM é um processo que combina um reator biológico com uma unidade de membrana, atuando como um dispositivo de separação sólido-líquido, que substitui os decantadores secundários e mantém a biomassa dentro do biorreator (Jijingi et. al, 2024). O permeado gerados na filtração por membranas em tratamento de efluentes é considerado de boa qualidade para reuso. Existe tecnologias e ferramentas que podem garantir a eficácia do reuso de água, sem comprometer a qualidade do produto final ou a integridade dos equipamentos e tubulações, antes mesmos de serem aplicadas em escala industrial, como o uso de softwares de simulação e modelagem de processos industriais (Hamaguchi, 2007; Doherty et al., 2009; Vicentini, 2012).

A modelagem e simulação são ferramentas para analisar e prever o comportamento dos processos antes da sua implementação industrial com resultados confiáveis para a tomada de decisão (Gong et al., 2019; Silva et al., 2017). Modelos de simulação de processos industriais, desenvolvidos com base na análise de dados primários, permitem a realização de balanços de massa e a previsão do acúmulo de substâncias e elementos químicos ao longo dos circuitos de água (Dogbe et al., 2018; Saidi and Kadkhodayan, 2020), o que permite a avaliação da viabilidade técnica do reuso da água nos sistemas industriais.

O software Aspen Plus®, desenvolvido pela empresa AspenTech®, é amplamente utilizado na indústria petroquímica para a simulação de processos, permitindo modelar e analisar sistemas complexos com base em dados termodinâmicos e operacionais (Kaushal and Tyagi, 2017; Puig-Gamero et al., 2018), e vem sendo progressivamente adaptado para outros seguimentos industriais. Esse simulador permite prever propriedades termodinâmicas e termofísicas das correntes envolvidas no processo, possibilitando análises energéticas e a validação dos balanços de massa e energia (Bravo et al., 2018; Dogbe et al., 2018). Conta ainda com um extenso banco de dados de substâncias puras e uma variedade de métodos para estimar as propriedades de misturas, reproduzindo com fidelidade os processos industriais (Dahlquist, 2008; Huber et al., 2014; Dattatray and Shilapuram, 2019).

Os concentrados gerados na filtração por membranas em tratamento de efluentes é um desafio para sua destinação ambientalmente correta e formas de sua disposição tem sido amplamente estudadas. As práticas agrícolas representam os maiores consumidores de água doce no mundo (Kumar et al., 2018; Yasuor et al., 2020). A alta demanda de água na agricultura irrigada e o problema de escassez hídrica mundial resultaram no aumento de estudos em que se reutilizam efluentes tratados em culturas agrícolas (Souza et al., 2017; Cavalcante et al., 2015; Torres, 2012; Liu et al., 2007; Cordeiro, 2001). Para garantir a sustentabilidade dessa prática é fundamental a avaliação dos parâmetros de qualidade da água utilizada em sistemas de irrigação, a fim de mitigar possíveis impactos negativos sobre o solo e as culturas (Smith et al., 2015). O reaproveitamento de efluentes na irrigação agrícola pode reduzir ou até eliminar a necessidade de adubação mineral, contribuindo para a economia de fertilizantes comerciais (Sala e Serra, 2004; Gonçalo et al., 2020). Além disso, reduz os descartes de águas residuárias em corpos hídricos, aumenta a matéria orgânica do solo e a retenção e conservação da água (Suwaileh et al., 2020). No entanto, o uso inadequado de águas residuárias na irrigação agrícola pode causar problemas, como salinização, impermeabilização, sodificação e contaminação do solo e do

lençol freático (Silva et al., 2011; Coelho et al., 2020). Existe legislações pertinentes que ditam as premissas para possibilitar essa aplicação.

Não há relatos na bibliografia sobre experiências industriais que adotem o tratamento terciário de efluentes do processo de fabricação de polpa celulósica termomecânica por separação por membranas para fins de reuso e fechamento de circuito de água. Isto se deve ao custo de um tratamento terciário de efluentes para seu reuso em indústrias os quais não é exigido legalmente e onde tratamentos convencionais atendem aos parâmetros legais. Diante dessa lacuna, a presente pesquisa tem como objetivo investigar a aplicação de tecnologias de filtração por membranas no tratamento de efluentes gerados nos processos industriais, buscando viabilizar seu reuso no processo fabril, desde que atendidos os requisitos de qualidade do produto e uma destinação ambientalmente correta dos concentrados gerados. O estudo foi dividida em quatro etapas apresentadas em cada capítulo.

O Capítulo 1 se refere ao desenvolvimento e a adaptação de um programa de simulação computacional de processos de indústria petroquímica, para indústrias de polpa celulósica e objetivou avaliar a viabilidade técnica de fechamento do circuito de água com o reuso do permeado do efluente tratado após o tratamento terciário de nanofiltração na produção de polpa celulósica TMP utilizando o programa computacional Aspen Plus®. O efluente tratado de uma indústria de polpa celulósica termomecânica foi reutilizado, nas proporções de 50%, 75% e 100% em substituição a água, nas etapas de lavagem e diluição da polpa durante o processo de branqueamento. Para analisar os efeitos desse reuso, foi realizada uma adaptação do software Aspen Plus® para processo de branqueamento de polpa celulósica termomecânica, com o objetivo de simular a concentração mássica dos elementos não-processáveis (ENP) em função das diferentes taxas de reuso. Testes de alvura e reversão de alvura para avaliar a qualidade da pasta final foram realizados. Os resultados mostraram que a simulação predizeu os valores máximos das concentrações dos ENP acumulados no circuito de água, após alcançar o estado estacionário. Essas concentrações aumentaram com a porcentagem de reuso do efluente tratado, sem, no entanto, limitar o reuso de 100% dos efluentes. A alvura e a reversão da alvura da polpa foram semelhantes com as diferentes proporções de reuso do efluente comparado com o uso de água fresca industrial. O uso de efluentes tratados não alterou a qualidade do produto final, o que reduz, ao mínimo, o consumo de água em uma fábrica. Esse capítulo originou a publicação “Simulação com Aspen Plus para reutilização de efluentes em fábricas de polpa celulósica termomecânica”, no periódico “Water Science & Technology”.

O Capítulo 2 objetivou avaliar o uso do concentrado de nanofiltração (NF) de efluentes da produção de polpa celulósica termomecânica para a fertirrigação com base nos parâmetros de qualidade brasileiros, norte americanos e europeus e a aplicação por cultura e solo. Para avaliação dos limites legais foram quantificados e avaliados concentrado da NF os parâmetros químicos, físicos e físico-químicos, as razões de adsorção de sódio (SAR) e de potássio (PAR) calculadas e os riscos de salinidade, infiltração, toxicidade e excesso de nutrientes. O trabalho concluiu que a qualidade do concentrado de NF como água para irrigação, segundo as normas americanas e europeias, é classe I para o risco de minimização da infiltração de água no solo, disponibilidade de nutrientes e a concentração de cobre e ferro, classe II para o risco de toxicidade, pH e concentração de manganês; e classe III para o risco de salinidade, teores de ST, SST e turbidez. A salinidade e os parâmetros físico-químicos do concentrado da NF segundo a norma brasileira, é para uso como água doce e de classe III para irrigação. O efluente concentrado da membrana de NF de efluentes de indústria de polpa celulósica termomecânica, segundo as normas americanas e europeias, não pode ser usado como fertirrigação, devido a obtenção da terceira classe. Contudo, a norma brasileira permite seu uso na irrigação de espécies arbóreas, cereais e forragens e como fonte de nutrientes, para reduzir o uso de fertilizantes. O concentrado pode ser aplicado em culturas de plantas, altamente, tolerantes a sais como *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus camaldulensis* e cana de açúcar e em solos básicos e muito permeáveis. O artigo “Fertirrigação com o concentrado da nanofiltração de efluentes industriais de polpa celulósica termomecânica” foi desenvolvido e publicado no periódico “Industrial Crops and Products”.

O Capítulo 3 objetivou contrastar a qualidade do efluente industrial antes e após a utilização de um tratamento terciário em escala piloto de membranas em uma fábrica de polpa celulósica termomecânica. Determinar a viabilidade técnica e ambiental do uso de um tratamento terciário de membranas de filtração para o fechamento de fluxo de água de indústria de polpa celulósica termomecânica. Buscar uma destinação ambientalmente adequada para os concentrados gerados na filtração por membranas. O trabalho concluiu que o fluxo (J) do permeado da UF foi de 15,86 L/m<sup>2</sup>.h na planta piloto, com uma recuperação (RP) de 35,5%, considerada baixa e pressão transmembranar (PTM) de 0,6 bar. A membrana de UF removeu significativamente as concentrações dos parâmetros orgânicos e inorgânicos, em relação ao seu efluente de alimentação. A viabilidade da aplicação industrial do tratamento terciário com membranas de UF depende do aumento da RP. O concentrado da UF se enquadra como classe I de águas salobras pela norma brasileira, podendo ser aplicado em culturas de espécies

arbóreas, cereais e forragens, segundo as características do solo e do tipo de plantação/cultura. Esse capítulo originou o artigo intitulado “Reuso dos permeados e destinação dos concentrados de efluentes de fábrica de polpa celulósica termomecânica tratados em membranas de ultrafiltração”.

O Capítulo 4 objetivou comparar o desempenho do sistema tratamento de efluentes convencional de uma fábrica de polpa celulósica termomecânica ao do permeado de um biorreator a membrana (BRM), em escala piloto, e avaliar reuso do permeado do BRM no processo fabril através de uma simulação computacional considerando as suas características físico-químicas e biológicas. O trabalho concluiu que a retenção pelos poros pela BRM diminuiu os valores dos parâmetros qualitativos orgânicos e inorgânicos do permeado da UF em relação ao efluente tratado em processo convencional na ETE, sendo próximos aos da água de entrada e saída na ETA. O reciclo de 50%, 75% e 100% do permeado da UF para a entrada na ETA foi simulado no Aspen Plus®. O permeado da BRM pode ser reutilizado, parcial ou totalmente, no processo produtivo de acordo com a qualidade físico-química e biológica. Esse capítulo originou o artigo intitulado “Comparação entre lodos ativados e biorreator a membranas (BRM) no tratamento de efluentes de fábrica de polpa celulósica termomecânica”.

Os resultados desse estudo estão de acordo com os objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS) para as diretrizes 2. Fome zero e agricultura sustentável; 9. Indústria, inovação e infraestruturas; 11. Cidades e comunidades sustentáveis; 12. Consumo e produção responsáveis; 14. Vida na água e 15. Vida terrestre; desenvolvendo estudos que promovem tecnologias sustentáveis em indústrias fomentando a inovação; preocupação com o consumo de recursos naturais e seus dependentes deles; buscando uma agricultura sustentável com o menor uso de fertilizantes agrícolas e preocupando com a escassez hídrica mundial e ainda reutilizando efluentes tratados.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo geral**

Avaliar o fechamento de circuito de água de fábrica de polpa celulósica termomecânica em escala laboratorial e piloto, com o tratamento terciário de filtração por membranas, com foco na viabilidade do reuso do permeado de efluentes tratados no próprio processo industrial e em uma alternativa ambientalmente adequada para a destinação do concentrado.

### **Objetivos específicos**

- i. Avaliar a viabilidade técnica do fechamento do circuito de água mediante o reuso do permeado do efluente tratado por nanofiltração, por meio do simulador de processos Aspen Plus aplicada à produção de polpa celulósica termomecânica;
- ii. Analisar a geração e o destino dos concentrados provenientes do tratamento por membranas de nanofiltração, com foco em sua aplicação na fertirrigação, à luz das legislações ambientais vigentes no Brasil, na Europa e Estados Unidos;
- iii. Comparar a qualidade do efluente antes e após o tratamento terciário, avaliando a viabilidade do reuso industrial do permeado e a aplicação agrícola do concentrado, com base em dados obtidos em planta piloto de ultrafiltração; e
- iv. Comparar a qualidade do efluente de um sistema industrial convencional de lodos ativados com o permeado de um sistema de biorreator a membranas (MBR), simulando no Aspen Plus diferentes proporções de reuso do permeado no processo fabril.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1 Processo termomecânico de produção da polpa celulósica

A principal matéria prima da indústria de polpa celulósica é a madeira (Silva et al., 2021; Bon et al., 2022), cuja qualidade é importante por exercer influência no produto (Carvalho et al., 2005). De maneira geral, a madeira é composta por aproximadamente 70% de carboidratos, conhecidos também como fibras (celulose e hemiceluloses), 25% de lignina, que funciona como um agente cimentante (cola), que mantém a árvore estruturada e aproximadamente 5% de extrativos, responsáveis pela resistência e proteção da madeira (Azevedo, 2011; Liu et al., 2016).

A produção de polpa celulósica pelo processo termomecânico (Figura 1) baseia-se na conversão da madeira em pasta (material fibroso), alcançando elevados rendimentos, que variam entre 90% e 95% (Klock et al., 2013; Tian et al., 2014). Quando o processo utiliza cavacos de madeira, como matéria-prima é denominado como TMP (*ThermoMechanical Pulping*) já quando utiliza toras inteiras, o processo é conhecido como TGW (*ThermoGround Wood*) (Colodette & Gomes, 2015).

Em comparação com a celulose obtida por processos químicos, a polpa mecânica apresenta vantagens significativas, como alto rendimento de produção, boa capacidade de impressão, maior volume específico, rigidez e opacidade, além de menor custo operacional (Tian et al., 2014; Bakkari et al., 2019). Outra vantagem relevante é o caráter mais ecológico do processo, uma vez que não envolve o uso de reagentes químicos agressivos, como o cloro, tornando-o ambientalmente mais sustentável.

#### 1.1 Processo produtivo

No processo termomecânico, cavacos ou toras, dependendo da forma que a madeira se encontra, são submetidos ação de pressão e altas temperaturas, por meio de vapor ou água aquecida, com o objetivo de promover a transição da estrutura da madeira de um estado rígido para um estágio plástico (Klock et al., 2013; Bakkari et al., 2019). A madeira amolecida é mecanicamente desagregada em desfibradores (Navarro et al., 2007), sendo essa etapa influenciada por variáveis como o tipo de madeira, seu teor de umidade, a temperatura empregada e o tempo de aquecimento (Bakkari et al., 2019).

Após o desfibramento, a madeira agora na forma de uma polpa é direcionada para peneiras, onde a fração aceitável (aceite) segue para a depuração e, posteriormente, para os engrossadores. As frações rejeitadas pelas peneiras são direcionadas para um triturador, depois refinador e depuração. A função da depuração é remover impurezas e fibras fora do padrão por meio de malhas de separação mais finas (Liao et al., 2021). Os rejeitos gerados na depuração retornam ao mesmo percurso dos rejeitos das peneiras, visando sempre o máximo aproveitamento da madeira, o que caracteriza esse processo como de alto rendimento.

Os engrossadores, que recebem a polpa aprovada na etapa de depuração, têm como função aumentar a sua consistência por meio do desaguamento, separando a água que, a partir desse ponto, é considerada efluente. Esse procedimento é necessário para que a polpa atinja as condições ideais para ser direcionada para a secagem ou, quando necessário, ao processo de branqueamento. Na etapa de secagem, a polpa é prensada para reduzir ainda mais o teor de umidade até alcançar a consistência comercial. Os filtrados gerados durante o desaguamento e a secagem são destinados à Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Ao final do processo, o produto seco é etiquetado e pronto para ser transportado para o comércio.

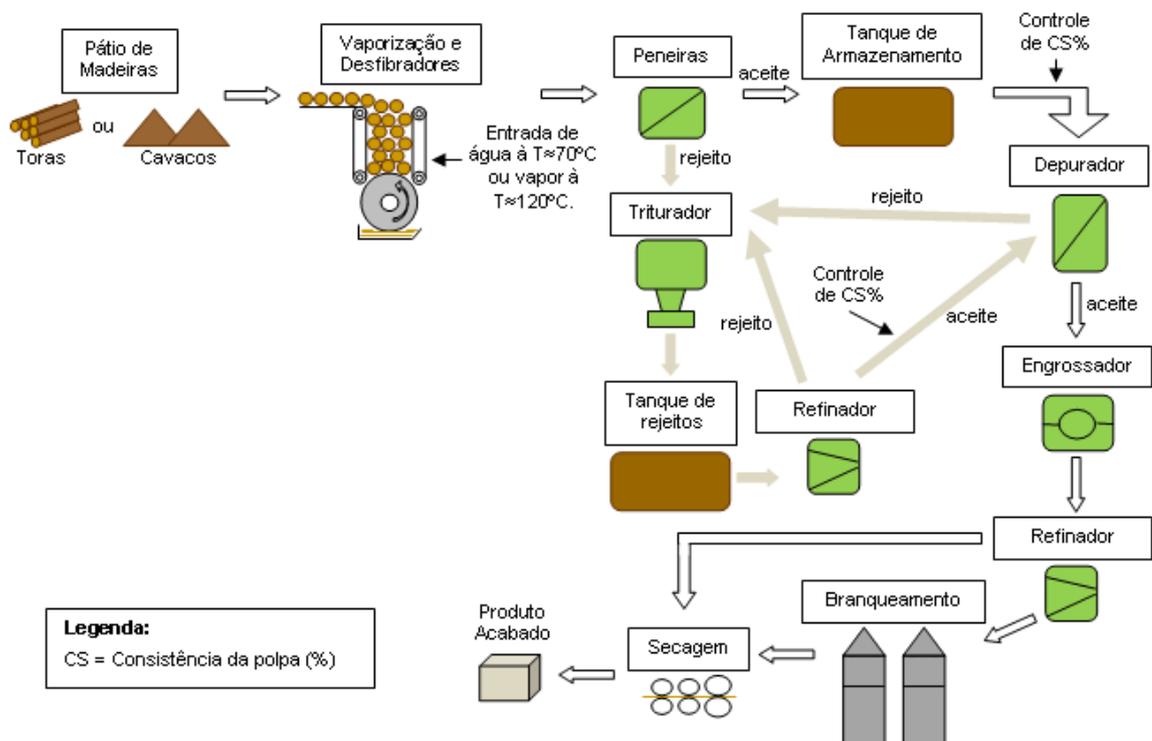


Figura 1 - Fluxograma da produção de polpa celulósica pelo processo termomecânico, podendo ser realizado com a madeira na forma de cavaco (TMP) ou tora (TGW). Fonte: Autor.

## 1.2 Branqueamento em polpas mecânicas

O branqueamento é um processo químico que tem como objetivo aprimorar as propriedades ópticas da polpa, especialmente em relação à alvura, limpeza e pureza química. Esse aprimoramento é alcançado por meio da remoção de grupos cromóforos presentes na polpa não branqueada, tais como a lignina, extrativos, grupos carbonilas e carboxilas, complexos de carboidrato e íons metálicos, os quais são responsáveis por sua coloração escura e reduzem a refletância luminosa (Navarro et al., 2007).

A alvura é expressa como a porcentagem de luz refletida por uma amostra em comparação com uma superfície padrão totalmente branca. A estabilidade da alvura ao longo do tempo, também conhecida como reversão de alvura, é um parâmetro importante para a avaliação da qualidade de polpas celulósicas. Essa estabilidade está relacionada à presença de grupos residuais de leucocromóforos (cromógena, que formam cor), compostos inicialmente incolores, mas que podem se oxidar e formar novos grupos cromóforos, resultando no escurecimento da polpa branqueada (Costa et al., 2003; Parthasarathy & Colodette et al., 2003). Em geral, a polpa não branqueada apresenta entre 25 e 65 unidades %ISO Brightness (Brancura ISO) (Klock et al., 2013; Colodette & Gomes, 2015). O branqueamento ocorre em três etapas sequenciais: adição e mistura do agente químico à polpa, reação química e pôr fim a lavagem da celulose (Azevedo, 2011; Castro, 2009). Após o branqueamento, a polpa é encaminhada para secagem e, então, pode ser comercializada ou enviada para uma máquina de papel. Na Tabela 1 são apresentados os principais reagentes utilizados no branqueamento de polpa termomecânica.

Tabela 1 - Produtos químicos e seus códigos geralmente utilizados nos estágios de branqueamento no processo termomecânico.

Estágios	Códigos	Produtos Químicos
Extração alcalina	E	Soda cáustica (NaOH)
Peroxidação	P	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Extração oxidativa	E0	Soda cáustica (NaOH) e oxigênio (O <sub>2</sub> )
Extração alcalina com peróxido	Ep	Soda cáustica (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )

Fonte: adaptado de Castro, 2009.

O processo de branqueamento de polpas mecânicas normalmente são realizados com a extração alcalina com peróxido de hidrogênio para promover o alvejamento da polpa, onde todas as reações químicas são importantes para sua efetividade. Esse processo é denominado responsável pelo maior consumo de água e conseqüentemente geração de efluentes, sendo a fonte principal de vários estudos de reaproveitamento e redução do consumo de água nas fábricas de polpa celulósica.

### 1.3 Branqueamento com peróxido de hidrogênio em pasta mecânica

Os peróxidos de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e de sódio ( $Na_2O_2$ ) são os principais agentes oxidantes utilizados no branqueamento, sendo o  $H_2O_2$  o mais aplicado atualmente. A peroxidação resulta em uma remoção relativamente limitada de lignina, quando comparada a processos de branqueamento que utilizam oxigênio ou compostos clorados (Navarro et al. 2007). Essa característica do peróxido de hidrogênio é particularmente relevante no branqueamento de polpas de alto rendimento, uma vez que o estágio de branqueamento tem como objetivo principal modificar os grupos responsáveis pela coloração, grupos cromóforos, convertendo-os em estruturas incolores, grupos leucocromóforos, sem que haja a solubilização significativa dos componentes presentes na massa fibrosa (Yang et al., 2022).

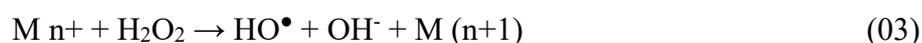
Na peroxidação, a reação do peróxido de hidrogênio com a lignina pode ocorrer tanto em meio ácido quanto alcalino. No entanto, o branqueamento é predominantemente realizado em meio alcalino, uma vez que, sob essas condições, o peróxido de hidrogênio reage com o íon hidroxila ( $OH^-$ ), formando o ânion perhidroxila ( $HOO^-$ ) (Equação 01), também conhecido como hidroperóxido, principal espécie ativa responsável pelo efeito branqueador (Equação 01) (SENAI CETCEP, 2001; Gonçalves & Lopes, 2011). Em meio ácido, a espécie ativa é o cátion hidroxônio ( $HO^+$ ), contudo, sua formação exige condições de acidez extrema, o que limita sua aplicação prática no branqueamento de polpas celulósicas (Sundman, 1988).



O ânion perhidroxila é fortemente nucleófilo (rico de elétrons), sendo responsável pela maior parte da elevação do grau de alvura da polpa, promovendo o efeito alvejante durante o branqueamento (Gonçalves & Lopes, 2011). No processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) aplicado à polpa mecânica, ocorrem simultaneamente três reações principais que competem entre si: a reação de branqueamento, a reação de escurecimento e a reação de

decomposição do peróxido. Na reação de branqueamento, os grupos cromóforos presentes na lignina, tais como quinonas, aldeídos coniferílicos e sinapílicos, são oxidados e convertidos em estruturas incolores, resultando em um efeito alvejante da polpa (Yang et al., 2022). Paralelamente à reação de branqueamento, pode ocorrer o fenômeno de escurecimento da polpa. Esse efeito está relacionado ao fato de que a polpa mecânica preserva praticamente toda a lignina original da madeira, a qual contém uma elevada concentração de grupos fenólicos livres. Essas estruturas, embora inicialmente não cromóforas, possuem potencial cromogênico (podem produzir cor), onde em meio alcalino e na presença de agentes oxidantes eletrolíticos, como os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e perhidroxila ( $\text{HOO}^\bullet$ ), esses grupos podem formar compostos coloridos que promovem o escurecimento da polpa (Colodette & Gomes, 2015).

Como dito anteriormente, a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre de forma simultânea às reações de alvejamento e escurecimento, resultando na formação de água, oxigênio e ânion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), produzindo espécies intermediárias altamente reativas, como os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Essa decomposição reduz a eficácia oxidante do peróxido, contribuindo para o escurecimento da polpa e exigindo maior consumo de reagente para recuperação da alvura (Colodette & Gomes, 2015). Metais de transição, como manganês, ferro e cobre, assim como elementos como cálcio e sílica, naturalmente presentes na madeira, na água e nos insumos utilizados no processo, atuam como catalisadores da decomposição do peróxido. Esses íons metálicos promovem, por mecanismos catalíticos, a formação de radicais livres como hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) e o superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), conforme descrito nas Equações 02, 03 e 04. Além disso a presença desses íons contribui para a estabilização do ânion superóxido, convertendo-o em oxigênio molecular, conforme representado na Equação 05 (Colodette & Gomes, 2015).



onde: M = metal de transição.

A reação de decomposição pode ser minimizada e controlada pela adição de determinados produtos químicos (Navarro et al., 2007; Gonçalves & Lopes, 2011):

- Aditivos como silicato de sódio e sulfato de magnésio: os íons de magnésio (Mg) e de sódio (Na), assim como os quelantes, funcionam como um estabilizador e/ou sequestrante dos metais de transição, através da formação de precipitado de hidróxido;
- Agentes quelantes: que reagem e removem os metais como, por exemplo, o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) e DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético), e;
- Pré-tratamento ácido: pode ser com  $H_2SO_4$ , HCl, ou  $SO_2^-$ , que solubiliza/desativa os metais presente na pasta.

A realização de uma lavagem eficiente da polpa após o pré-tratamento com agentes quelantes e aditivos é necessária para garantir a remoção eficaz dos metais sequestrados, impedindo que esses íons metálicos reajam com a polpa e provoquem reversão de alvura. A presença residual desses íons metálicos pode comprometer a estabilidade do peróxido de hidrogênio, acelerando a sua decomposição e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência do processo de branqueamento. Além disso o uso de silicato no processo resulta na formação de depósitos nas fibras e nos equipamentos, o que compromete a qualidade da polpa branqueada e aumenta o tempo e os custos associados à limpeza de equipamentos (SENAI CETCEP, 2001). O sucesso do branqueamento com peróxido de hidrogênio depende do controle de diversas variáveis operacionais, tais como (SENAI CETCEP, 2001; Gonçalves & Lopes, 2011):

- Quantidade de peróxido aplicada: a dosagem deve ser feita de modo a garantir a presença de peróxido residual no final do estágio. Se todo o reagente for consumido, a retenção em solução alcalina e a temperatura elevada provocarão reversão da alvura.
- pH: a faixa ideal de pH para o branqueamento com peróxido está entre 10,5 e 11,0 no início da reação, onde obtêm-se os melhores resultados em termos de alvura final. A carga inicial de álcali deve ser proporcional à lignina residual presente na polpa. Quanto maior a consistência da polpa, menor é a quantidade de soda requerida para manter o pH adequado, e maior tende a ser a alvura obtida, pois a taxa de reação é fortemente dependente da concentração efetiva de peróxido em solução.
- Consistência: valores baixos de consistências (até 5%) não são recomendadas para o uso de peróxido de hidrogênio, pois reduzem a sua eficiência. Consistência mais elevadas (acima de 9%) promovem uma ação mais eficiente do agente de branqueamento, ao mesmo tempo em que reduzem a quantidade de reagente necessária para se atingir uma determinada alvura. À medida que aumenta a consistência da polpa

também permite a redução no tempo de branqueamento, do volume da instalação de retenção e do consumo de vapor.

- Tempo de Retenção: deve ser ajustado de modo a garantir a presença de peróxido residual entre 10 e 20% da quantidade inicialmente adicionada. O consumo total do peróxido ou um tempo prolongado de retenção pode provocar uma reversão da alvura devido à ação prolongada em meio alcalino. A definição do tempo de retenção ideal depende da alcalinidade, da consistência da polpa e da temperatura do processo.
- Temperatura: a temperatura do processo é inversamente proporcional ao tempo de retenção. Temperaturas mais elevadas aceleram a velocidade das reações químicas, possibilitando a redução do tempo de processamento. No entanto requer um controle mais preciso para evitar efeitos indesejáveis, como a decomposição acelerada do peróxido. Faixas de temperaturas entre 60 e 70 °C, são comumente utilizadas. Embora contribuam para a redução do volume necessário nos aparelhos de retenção, elevam o consumo de vapor.

## **2. Efluentes gerados pela indústria de polpa celulósica termomecânica**

O consumo médio de água e conseqüentemente de geração de efluentes para indústrias de polpa celulósica e papel, varia, respectivamente, entre 10 e 100 m<sup>3</sup> e 22 a 35 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa/papel produzida, dependendo do método de preparação, tipos e estágios de branqueamento e tipos de papel (Navia et al., 2006; Diez et al., 2007; Hamaguchi, 2007; Sudarshan et al., 2017; Kumar et al., 2020; Singh et al., 2022). O consumo médio de água para a produção da polpa termomecânica é de 50 a 60 m<sup>3</sup> por tonelada seca ao ar (tsa), sendo o processo de branqueamento o principal responsável por esse consumo (Hamaguchi, 2007). As características dos efluentes gerados durante a produção de polpa celulósica variam em função do tipo de processo de polpação adotado, dos reagentes químicos empregados e da natureza da matéria-prima (espécie, tempo de corte, local, uso de fertilizantes, entre outros) utilizada. Dentre as etapas do processo industrial, o branqueamento destaca-se como a que demanda o maior volume de água, sendo também a principal responsável pela geração de efluentes, tanto em termos de quantidade quanto de carga orgânica e inorgânica associada (Hamaguchi, 2007; Azevedo, 2011).

Devido às propriedades da matéria prima e a utilização de químicos no processo produtivo, os efluentes gerados por indústrias de produção de polpa celulósica apresentam, de

modo geral, elevadas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias (DBO<sub>5</sub>), sólidos suspensos totais (SST), turbidez, sólidos dissolvidos totais (SDT), cor e toxicidade (Mata, 2016). A fração biodegradável destes efluentes, representada pela DBO<sub>5</sub> está associada à presença de compostos de fácil degradação, tais como carboidratos solúveis e ácidos orgânicos (Kreetachat et al., 2007; Khansorthong, & Hunsom, 2009; Mata, 2016). Os valores de SST e cor resultam da presença de compostos lignocelulósicos de alto peso molecular e derivados fenólicos, os quais apresentam maior recalcitrância e baixa biodegradabilidade (Grötzner et al., 2013; Kreetachat et al., 2007). A toxicidade dos efluentes é oriunda principalmente dos extrativos liberados durante a polpação adotado na indústria de celulose em geral (Grötzner et al., 2013). Na Tabela 2 são apresentados as características típicas de efluentes de indústria de polpa celulósica termomecânica.

Tabela 2 - Características típicas de efluentes de indústria de polpa celulósica termomecânica

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>	<b>Efluente industrial</b>
DQO solúvel	mg/L	7.266
DBO <sub>5</sub>	mg/L	2.872
SST	mg/L	1.771
SDT	mg/L	4.008
Cor	uC	7.780
Condutividade elétrica (CE)	mS/cm	1,2
pH	-	4,6

Fonte: Adaptado de Caldeira et al., 2021.

## 2.1 Tratamento de efluentes gerados pela indústria de polpa celulósica termomecânica

As estações de tratamento de efluentes (ETEs) em fábricas de polpa celulósica termomecânica são, em sua maioria, composta por sistemas convencionais de tratamento (Figura 2), ou seja, unidades de tratamento preliminar, seguidas de etapas de tratamento primário, que podem ser de natureza física e/ou físico-química, e, posteriormente, pelo tratamento secundário, de caráter biológico (Singh et al., 2022). Esse conjunto de etapas costuma ser eficaz para garantir que os efluentes tratados atendam aos limites legais exigidos para o seu lançamento em corpos hídricos receptores. Adicionalmente, algumas indústrias têm incorporado etapas de tratamento terciário, que gera um melhor polimento e qualidade do

efluente tratado (Monte & Albuquerque, 2010; Pohn et al., 2016), possibilitando, em alguns casos, o seu reuso.

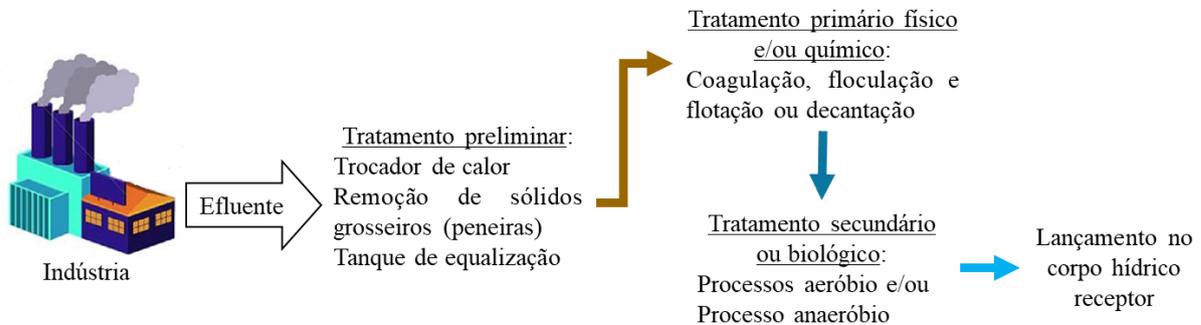


Figura 2 - Fluxograma de uma ETE processo convencional. Fonte: Autor.

O tratamento preliminar de efluentes tem como principal objetivo a remoção dos sólidos grosseiros, sendo utilizados processos de gradeamento, correção de pH em tanques de equalização e redução da temperatura em torres de resfriamento (Sonune & Ghate, 2004). O tratamento primário físico e/ou físico-químico busca a remoção dos sólidos em suspensão, sendo utilizado os processos de flotação ou decantação primária (Sonune & Ghate, 2004).

Os processos de tratamento secundário, ou seja, tratamentos biológicos objetivam a remoção de material orgânico dissolvido, dividindo em processos anaeróbios, aeróbios e facultativos. Dentre esses, o processo aeróbio de lodos ativados constitui a tecnologia mais amplamente empregada mundialmente (Thompson et al., 2001; Thompson & Forster, 2003), que apresentam alta eficácia na remoção de DQO e DBO, suportam variações de cargas orgânicas, fácil operação e mais compacto em relação ao processo aeróbio de lagoas (Sant'Anna Jr., 2010). O tratamento de efluentes por meio do processo de lodos ativados emprega microrganismos aeróbios que, na presença de oxigênio, metabolizam e decompõem a matéria orgânica contida no efluente. O crescimento e a aglomeração desses organismos resultam na formação de uma massa biológica em suspensão que parte é recirculado no sistema, denominada lodo ativado e parte é descartado. Contudo, as maiores desvantagens desse método é a exigência de fornecimento de energia e geração de lodo elevados (Mininni et al., 2015).

Para viabilizar o reuso do efluente tratado em processos industriais, recomenda-se a implementação do tratamento terciário, o qual permite alcançar padrões de qualidade superiores aos processos convencionais de tratamento de efluentes (Pohn et al., 2016; Caldeira et al., 2023a). A escolha da tecnologia mais adequada para essa etapa depende diretamente das características específicas do efluente e da qualidade requerida para sua reutilização. Os

tratamentos terciários têm como principal objetivo a remoção de poluentes tóxicos, como metais pesados, compostos não biodegradáveis, nutrientes remanescentes e microrganismos patogênicos, além de promover a eliminação de contaminantes que não foram eficientemente removidos nas fases anteriores do tratamento (Sousa, 2008; Alves, 2012; Pohn et al., 2016; Caldeira et al., 2021; Caldeira et al., 2023a). Dentre as tecnologias aplicadas no tratamento terciário, com foco no reuso de efluentes, destacam-se a adsorção em carvão ativado, os processos de oxidação avançada, incluindo ozonização, aplicação de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, a precipitação química, os processos de separação por membranas (como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), além de técnicas como troca iônica e destilação (Mancuso & Santos, 2003; Metcalf e Eddy, 2003; Hespanhol et al., 2007).

Os sistemas de separação por membranas têm se destacado devido à sua crescente aplicação industrial. Esses processos são especialmente eficazes na remoção de partículas finas e compostos de baixo peso molecular que não foram completamente eliminados nas etapas anteriores de tratamento (Ustun et al., 2011; Birniwa et al., 2022; Muhammed et al., 2023; Birniwa et al., 2024). A escolha da tecnologia de membrana mais apropriada deve considerar as características do efluente bruto e os parâmetros de qualidade exigidos para o efluente tratado.

## **2.2 Tratamento terciário utilizando a filtração por membranas**

As membranas são amplamente reconhecidas como uma tecnologia sustentável e eficaz na remoção de matéria orgânica, micropoluentes, macromoléculas, colóides, patógenos e turbidez (Von Sperling, 2014; Garcia-Ivars et al., 2017). Essa eficiência está relacionada aos tamanhos de poros disponíveis, o que permite sua aplicação tanto na separação de partículas quanto no fracionamento de moléculas com distintas massas molares (Von Sperling, 2014; Birniwa et al., 2022; Muhammed et al., 2023; Birniwa et al., 2024).

Conceitualmente, uma membrana atua como uma barreira seletiva (Figura 3), permitindo a passagem de substâncias com base em parâmetros como tamanho, forma e propriedades físico-químicas (Mulder, 1991). O fluido que atravessa a membrana é denominado permeado, enquanto o material retido, composto por partículas maiores que os poros, é conhecido como concentrado (Van Geluwe et al., 2011; Farrugia, 2023).

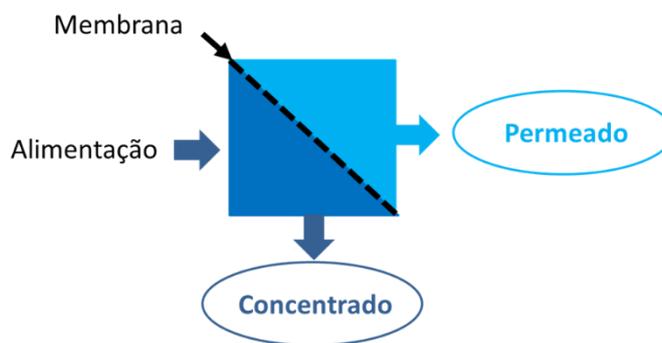


Figura 3 – Esquema do processo de filtração por membranas. Fonte: Autor.

A eficiência de uma membrana é avaliada com base em dois parâmetros: o fluxo e a seletividade (Mulder, 1991). O fluxo, também denominado velocidade de permeação ( $J$ ), corresponde ao volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo, sendo expresso em  $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ . Esse parâmetro constitui um indicador direto da produtividade do sistema de filtração (Equação 06). Já a seletividade, expressa em %, está relacionada à capacidade da membrana em reter determinados solutos, o que depende, principalmente, do tamanho dos poros e usualmente expressa pelo coeficiente de retenção (Equação 07).

$$J (\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}) = Q (\text{L}/\text{h}) / A (\text{m}^2) \quad (06)$$

onde:

$A$  = é a área da membrana

$Q$  = é a vazão de permeado.

$$R (\%) = (1 - C_A/C_P) * 100 \quad (07)$$

onde:

$R$  = é a seletividade, a porcentagem de recuperação do permeado (eficiência).

$C_A$  = é a concentração do soluto na alimentação;

$C_P$  = é a concentração do soluto no permeado ou filtrado.

De acordo com a força motriz empregada, os processos de separação por membranas são classificados em três categorias (Mulder, 1991; Nóbrega, 1998): gradiente de pressão (como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa); processos baseados em gradiente de concentração (pervaporação, permeação de gases e diálise) e gradiente de potencial elétrico (eletrodíálise). No contexto dos tratamentos de efluentes e/ou água, a força motriz mais

utilizada é o gradiente de pressão, sendo que quanto menores forem os tamanhos dos poros das membranas, maior será a pressão necessária para a separação (Schneider & Tsutiya, 2001; Farrugia, 2023; Silva et al., 2023). Em relação aos tamanhos dos poros, as membranas podem ser classificadas em osmose inversa, ultrafiltração, nanofiltração e microfiltração, sendo suas diferenças referenciadas como:

- Osmose inversa (OI): as membranas de osmose inversa apresentam poros extremamente pequenos, com diâmetro variando entre 0,0001 e 0,001 $\mu\text{m}$ , permitindo a passagem apenas de moléculas muito pequenas, como a água. Para que ocorra a separação, são necessárias pressões elevadas, geralmente entre 20 e 80 atm. Devido à sua elevada capacidade de retenção, inclusive de íons, esse tipo de membrana é utilizado na dessalinização de água marinhas e salobras, bem como na purificação de água para diversos fins (Farrugia, 2023). As membranas de osmose inversa são capazes de produzir um permeado de alta qualidade, com taxas de rejeição superiores a 95% para a maioria das espécies iônicas. No entanto, a necessidade de altas pressões osmóticas e o baixo fluxo de permeado consistem em limitações importantes para a aplicabilidade deste processo (Akbari et al., 2006).
- Nanofiltração (NF): as membranas de nanofiltração possuem poros com diâmetros maiores do que os da osmose inversa, situando-se na faixa de 0,001 a 0,01 $\mu\text{m}$ , e operam sob pressões moderadas, geralmente variando entre 7 e 20 atm. O mecanismo de separação não se baseia exclusivamente em exclusão por tamanho, mas também envolve fenômenos de solubilidade e difusão. Devido a essas características, esse tipo de membrana é recomendável para aplicações como abrandamento, tratamento de água e operações industriais para concentração de sucos de frutas, açúcares e leite (Farrugia, 2023). As membranas de nanofiltração apresentam menores diferenças de pressão osmóticas em comparação à osmose inversa, maior corte de peso molecular, retenção seletiva de íons devido a cargas negativas ou positivas em sua superfície, além de proporcionarem fluxos mais elevados, características que representam vantagens operacionais em relação às membranas de osmose inversa (Akbari et al., 2006).
- Ultrafiltração (UF): essa categoria de membranas operam com pressões entre 2 e 7 atm, sendo recomendadas para processos de concentração (remoção parcial de

água), diálise (retenção de substâncias de peso maior enquanto substâncias de peso menor têm livre passagem) e purificação, principalmente em trabalhos com macromoléculas, como proteínas. O diâmetro médio dos poros da ultrafiltração está na faixa entre 0,1 e 0,01  $\mu\text{m}$ . Dentre as aplicações mais recorrentes para as membranas de ultrafiltração, destacam-se o uso no tratamento de água para reúso. Esse tipo de tecnologia é capaz de alcançar elevados padrões de qualidade de água potável (Farrugia, 2023).

- Microfiltração (MF): as membranas de microfiltração são usadas na separação de sólidos suspensos na água e, podem ser utilizadas como uma etapa antecedente as membranas de nanofiltração e de osmose inversa. Operam sob pressões, geralmente entre 0,5 e 2 atm, e são capazes de remover com partículas com diâmetros variando de 0,1 a 10 $\mu\text{m}$ . Essas membranas funcionam como barreiras físicas eficazes para retenção de microrganismos, bactérias e materiais em suspensão, permitindo, entretanto, a passagem da água e dos componentes solúveis presentes (Farrugia, 2023).

Na Figura 4 são representados os diferentes tipos de membranas de filtração de acordo com a variação dos tamanhos dos poros.

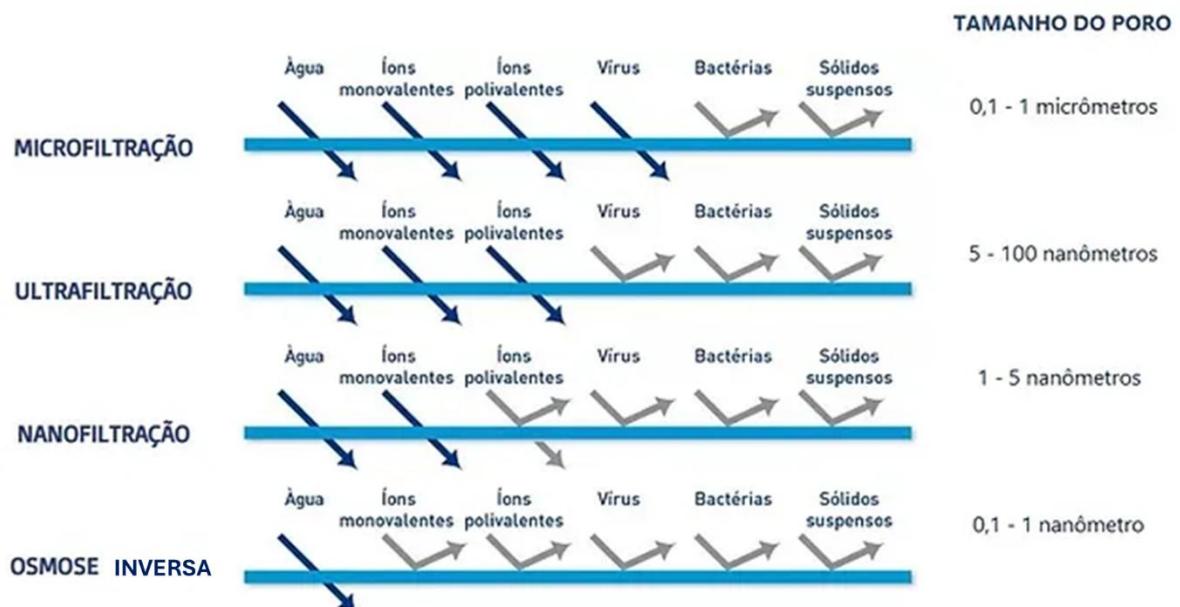


Figura 4 - Representação da retenção dos quatro tipos de filtração por membranas. Fonte: Adaptado de Neowater, 2023.

Existem dois modos básicos de operar os processos de separação por membranas: filtração frontal e filtração tangencial ou cruzado, que se referem à direção do fluxo de alimentação em relação a posição da membrana (Figura 5) (Nóbrega, 1998). Na filtração frontal a alimentação ocorre de forma perpendicular à membrana, e, com o tempo, observa-se uma mudança no fluxo do permeado (Figura 5a). Essa diminuição é devido à formação de uma camada de deposição na superfície da membrana, denominada “torta” (“*cake*”), composta por partículas retidas, a qual eleva a resistência à transferência de massa (Cheremisinoff, 1999). Já na filtração tangencial ou fluxo cruzado (Figura 5b), a corrente de alimentação flui paralelamente à superfície da membrana, o que minimiza o acúmulo de componentes tanto na superfície quanto nos poros do meio filtrante (Mulder, 1991).

Na filtração frontal e tangencial, observa-se, ao passar do tempo, uma redução progressiva no fluxo de permeado, causada por uma série de fenômenos que favorecem o entupimento da membrana, processo conhecido como *fouling* (Ladisich, 2001; Baker, 2004). Devido à seletividade da membrana, que permite a passagem apenas de determinados solutos, ocorre acúmulo daqueles que são majoritariamente rejeitados, formando uma camada concentrada na interface da membrana (Baker, 2004). Esse acúmulo provoca um aumento na resistência à transferência de massa, fenômeno denominado polarização por concentração (Cheryan, 1998; Baker, 2004). Além disso, fatores como o pH do meio, as interações entre solutos e a superfície da membrana, bem como as características morfológicas e dimensionais da própria membrana, contribuem para o surgimento de resistências adicionais associadas à formação de camadas gel, obstrução de poros e adsorção de solutos (Cheryan, 1998; Ladisich, 2001; Baker, 2004).

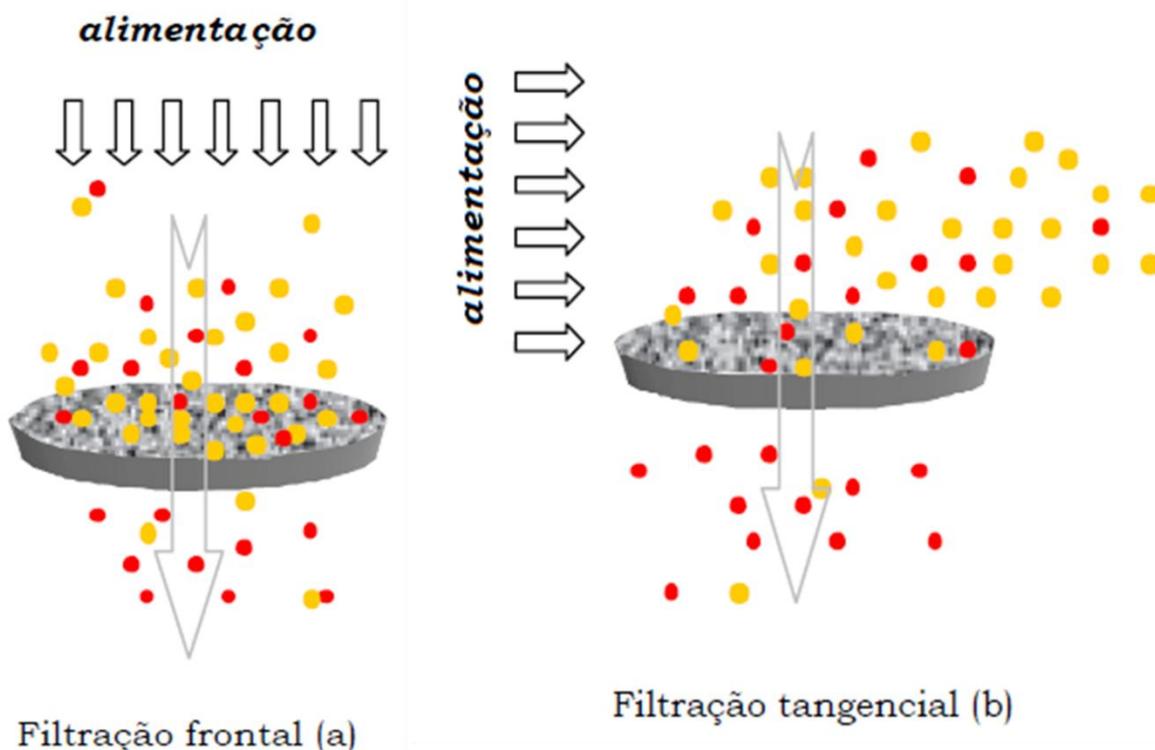


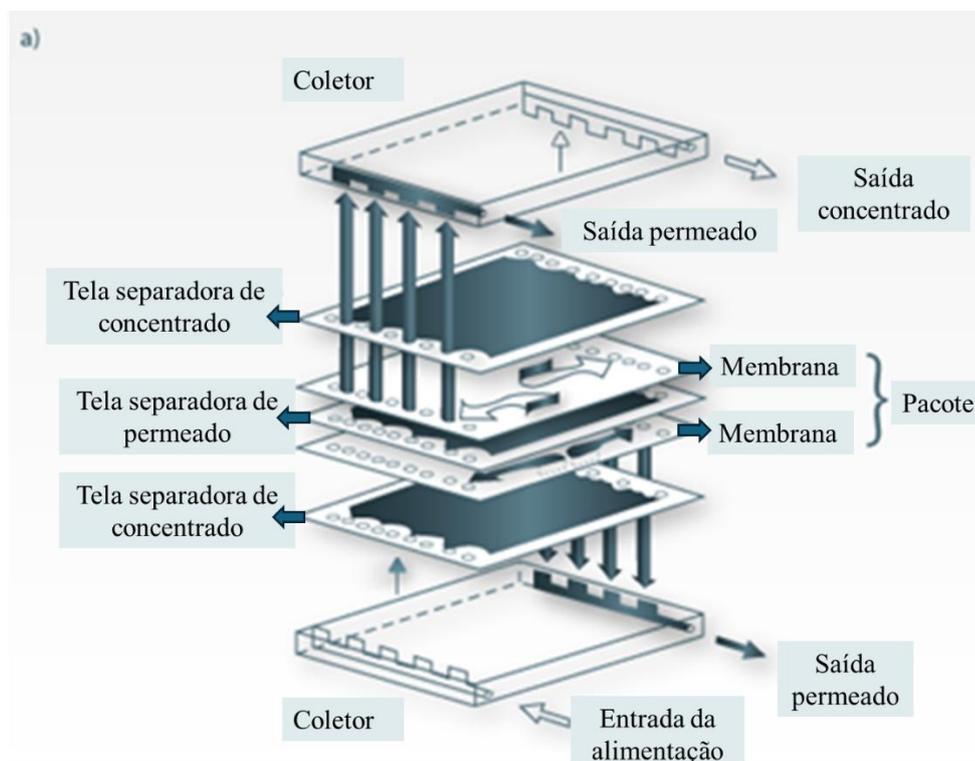
Figura 5 - Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos tratamentos de separação por membranas. (a) Filtração frontal; (b) Filtração tangencial. Fonte: Adaptado de Cheremisinoff, 1999.

A formação da zona de polarização e da camada gel pode ser atenuada mediante o aumento da velocidade de escoamento tangencial, o que intensifica a turbulência junto à superfície da membrana. Esse efeito de mistura e aumento de velocidade favorecem a remoção de parte significativa dos solutos acumulados, reduzindo a espessura da camada gel e, conseqüentemente, elevando a taxa de permeação (Baker, 2004). O *fouling* também pode ser mitigado por meio da aplicação de gradientes de pressão mais baixos, os quais minimizam o acúmulo de solutos na interface, ou por modificações na composição química das membranas, com o intuito de alterar as interações entre os solutos e a superfície da membrana (Baker, 2004). No entanto, para a adoção dessas estratégias, é essencial o conhecimento detalhado dos compostos presentes no efluente a ser filtrado.

As membranas possuem várias configurações e são selecionadas de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação (Mulder, 1991). Estas podem ser constituídas por diversos materiais orgânicos ou inorgânicos, tais como polímeros, cerâmicos, aço inox, dentre outros. Os materiais poliméricos são os mais utilizados devido ao menor custo e maior flexibilidade em obter diferentes morfologias de membranas (Farrugia, 2023). Contudo, as

membranas cerâmicas possuem boa estabilidade térmica e química e alta resistência à corrosão, abrasão e incrustação em relação às membranas poliméricas, tornando-as mais duráveis (Baker, 2000). Assim, embora as membranas cerâmicas tenham custos iniciais mais elevados, suas vantagens tornam-nas competitivas com as membranas poliméricas em longo prazo. As membranas podem ser utilizadas em quatro configurações:

- Planas (Figura 6a): aparelhadas de forma paralelas, separadas por suportes porosos e espaçadores (Baker, 2000; Ladisch, 2001).
- Tubulares (Figura 6b): material polimérico ou cerâmico constituída por tubos de diâmetro geralmente superior a 10 mm, inserido dentro de módulos de geometria cilíndrica (Baker, 2000; Ladisch, 2001), são mais compactas e têm uma maior área de superfície por volume.
- Fibras ocas (Figura 6c): forma de cartuchos com centenas de fibras de diâmetro interno que variam entre 100 e 500  $\mu\text{m}$  (Ladisch, 2001).
- Espirais (Figura 6d): é composta por membranas planas fixadas e enroladas ao redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado (Baker, 2000; Ladisch, 2001), é uma das mais utilizadas nas empresas que operam com membranas por osmose (Ladisch, 2001).



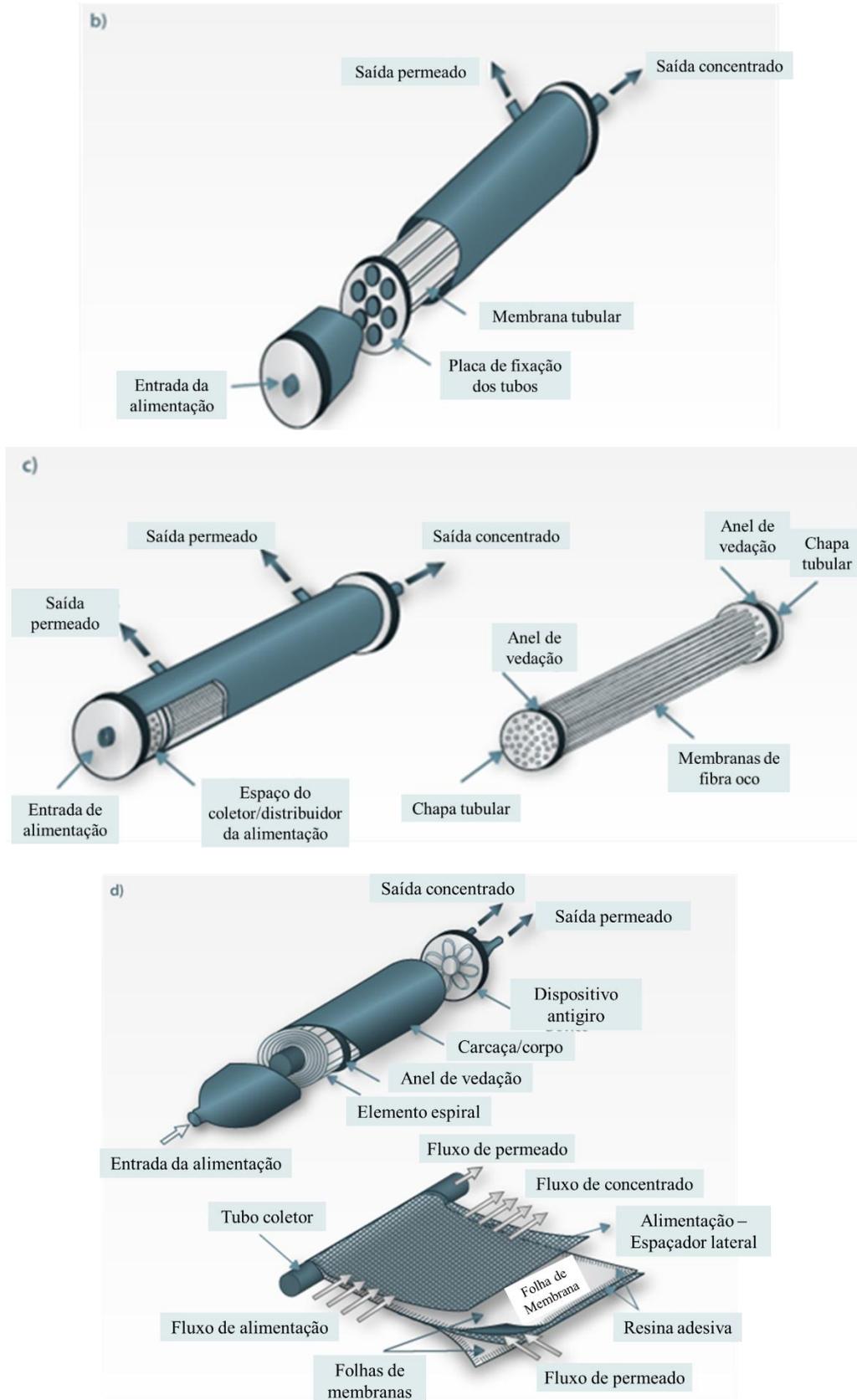


Figura 6 - Tipos de configurações dos módulos de membranas; (a) Plana; (b) Tubular; (c) Fibras ocas; (d) Espiral. Fonte: Adaptado de Pavanatti, 2010.

### 2.3 Biorreatores a membranas (BRM)

As membranas podem ser aplicadas em estações de tratamento de efluentes (ETE) tanto para o polimento dos efluentes, como tratamento terciário, quanto associadas a reatores biológicos, compondo um sistema denominado biorreator de membranas (BRM) ou *membrane bioreactor* (MBR). O BRM é um processo que combina um reator biológico a uma unidade de membrana, podendo ser aeróbio, anóxico ou anaeróbio.

No processo BRM, as membranas atuam como um dispositivo de separação sólido-líquido, substituindo os decantadores secundários, mantendo a biomassa dentro do biorreator (Jijingi et al., 2024). As membranas de ultrafiltração (UF) são as mais utilizadas em BRM, devido à sua eficiência superior em separação, quando comparada às de microfiltração (MF), mais opções em mercado, qualidade do permeado da UF fechada ser semelhante ao da nanofiltração (NF) aberta, além de apresentarem melhor preço, menor tendência à incrustação, fluxos maiores e custos operacionais menores comparada a NF. No entanto, as membranas de MF também são amplamente usadas (Uddin et. al, 2024).

Existem três tipos de geometrias de membrana usadas para BRM: fibra oca, plana e tubular. Outras configurações, como a espiral, não são adequadas, devido à sua maior suscetibilidade a incrustação e entupimento por causa da concentração de sólidos suspensos. Quanto às configurações de operação, há dois tipos: o sistema BRM submerso que utiliza membranas acionadas a vácuo e o BRM de fluxo lateral ou externo, com membranas acionadas por pressão positiva (Tang et al., 2022). Normalmente, membranas acionadas por pressão positiva são usadas em unidades de menor porte e em efluentes industriais de difícil tratamento, enquanto as membranas submersas são preferidas para instalações de médio e grande porte.

Os biorreatores de membranas (BRM) apresentam diversas vantagens, dentre as quais se destacam a redução de área necessária para instalação, devido à dispensa do decantador secundário e a possibilidade de operar com maiores concentrações de microrganismos mantendo a eficiência do processo convencional de lodos ativados. Além disso, o efluente tratado apresenta-se livre de sólidos suspensos (Tang et al., 2022; Zheng et al., 2025). No entanto, a presença de sólidos coloidais e em suspensão no lodo ativado podem levar à incrustação na membrana durante o processo de filtração, resultando na redução do fluxo de permeado (Krzeminski et al., 2012; Yan et al., 2012; Yang et al., 2024). Essa limitação implica em maior consumo de energia e reagentes químicos para limpeza, além da diminuição da vida útil das membranas, o que pode limitar seu uso generalizado (Banti et al., 2020).

## 2.4 Aplicação do uso de membranas

O uso de membranas no tratamento de efluentes domésticos após processo secundário/biológico tem se intensificado, impulsionado por normativas cada vez mais rigorosas para descarte e pela crescente necessidade de recuperação e reuso de água (Wang et al., 2017). Devido à sua alta capacidade de retenção, essas membranas permitem produzir efluentes com baixas concentrações de compostos orgânicos. Contudo, a aplicação exclusiva de processos de filtração por membranas apresenta limitações relacionadas à obstrução dos poros com poluentes, o que compromete o desempenho, reduz o ciclo de filtração e reduz a vida útil da membrana filtrante (Sun et al., 2015).

Além de efluentes domésticos, a tecnologia de separação por membranas tem sido cada vez mais estudada no tratamento de águas residuais provenientes da indústria de polpa celulósica e papel (Mamińska, 2017). Dentre os tipos mais estudados destacam-se os processos de nanofiltração e osmose inversa (Gönder et al., 2012). A eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) por meio de processos com membranas varia, em geral, entre 50% e 90%, dependendo do tipo e configuração da membrana e das características do efluente tratado (Lin et al., 2012). Em estudo conduzido por Saha e Chandan (2017), foi alcançada uma eficiência de 98% na remoção de DQO utilizando um sistema de cinco membranas em sequencial de ultrafiltração, aplicado ao tratamento de efluente da indústria papeleira. No entanto, o estudo não considerou aspectos relacionados ao reuso da água tratada, tampouco o acúmulo de elementos metálicos ao longo do processo. Na Tabela 3 é demonstrada a comparação de cinco estudos que utilizaram membranas para pós-tratamento de efluentes secundários e de concentrados de indústria de papel e celulose.

Tabela 3 - Comparação entre cinco estudos que utilizam membranas em indústrias de celulose e papel.

	<b>Títulos</b>	<b>Objetivos</b>	<b>Tipos de processo</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referências e localidades</b>
1	Comparação das opções de tratamento para a remoção de matéria orgânica dissolvida recalcitrante do efluente da fábrica de papel	Os efluentes secundários de fábrica de papel tratado foram submetidos à resina de troca iônica (RIT), carvão ativado granular (CAG) e nanofiltração (NF) separadamente.	NF	Para os tratamentos RTI, CAG e NF, a remoção global de carbono orgânico dissolvido foi de 72%, 76% e 91%, respectivamente.	Ciputra et al., Australia. 2010
2	Filtragem de membranas e tratamento de ozônio de efluentes tratados biologicamente da indústria de celulose e papel	Avaliar a MF e a UF como pré-tratamento da NF e usar a OI para tratar o concentrado da NF de efluentes secundários de uma fábrica de celulose e papel.	MF, UF, NF, OI	O pré-tratamento de UF ou MF não melhoraram o fluxo e nem diminuíram a incrustação da membrana de NF em filtrações de escala de laboratório curtas. O tratamento com ozônio dos concentrados de NF diminuiu a turbidez, a cor, os compostos absorventes de UV e a DQO e aumentou a biodegradabilidade (DBO) em duas a quatro vezes dos mesmos.	Manttari et al., Finlândia. 2007
3	Filtragem de membrana combinada e tratamento enzimático para recuperação de hemiceluloses de massa molecular elevada de água de processo de polimerização quimiotermomecânica (CTMP)	O efluente de uma indústria de celulose e papel foi submetido a MF e depois a UF. A fração de hemicelulose concentrada foi tratada com a enzima lacase. Um segundo passo de ultrafiltração foi realizado para separar hemiceluloses reticuladas com alta massa molecular daqueles com baixa massa molecular.	MF e UF	Em ambos os processos de membrana, um fluxo médio alto e uma baixa tendência de incrustação foram observadas. As hemiceluloses reticuladas enzimaticamente foram recuperadas no terceiro estágio usando ultrafiltração. Os resultados demonstram que uma fração de hemicelulose de alta qualidade pode ser produzida.	Krawczyk et al. Suécia. 2013

Títulos	Objetivos	Tipos de processo	Resultados	Referências e localidades
4 Aplicação de microfiltração e ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose	Avaliou e comparou a aplicação de membranas filtrantes de MF e UF como alternativas de pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.	MF e UF	As membranas de MF e UF melhoraram a qualidade do efluente, sendo que as médias de rejeição foram de 84% de cor verdadeira empregando-se a UF e 75% com a MF. Para DQO houve rejeição de 84,3% para a UF e 80% para a MF. Houve 99% de turbidez para os dois tratamentos estudados; a UF removeu 82,5% da lignina e a MF 76,5%, presente no efluente, para a ABS254 houve redução de 73,6% para a UF e 56,4% para a MF.	Neves, Brasil. 2014
5 Pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose empregando membranas de microfiltração e ultrafiltração combinadas com o processo foto-fenton	Avaliou e comparou a aplicação de membranas filtrantes de MF e UF como alternativas de pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose conjugado ao processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton.	MF e UF	Com os resultados obtidos verificou-se que a UF apresentou melhor eficiência na remoção de cor e DQO, a remoção de turbidez foi semelhante, alcançando mais de 99% de eficiência. Tanto a MF quanto a UF proporcionaram resultados muito promissores para a remoção dos parâmetros avaliados. O processo foto-Fenton se mostrou como ótima alternativa ao tratamento complementar dos permeados da MF e UF, alcançando remoção de turbidez, DQO e cor verdadeira entre 83 e 99% para MF e UF.	Sakurai et al., Brasil. 2016

Em todos os estudos apresentados na Tabela 3, observaram-se resultados satisfatórios quanto à aplicação de membranas, tanto no pós-tratamento de efluentes secundários quanto no tratamento dos concentrados. No entanto, essa tecnologia ainda apresenta limitações operacionais, sendo a principal delas a redução do fluxo de permeado ao longo do tempo, decorrente da incrustação (*fouling*) das membranas. Essa limitação compromete significativamente a eficiência do processo, resultando em aumento nos custos de operação e manutenção, além de reduzir a vida útil das membranas. Tal limitação é particularmente crítica em unidades da indústria de polpa celulósica, onde a elevada concentração de íons cálcio nos efluentes favorece a obstrução dos poros das membranas, diminuindo o ciclo de filtração (Sun et al., 2015; Kong et al., 2016; Mamińska, 2017). Além do entupimento dos poros, outro desafio associado à aplicação dessa tecnologia é a gestão adequada dos concentrados gerados durante o processo de separação. As alternativas para destinação desses resíduos são diversas e incluem: lançamento em corpos hídricos ou em redes coletoras, com ou sem tratamento prévio; processos de clarificação; reuso; fertirrigação; utilização na alimentação animal; evaporação; incineração; e até mesmo a recuperação de produtos químicos como soda cáustica, ácido clorídrico ou ácido sulfúrico, especialmente a partir de concentrados oriundos de processos de dessalinização (Moura et al., 2008; Silva, 2009; Faria et al., 2016).

## **2.5 Qualidade de água de irrigação para destinação dos concentrados gerados a filtração por membranas**

A alta demanda de água na agricultura irrigada, aliada ao problema de escassez hídrica mundial, têm impulsionado a realização de estudos voltados ao reuso de águas residuárias tratadas em culturas agrícolas (Cordeiro, 2001, Liu et al., 2007; Torres, 2012; Cavalcante et al., 2015; Souza et al., 2017). Contudo, o uso dessa água requer uma avaliação criteriosa de sua qualidade, considerando-se os impactos potenciais sobre as propriedades físico-químicas do solo, a eficiência do manejo da irrigação e o desempenho das culturas agrícolas (Ayers & Westcot, 1973; Mantovani et al., 2006; Silva et al., 2011; Oliveira et al., 2013).

A qualidade da água de irrigação é, em geral, determinada com base na concentração total de sais dissolvidos (quantificado pela condutividade elétrica e pelos sólidos dissolvidos totais) e pela sua composição iônica da solução (Bernardo, 1987; Ayers e Westcot, 1999; Cordeiro, 2001). A presença excessiva de determinados cátions e ânions na água de irrigação pode comprometer a qualidade do solo, tanto por efeito direto sobre a sua estrutura físico-

químicas, e quanto por causar efeitos fitotóxicos nas culturas, variando conforme a tolerância das espécies aos sais dissolvidos (Ayers & Westcot, 1991).

Dentre os sais predominantes na água de irrigação geralmente incluem compostos de sódio, cálcio e magnésio, comumente encontrados na forma de cloretos, sulfatos e bicarbonatos. Outros íons, como potássio, ferro, manganês e carbonato, também podem estar presentes, embora em concentrações normalmente mais reduzidas (Silva et al., 2011; Souza et al., 2017). A presença desses sais no solo pode alterar suas propriedades físicas, como estrutura, permeabilidade e aeração, impactando o desenvolvimento das plantas. Segundo Silva et al. (2011), os principais problemas relacionados ao uso de águas residuárias na irrigação incluem a toxicidade específica de íons, a salinidade (salinização do solo), a sodicidade (alcalinização) e a redução da taxa (velocidade) de infiltração da água no solo.

Os problemas relacionados à toxicidade ocorrem quando determinados íons presentes no solo ou na água, como cloreto, sódio e boro, são absorvidos pelas plantas e acumulam-se em seus tecidos em concentrações suficientemente elevadas para causar danos fisiológicos às culturas, resultando, conseqüentemente, em perdas na produtividade agrícola (Silva et al., 2011).

A salinização dos solos, por sua vez, refere-se ao acúmulo de sais solúveis, cuja principal implicação é a redução do potencial osmótico do solo. Isso ocorre porque os sais diminuem a energia livre da água no sistema, dificultando sua absorção pelas plantas e, portanto, a disponibilidade hídrica efetiva (Bernardo et al., 2006). Além disso, esses sais podem concentrar na região do sistema radicular (raiz), afetando diretamente o desenvolvimento das plantas (Silva et al., 2011).

A avaliação da qualidade da água para fins de irrigação pode ser classificada conforme o sistema de classificação proposto pelo Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos (Richards, 1954), posteriormente adotado pela EMBRAPA (Cordeiro, 2001) e pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA (WHO, 2006). Essa classificação é representada em um diagrama que combina a razão de adsorção de sódio (RAS) ou *sodium adsorption ratio* (SAR) com a condutividade elétrica (CE), a qual expressa a concentração total de sais dissolvidos. A água é categorizada em dois parâmetros: risco de salinidade, identificado pela letra "C", e risco de sodificação (alcalinização), identificado pela letra "S". Ambos os riscos são subdivididos em quatro níveis: baixo (1), moderado (2), alto (3) e muito alto (4) (Richards, 1954; Cordeiro, 2001; WHO, 2006);

Com base nos riscos associados à salinidade, as águas utilizadas para irrigação são classificadas em quatro categorias, conforme os valores de CE.

- C1: Água de baixa salinidade,  $< 250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  de CE, águas geralmente adequadas para a irrigação da maioria das culturas e tipos de solos, com risco mínimo de ocasionar problemas relacionados à salinidade;
- C2: Água de salinidade média, CE entre 250 e  $750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , podem ser utilizadas na irrigação, desde que se adote um manejo adequado de lixiviação. Nessas condições, é possível cultivar espécies com tolerância moderada aos sais, geralmente sem necessidade de medidas corretivas adicionais de controle da salinidade;
- C3: Água com alta salinidade, com CE de 700 a  $2.250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , não recomendadas para solos com drenagem deficiente. Mesmo em solos bem drenados, seu uso exige práticas específicas de manejo para controle da salinidade e é restrito a culturas com alta tolerância a sais;
- C4: Água com salinidade muito alta, com mais de  $2.250 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  de CE, águas inadequadas para irrigação rotineira. Seu uso deve ser restrito a situações excepcionais, como solos com alta permeabilidade e cultivo de espécies com elevada tolerância à salinidade.

No que se refere ao risco de sodificação ou alcalinização, relacionado à atividade dos íons de sódio em comparação com as concentrações de cátions bivalentes no solo, como cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), a água de irrigação pode ser classificada em quatro categorias, de acordo com os valores de RAS e condutividade elétrica (Allison, 1966; FAO, 1992).

- S1 - Água com baixo teor de sódio: adequada para irrigação em praticamente todos os tipos de solo, com mínima possibilidade de causar problemas relacionados à sodificação;
- S2 - Água com teor médio de sódio: seu uso deve ser limitado a solos de textura leve, como arenosos, ou solos orgânicos de boa permeabilidade. Em solos argilosos, de textura fina, com menor permeabilidade, há maior risco de impactos negativos;
- S3 - Água com alto teor de sódio: pode promover o acúmulo de sódio trocável em níveis prejudiciais à estrutura do solo, exigindo adoção de técnicas específicas de manejo, como aplicação de corretivos, melhoramento da drenagem e adição de matéria orgânica;

- S4 - Água com teor muito alto de sódio: geralmente não recomendada para irrigação, a menos que sejam adotadas medidas corretivas, como o uso de gesso agrícola, ou que a salinidade da água seja suficientemente baixa para compensar o efeito do sódio.

O limite de “S” para cada nível do risco de sodificação (alcalinização) não é definido, pois depende de acordo com o valor de “C”, representados na Figura 7.

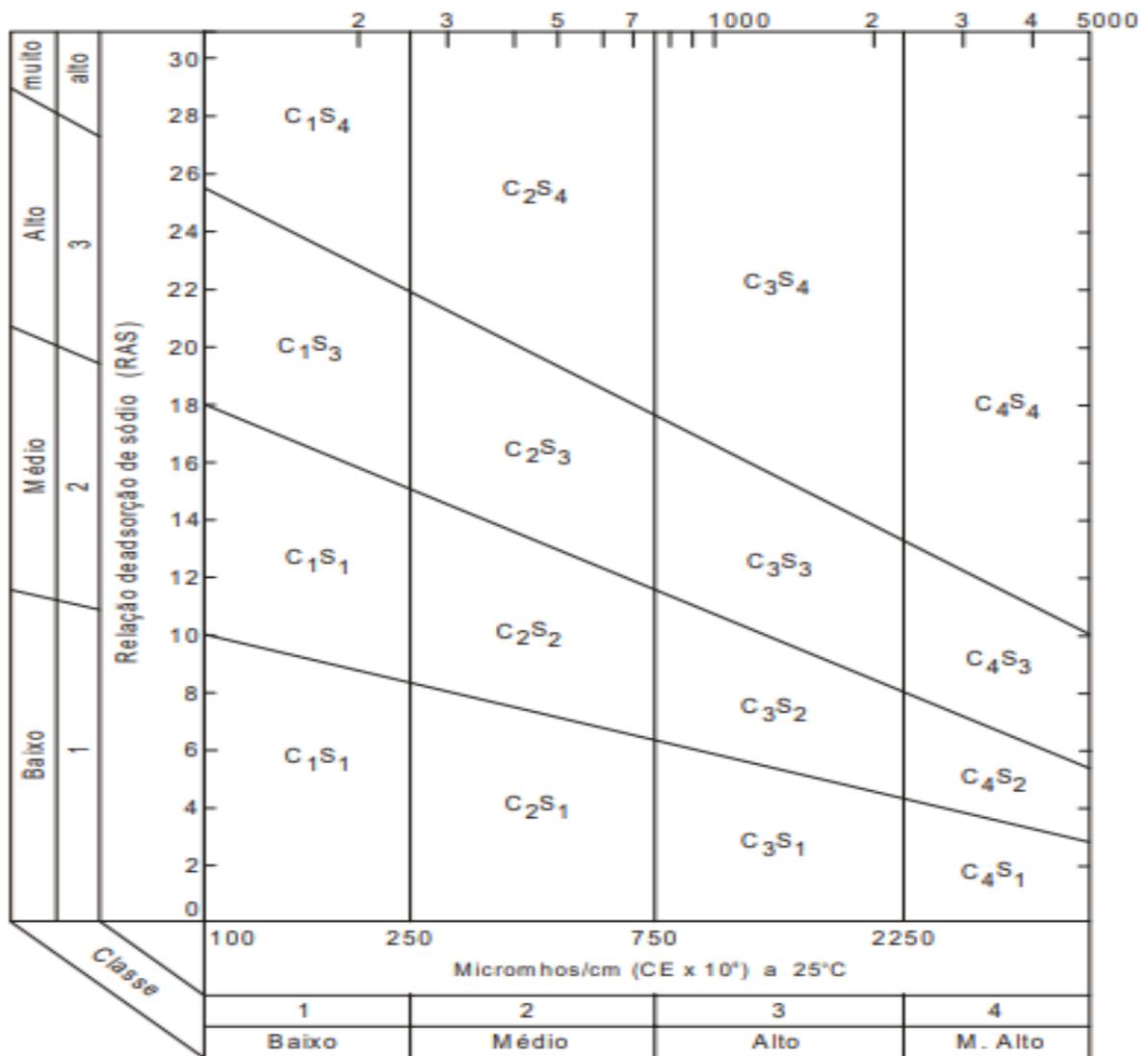


Figura 7. Diagrama para classificação de águas para irrigação. Fonte: Richards, 1954; Cordeiro, 2001.

A deficiência na taxa de infiltração torna-se evidente quando a água de irrigação não consegue penetrar na superfície do solo com velocidade suficiente para repor a água consumida

pelos cultivos entre dois eventos de irrigação. Essa capacidade de infiltração está positivamente correlacionada com a salinidade da água e tende a ser reduzida tanto pela diminuição da concentração salina quanto pelo aumento da razão de adsorção de sódio (RAS) ou *sodium adsorption ratio* (SAR) (Bernardo et al., 2006; Mantovani et al., 2006; Hacifazlıoğlu et al., 2018). Embora as consequências da redução da infiltração sejam semelhantes às provocadas pela salinidade, ambas comprometem o suprimento hídrico das plantas, suas causas diferem: enquanto o problema de infiltração reduz a quantidade de água que penetra até a zona radicular, a salinidade reduz a disponibilidade de água que já se encontra armazenada nessa região (Silva et al., 2011). O método de cálculo do RAS é dado na equação 07 (Severino et al., 2014):

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \quad (07)$$

A razão de adsorção de potássio (RAP) ou *potassium adsorption ratio* (PAR) é um parâmetro sem dimensão, semelhante à RAS, que mostra o efeito do potássio em vez do sódio e é calculado com a fórmula dada na equação 08. Embora não haja acordo de valor PAR seguro, a água com um PAR máximo de 5 parece adequada para uso em irrigação (Hacifazlıoğlu et al., 2018).

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \quad (08)$$

Os valores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , para essas equações devem ser em mmolc/L (Smith et al., 2015). Quando se tem a concentração desses, geralmente em mg/L, então precisa realizar a transformação de mg/L para mmolc/L a partir da seguinte equação 09.

$$\frac{\text{mmolc}}{\text{L}} = \frac{\text{concentração} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{(\text{massa atômica} \div \text{valência} \div 1000) \left(\frac{\text{mg}}{\text{mmolc}}\right)} \quad (09)$$

Os microelementos, como ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), cobre (Cu) e zinco (Zn), embora presentes em baixas concentrações, são essenciais para o crescimento das

plantas. Contudo, quando presentes em níveis elevadas, esses elementos podem inibir o desenvolvimento vegetal, causando efeitos fitotóxicos e acúmulos indesejáveis nos tecidos das plantas. A utilização contínua desses elementos por meio da água de irrigação pode resultar em sua acumulação gradual no solo, o que, com o tempo, pode potencializar riscos toxicológicos às culturas. Além disso, há o risco de absorção e bioacumulação desses elementos pelas plantas, o que pode representar riscos à saúde de animais e seres humanos que se alimentem desses vegetais. Além dos impactos diretos sobre as culturas, tais elementos também podem ser mobilizados para corpos d'água subterrâneos ou superficiais, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos destinados a outros usos (Almeida, 2010). Visando mitigar esses riscos, Pratt (1972) estabeleceu limites máximos recomendáveis para a concentração de microelementos em águas utilizadas para irrigação durante períodos prolongados, sendo elas:

- Alumínio (Al): concentração de 5,00 mg/L, pode tornar improdutivos solos ácidos (pH < 5,5), em solos com pH > 7 o Al precipita e elimina a toxicidade;
- Arsênio (As): concentração de 0,10 mg/L, o nível tóxico varia amplamente nas plantas, desde 12 mg/L para a pastagem até menos de 0,05 mg/L para o arroz;
- Berílio (Be): concentração de 0,10 mg/L, o nível tóxico para as plantas varia amplamente, desde 5 mg/L para a couve até 0,5 mg/L para o feijão;
- Cádmio (Ca): concentração de 0,01 mg/L, tóxico para o feijão, a beterraba e o nabo em concentrações tão baixas como 0,1 mg/L em solução nutritivas. Recomendam-se limites baixos devido a sua acumulação potencial em solos e plantas, perigosos para seres humanos;
- Chumbo (Pb): concentração de 5,00 mg/L, em altas concentrações pode inibir crescimento celular;
- Cobalto (Co): concentração de 0,05 mg/L, tóxico para o tomateiro a 0,1 mg/L em solução nutritiva. Tende a ficar inativo em solos neutros e alcalinos;
- Cobre (Cu): concentração de 0,20 mg/L, entre 0,1 e 1 mg/L é tóxico para certas plantas em solução nutritiva;
- Cromo (Cr): concentração de 0,10 mg/L, geralmente não é reconhecido como essencial. Valores baixos são recomendados por falta de conhecimento sobre sua toxicidade;
- Ferro (Fe): concentração de 5,00 mg/L, não é tóxico em solos com boa aeração, contribui à acidez e à indisponibilidade do fósforo e do molibdênio. A aspersão pode causar depósitos brancos em folhas. Concentrações de Fe superiores a 5,0 mg/L podem causar desequilíbrios nutritivos em determinados cultivos;

- Flúor (F): concentração de 1,00 mg/L, inativo por solos neutros e alcalinos;
- Lítio (Li): concentração de 2,50 mg/L, tolerável por muitos cultivos até 5,0 mg/L; móvel no solo; tóxico para cítricos em concentrações menores que 0,075 mg/L;
- Manganês (Mn): concentração de 0,20 mg/L, tóxico somente em solos ácidos mesmo em baixa concentração;
- Molibdênio (Mo): concentração de 0,01 mg/L, em concentrações normais não é tóxico para as plantas, porém pode ser para o gado alimentado em pastos cultivados em solos com alto conteúdo de matéria orgânica;
- Níquel (Ni): concentração de 0,20 mg/L, entre 0,5 e 1,0 mg/L é tóxico para certas plantas, sua toxicidade é reduzida em meios de  $\text{pH} > 7$ ;
- Selênio (Se): concentração de 0,02 mg/L, tóxico para plantas em concentrações muito baixas;
- Vanádio (V): concentração de 0,10 mg/L, tóxico para muitas plantas a níveis relativamente baixos e
- Zinco (Zn): concentração de 2,00 mg/L, tóxico para muitas plantas a vários níveis de concentração, sua toxicidade é reduzida em  $\text{pH} > 6$  e em solos de textura fina e nos orgânicos.

Os limites máximos estabelecidos para a concentração de elementos na água destinada à irrigação baseiam-se em uma aplicação anual de 10.000 m<sup>3</sup> por hectare. Caso o volume aplicado ultrapasse esse valor, torna-se necessário ajustar proporcionalmente as concentrações aceitáveis. Ressalta-se que os valores apresentados se referem ao uso contínuo da água em uma mesma área ao longo do tempo (Pratt, 1972). Desde que mantidas abaixo dos limites estabelecidos, nenhuma das concentrações recomendadas é considerada fitotóxica. Nessas condições, a água pode ser utilizadas de forma contínua na irrigação de qualquer cultura e tipo de solo, sem causar efeitos negativos imediatos às plantas. No entanto, o simples fato de um elemento ultrapassar o limite recomendado não implica, necessariamente, em toxicidade imediata. A maioria dos elementos presentes tende a ser adsorvida ou retida pelo solo, promovendo uma acumulação gradual ao longo do tempo. Dessa forma, o uso prolongado de águas com concentrações acima dos limites recomendados pode levar, ao longo do tempo, ao acúmulo desses elementos no solo podendo desencadear efeitos tóxicos às plantas cultivadas (Almeida, 2010). Além dos aspectos já mencionados, diversos outros fatores podem

comprometer à qualidade de água para fins de irrigação (Cordeiro et al., 2003; Bernardo et al., 2006; Mantovani et al., 2006; Silva et al., 2011), sendo eles:

- O excessivo crescimento vegetativo, pelo excesso de nitrogênio;
- O retardamento na maturação das culturas e sua tendência ao acamamento (queda ou arqueamento das plantas em virtude da flexão do caule e/ou má ancoragem propiciada pelas raízes), provocados por altas concentrações de nitrogênio na água de irrigação;
- As manchas nas folhas e frutos são provocadas por depósito de sais, devido à aplicação de água contendo altos teores de bicarbonato, gesso ou ferro, por aspersão e irregularidades frequentemente associadas às águas de pH anormal;
- Entupimento de tubulações e aumento da perda de carga devido à presença de ferro e sólidos em suspensão e a precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) causada por valores altos de pH.

A qualidade da água utilizada na irrigação é de extrema importância para a sustentabilidade e produtividade agrícola. Contudo, diante da crise hídrica que vive o mundo atualmente, torna-se necessária a busca por outras fontes, visto que as práticas agrícolas são responsáveis pelo maior consumo de água doce no mundo (Cunha et al., 2012; Verdélio, 2017). Neste contexto, uma possível alternativa promissora é a utilização de concentrados de efluentes tratados para fins de irrigação.

O uso de efluentes domésticos na irrigação agrícola pode contribuir significativamente para a redução, ou mesmo na eliminação, da necessidade de aplicação de fertilizantes comerciais, em função do aporte de nutrientes presentes nesses efluentes (Hespanhol, 2003; Sala & Serra, 2004). Além disso, o reuso de águas residuárias contribui para a redução de lançamento de poluentes em corpos hídricos, promovendo à reciclagem de nutrientes e matéria orgânica. No solo, essa matéria orgânica pode favorecer a melhoria de suas propriedades físicas, como o aumento da capacidade de retenção de água (Hespanhol, 1994; Costa, 2007). Apesar desses benefícios, é importante considerar os riscos associados à aplicação desordenada de sais solúveis por meio de água residuária (Born, 1991). Entre os principais problemas decorrentes de uma prática de reuso mal planejada, destacam-se: o aumento da salinidade e a impermeabilização do solo, que podem comprometer sua estrutura e capacidade produtiva; a contaminação microbiológica (patógenos); a presença de metais pesados; e a possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos (Silva et al., 2011; Torres, 2012).

A composição química dos concentrados gerados no processo de filtração por membranas em indústrias de polpa celulósica varia com a espécie de madeira usada como matéria prima, sendo influenciada, principalmente, pelos estágios de branqueamento submetidos à polpa (Caldeira et al., 2023b). Durante o branqueamento, há aplicação de diversos produtos químicos, dentre eles sódio, cálcio, cloro, peróxido de hidrogênio, magnésio e ferro, os quais acabem presentes nos efluentes gerados e, subseqüentemente, acumulados nos concentrados retidos pelas membranas. Assim, as membranas são uma alternativa com grande potencial de estudo.

Conforme já mencionado, o processo de filtração por membranas representa uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes com resultados de estudos já consolidados e ampla margem para avanços, especialmente no que diz respeito à mitigação de suas limitações. A destinação desses concentrados na irrigação agrícola surge como uma alternativa ambiental e economicamente viável, devido a sua composição química rica em nutrientes. Entretanto, até o momento, não tem relatos na literatura sobre a reutilização de concentrados de membranas de efluentes de fábrica de polpa celulósica, ou mesmo de outros setores industriais, com fins de irrigação, o que reforça a relevância e a originalidade dessa temática para fins de investigações. Os desenvolvimentos de estudos atualmente sobre o tema estão voltados apenas para o reuso de efluentes domésticos.

## **2.6 Fechamento de circuito de água**

Diante do elevado consumo de água pelas indústrias em geral, o fechamento do circuito de água configura-se como uma estratégia para mitigar os impactos decorrentes da escassez global de recursos hídricos. No contexto da fabricação de polpa celulósica, um dos principais desafios associados à reciclagem e ao reuso, é o desenvolvimento de estratégias eficazes para o controle do acúmulo dos elementos não processáveis (ENPs) (Silva, 1997; Manskinena et al., 2010). A presença desses elementos podem comprometer significativamente a eficiência operacional e a qualidade final da polpa celulósica.

Os elementos não processáveis (ENPs), também denominados contaminantes de processo, são substâncias que ingressam nas etapas de produção da polpa celulósica por meio da matéria-prima fibrosa (como cavacos, serragem e aparas de madeira), dos reagentes químicos utilizados, das águas de processo e até mesmo devido à corrosão dos equipamentos industriais. Esses elementos tendem a se acumular ao longo dos ciclos do sistema fabril,

ocasionando interferências operacionais significativas, o que torna indispensável o controle rigoroso de sua entrada no processo (Ellis & Empie, 2003).

É importante destacar que, a atuação dos ENPs podem variar conforme a etapa do processo produtivo, de modo que um mesmo elemento pode ser classificado como contaminante em uma etapa, mas não em outra (Manskinena et al., 2010). Dentre os principais ENPs que comprometem o desempenho das etapas de polpação e/ou do branqueamento, citam-se: potássio, manganês, bário, ferro, alumínio, cobre, níquel, cromo, sódio, enxofre, carbono, hidrogênio, oxigênio e zinco, além de outros compostos químicos presentes no sistema (Biermann, 1996; Heinemann, 2006; Sixta et al., 2006; Moreira, 2006).

A presença excessiva desses contaminantes está associada a uma série de impactos negativos, incluindo o aumento do consumo de insumos químicos no processo de branqueamento, maior demanda energética, elevação dos custos operacionais e comprometimento da qualidade e das propriedades finais da polpa celulósica produzida. Além disso, os ENPs podem provocar obstruções em tubulações, formação de incrustações e depósitos em equipamentos, acúmulo em caldeiras de recuperação e redução da eficiência dos sistemas industriais, além de contribuírem para o desenvolvimento de processos corrosivos (Parthasarathy & Krishnagopalan, 2001; Del Grande, 2004; Emunds, 2010).

Diante disso, torna-se imprescindível o monitoramento contínuo da presença desses contaminantes, principalmente na água de reuso, a fim de evitar sua reincorporação no ciclo produtivo. A Tabela 4 apresenta um resumo das principais fontes e dos problemas operacionais associados aos ENPs no processo de polpação celulósica. Diversas ferramentas tecnológicas têm contribuído para viabilizar e otimizar o fechamento do circuito de água. Entre essas ferramentas, destacam-se os modelos computacionais e simulação de processos, como o software Aspen Plus®, que será comentado mais adiante.

Tabela 4 - Fontes e problemas dos principais ENP's do processo de polpação celulósica.

<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Fonte do Problema</b>	<b>Operacionais</b>
Alumínio	Al	Madeira, cal virgem e água	Formação de incrustações
Cálcio	Ca	Madeira e água	Formação de incrustações
Cloro (íon cloreto)	Cl	Madeira e soda cáustica	Corrosão em equipamentos e depósitos em caldeira

Fósforo	P	Madeira	Redução da concentração da cal útil na cal calcinada
Magnésio	Mg	Madeira, cal virgem, água e sulfato de magnésio	Entupimento de filtros e redução da reatividade da cal
Potássio	K	Madeira	Formação de depósitos em caldeiras
Silício	Si	Madeira, cal virgem e areia	Formação de incrustações e redução da reatividade da cal

---

Fonte: Adaptado de Emunds et al., 2010.

### 2.6.1 Modelagem computacional de simulação de processo

O Aspen Plus® é um *software* utilizado na modelagem, simulação e otimização de processos químicos, permitindo análises detalhadas que contribuem na melhoria do desempenho de sistemas produtivos. Desenvolvido pelo *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), em parceria com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, o programa destaca-se por sua robustez e precisão (Magnusson, 2005; Doherty et al., 2009). Um dos seus principais diferenciais é a extensa base de dados incorporada, que permite realizar ajustes em uma gama de parâmetros operacionais e termodinâmicos, promovendo maior fidelidade nas simulações (Carvalho, 2016).

A modelagem no Aspen Plus® é realizada por meio de fluxogramas que representam, de forma esquemática, os equipamentos do processo real, como bombas, misturadores, filtros, reatores, tanques e válvulas, bem como os fluxos de massa, energia e calor que os interligam. No ambiente do software, os equipamentos são representados por “blocos” e os fluxos são definidos como “correntes e subcorrentes” (Batista, 2014).

O *software* é capaz de simular diferentes configurações de processo e de calcular, com elevado grau de precisão, a quantidade e a composição dos fluxos em cada ponto do sistema. Para isso, é necessário inserir variáveis de entrada específicas, como a composição das correntes de alimentação (*feed*), condições operacionais, natureza dos fluxos de energia e trabalho, propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos, restrições de processo e os modelos termodinâmicos selecionados (Magnusson, 2005; Batista, 2014; Sandler, 2015).

Os cálculos são realizados com base em modelos termodinâmicos predefinidos, utilizando parâmetros binários, executados de forma interativa, que visam minimizar os erros na obtenção dos resultados (Magnusson, 2005). O Aspen Plus busca de forma interativa prever as características não conhecidas do sistema, quando se conhece a composição química e física das correntes, é possível simular e determinar parâmetros operacionais de cada equipamento como pressão de bombeamento, tempo de retenção e temperatura ideal.

Por outro lado, em cenários nos quais a configuração dos equipamentos já está previamente definida (por exemplo, em plantas industriais já existentes), o Aspen Plus® pode ser empregado para prever o comportamento físico-químico do sistema diante de alterações planejadas em condições operacionais. Assim, a construção do fluxograma de simulação requer a definição precisa da posição de cada bloco e corrente, bem como a inserção das características operacionais conhecidas (Batista, 2014).

O Aspen Plus® dispõe de uma ampla base de dados contendo propriedades físico-químicas de diversos componentes puros, sendo capaz de realizar cálculos precisos por meio de rotinas matemáticas específicas, conhecidas como algoritmos de convergência. Essas rotinas solucionam de forma interativa, as equações envolvidas nos balanços de massa e energia dos processos simulados (Magnusson, 2005).

No entanto, apesar da abrangência de sua biblioteca, o software não contempla todos os compostos químicos, especialmente aqueles com origem em biomassa lignocelulósica, os quais frequentemente não fazem parte do escopo inicial do software (Bereche, 2011). Essa limitação, está relacionada ao fato de que o Aspen Plus® ter sido originalmente desenvolvido com foco na simulação de processos voltados às indústrias química e petroquímica, limitando, assim, a representação de substâncias com características menos convencionais, como as da madeira. Nessas situações, torna-se necessário a inserção manual de novos componentes, o que exige a definição de suas propriedades físico-químicas com base em dados experimentais ou na literatura especializada, a fim de viabilizar sua utilização dentro do ambiente de simulação.

### 2.6.2 Critérios e aspectos legais para reuso

No Brasil, tanto normas federais quanto estaduais delimitam padrões de qualidade para emissão de efluentes, além de classificarem os recursos hídricos conforme suas características físicas, químicas e biológicas, em função dos usos a que se destinam. Contudo, ainda não há

uma normatização técnica específica voltada exclusivamente para os sistemas de reuso de água, o que representa um entrave à efetiva adoção dessa prática no país.

A Política Nacional de Recursos Hídricos – PNRH, instituída pela Lei nº 9.433 (Brasil, 1997, tem como um de seus objetivos a necessidade de “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos”, integrando conceitos relacionados ao desenvolvimento sustentável e uso racional dos recursos hídricos.

No âmbito internacional, a Unesco, por meio do Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, destaca a necessidade de uma mudança de paradigma, substituindo o modelo de “tratamento e eliminação” por um modelo baseado na “redução, reutilização, reciclagem e recuperação dos recursos”, em resposta à crescente demanda por água e escassez global desse recurso. Várias comunidades ao redor do mundo estão utilizando o reuso e reciclagem de água devido a limitação da disponibilidade hídrica. Entretanto, no Brasil, as águas residuárias ainda não são aproveitadas como deveriam e tem mais oportunidades a serem aproveitadas (Verdélío, 2017).

O Projeto de Lei nº 5.296, que visa instituir a Política Nacional de Saneamento Básico (PNS), institui diretrizes para os serviços públicos de esgotamento sanitário e ressalva “o incentivo ao reuso da água, à reciclagem dos demais constituintes dos esgotos e à eficiência energética, condicionado ao atendimento dos requisitos de saúde pública e de proteção ambiental” (Brasil, 2005).

Nesse contexto, a Resolução nº 54 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH, 2005), reconhece o reuso a como uma estratégia de racionalização e conservação hídrica, conforme os princípios estabelecidos na Agenda 21. Além disso, estabelece critérios para a prática de reuso não potável em todo território nacional, definindo cinco modalidades principais: urbano, agrícola e florestal, ambiental, industrial e aquícola. A resolução também enfatiza a importância de programas de capacitação, mobilização social informações quanto à sustentabilidade do reuso. O artigo 2º desta Resolução possui as seguintes definições:

I - Água residuária: esgoto, água descartada, efluentes líquidos de edificações, indústrias, agroindústrias e agropecuária, tratados ou não;

II - Reuso de água: utilização de água residuária;

III - Água de reuso: água residuária, que se encontra dentro dos padrões exigidos para sua utilização nas modalidades pretendidas;

A NBR nº 13.696 (ABNT, 1997), que dispõe sobre tanques sépticos, define reuso como a “utilização local do esgoto tratado para diversas finalidades, exceto para consumo humano”. As seguintes modalidades de reuso são citadas pelo artigo 3º da Resolução nº 54 (CNRH, 2005):

I - Reuso para fins urbanos: utilização de água de reuso para fins de irrigação paisagística, lavagem de logradouros públicos e veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, edificações, combate a incêndio, dentro da área urbana;

II - Reuso para fins agrícolas e florestais: aplicação de água de reuso para produção agrícola e cultivo de florestas plantadas (irrigação);

III - reuso para fins ambientais: utilização de água de reuso para implantação de projetos de recuperação do meio ambiente;

IV - Reuso para fins industriais: utilização de água de reuso em processos, atividades e operações industriais; e,

V - Reuso na aquicultura: utilização de água de reuso para a criação de animais ou cultivo de vegetais aquáticos.

Hespanhol (1999) complementa as modalidades de água de reuso com:

1 – Usos urbanos para fins potáveis: os riscos associados ao uso potável em função da presença de organismos patogênicos são altos. Contudo, para as regiões que sofrem com a escassez de água potável, o reuso surge como alternativa para seu abastecimento. Assim, é necessário sistemas de tratamento adequados para o atendimento aos padrões de abastecimento.

2 – Uso para recarga de aquífero: é possível a utilização de efluentes tratados para evitar ou amenizar a retirada inadequada de águas dos lençóis subterrâneos para consumo e comprometer a disponibilidade hídrica.

A reutilização de efluentes domésticos tratados como fonte alternativa de água tem se mostrado uma estratégia promissora, oferecendo múltiplas vantagens como (Cunha, 2008; Cunha et al., 2012):

- (i) Alívio da demanda e preservação da oferta de água para usos múltiplos;
- (ii) A reciclagem de nutrientes, proporcionando economia de insumos, como fertilizantes e ração animal;
- (iii) A ampliação de áreas irrigadas e a recuperação de áreas degradadas ou improdutivas;
- (iv) A redução do lançamento de esgotos em corpos receptores, reduzindo impactos ambientais;
- (v) A promoção, em longo prazo, de uma fonte confiável de abastecimento de água dentro de uma comunidade;
- (vi) O gerenciamento da demanda de água em períodos de seca, no planejamento global dos recursos hídricos;
- (vii) O encorajamento da população para conservar a água e adoção de práticas de reuso.

O Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA), que promove e disponibiliza recursos técnicos para estimular a implementação de práticas conservacionista através do Manual de Conservação e Reuso de Água para a Indústria (FIESP, 2004; Sautchúk, et al., 2005), menciona que as indústrias que buscarem a implantação de um programa de conservação e reuso de água serão beneficiadas nos aspectos:

- Ambiental: contribui para a diminuição do lançamento de efluentes em corpos hídricos ou sistemas públicos de coleta, promovendo a melhoria da qualidade ambiental e a preservação dos recursos naturais.
- Econômico: proporciona aprimoramento do processo produtivo por meio do aumento da eficiência e da redução de custos operacionais, além de potencializar estratégias de marketing ambiental e viabilizar o acesso a incentivos e reduções nas tarifas de uso dos recursos hídricos; e

- Social: contribui para o fortalecimento da responsabilidade socioambiental da empresa, promovendo uma imagem institucional positiva diante dos órgãos reguladores e da sociedade, além de favorecer o engajamento comunitário e o reconhecimento público.

A NBR nº 13.969/97 determina os tipos de reuso a serem utilizados no Brasil, conforme mostra a Tabela 5, separando-os em classes e determinando atendimento a certos parâmetros para efluentes domésticos ou similares. Mesmo com os tipos de reuso mencionados nessa NBR, é verificada a necessidade de complementação, visto que não são incluídas algumas finalidades importantes de reuso (Alves, 2012).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – EPA ou USEPA, 2004) (EPA, 2004) publicou um manual abrangente contendo diretrizes para o desenvolvimento do programa de reuso, baseado em experiências obtidas em diversos estados norte-americanos. Esse manual contempla uma variedade mais ampla de categorias de reuso em comparação àquelas previstas na NBR nº 13.969/97. A utilização desse documento técnico auxilia não apenas na definição e escolha do tipo de reuso mais apropriado, mas também na identificação dos parâmetros de qualidade exigidos e das que tecnologias de tratamento adequadas para o atingimento dos padrões requeridos conforme a finalidade proposta. O manual da USEPA inclui modalidades de reuso em áreas urbanas, agrícolas, industriais, de irrigação, recreativas, paisagística, de construção civil, ambientais, de recarga de aquíferos e para uso potável indireto.

Alves (2012) relata que as legislações brasileiras se baseiam na classificação (que define qualidade) que a água deve ser alcançada, enquanto os Estados Unidos baseiam-se nos tipos de tratamento e o tipo de reuso que será utilizado. A proteção à saúde pública e ao meio ambiente é o alicerce dos critérios técnicos estabelecidos para o reuso de águas e efluentes (Cunha et al., 2012). Os processos de tratamentos necessários para maior aplicabilidade do reuso em diversos usos se dá por padrões mais rígidos de qualidade, sendo necessário tecnologias de tratamentos mais avançados.

Tabela 5 - Classificação e critérios de utilização de água de reuso.

	Classificação			
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Finalidade ou tipo de usos	Lavagem de carros; Contato direto do usuário com água; Aspiração de aerossóis.	Lavagem de pisos e calçadas; Irrigação dos jardins; Manutenção dos lagos e canais para fins paisagísticos, exceto chafarizes.	Descarga de vasos sanitários.	Reuso nos pomares, cereais, forragens, pastagens para gados e outros cultivos através de escoamento superficial por sistema de irrigação pontual.
Parâmetros físicos, químicos e bacteriológicos	Turbidez < 5 UNT; Coliformes Termotolerantes < 200 NMP/100mL SDT < 200 mg/L pH entre 6 e 8; Cloro residual entre 0,5 e 1,5 mg/L.	Turbidez < 5 UNT; Coliformes Termotolerantes < 500 NMP/100mL; Cloro residual > 0,5 mg/L.	Turbidez < 10 UNT; Coliformes Termotolerantes < 500 NMP/100mL.	OD > 2,00 mg/L Coliformes Termotolerantes < 5000 NMP/100mL;
Tecnologia para tratamento	Tratamento aeróbio seguido por filtração convencional e cloração; Substituição da filtração convencional por membrana filtrante.	Tratamento biológico seguido de filtração de areia e desinfecção; Substituição da filtração convencional por membrana filtrante.	Tratamento aeróbio seguido de filtração e desinfecção.	Não tem necessidade de tratamento e as aplicações devem ser interrompidas, pelo menos, 10 dias antes da colheita.

Fonte: ABNT – NBR 13.969/97.

Com base nesse contexto, no ambiente industrial e doméstico existem várias possibilidades de aplicação de reuso e reaproveitamento de água. Sobre o âmbito industrial, o gerenciamento de recursos hídricos deverá abordar as questões relacionadas ao consumo de água e geração de efluentes, visando aprimorar os conceitos, minimização de perdas, uso racional, reuso e reaproveitamento, melhoria e alternativas nos processos de tratamento e qualidade dos efluentes, além dos aspectos legais para o seu lançamento.

Para a indústria de polpa celulósica termomecânica, onde tem-se o alto consumo de água e geração de efluentes, várias são as opções de reuso já que não tem por finalidade o uso da água como alimentício, então sua qualidade para processo não é tão rigorosa. Os resultados obtidos do sucesso dessa alternativa proporcionarão benefícios ambientais com a redução da captação e lançamento de efluentes, além de benefícios com o melhor aproveitamento da água tratada.

## REFERÊNCIAS

- Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J.C., Aptel, P., Remigy, J.C., 2006. New UV-photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents. *Journal of Membrane Science* (286), Issues 1–2, 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.024>
- Allison, L.E., 1966. La salinidad y su relacion con el riego. Centro Regional de Ajuda Técnica, *Adelantos em Agronomia, México*, v. 16.
- Almeida, O.A., 2010 *Qualidade da água para irrigação*. Embrapa. Cruz das Almas – BA.
- Alves, T.A., 2012. *Aplicação de Tecnologia para Reuso de Água na Indústria de Refrigerantes*. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental. Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Ribeirão Preto, São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR nº 13.969, 1997: *Tanques sépticos – Unidade de tratamentos complementar e disposição final dos efluentes líquidos*. Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 60 p.
- Ayers, R.S.; Westcot, D.W., 1973. *Water quality for agriculture*. Rome: FAO, 97p. (FAO. *Irrigation and Drainage Paper*, 29).
- Ayers, R.S.; Westcot, D.W., 1991. *A qualidade da água na agricultura*. Campina Grande: UFPB, 218 p.

- Ayers, R.S.; Westcot, D.W., 1999. A qualidade da água na agricultura. Campina Grande: UFPB, 153 p. (Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 29).
- Azevedo, M.A.B., 2011. Diferentes Processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade. Tese de doutorado do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).
- Baker, R.W., 2000. Tecnologia e aplicações de membrana, segunda edição. Hoboken: John Wiley and Sons.
- Baker, R.W., 2004. Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons.
- Bakkari, M.E., Bindiganavile, V., Goncalves, J., Boluk, Y., 2019. Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications. Carbohydrate Polymers (203), 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.036>
- Banti, D.C., Tsangas, M., Samaras, P. Zorpas, A., 2020. LCA of a membrane bioreactor compared to activated sludge system for municipal wastewater treatment, Membranes, 10, 421. <https://doi.org/10.3390/membranes10120421>
- Batista, L. de A., 2014. Conservação de água no processo de produção de polpa celulósica branqueada. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa-MG.
- Bereche, R.P. - Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas - SP, 2011.
- Bernardo, S., 1987. Manual de irrigação. 4. ed. Viçosa: UFV, Imprensa Universitária, 488 p.
- Bernardo, S; Soares, A. A.; 2006. Mantovani, E. C. Manual de irrigação. 8. ed. Viçosa: UFV, 625 p.
- Biermann, C.J., 1996. Handbook de polpação e fabricação de papel. 2ª ed., Academic Press, New York.
- Birniwa, A.H., Abubakar, A.S., Mahmud, H.N.M.E., Kutty, S.R.M., Jagaba, A.H., Abdullahi, S.S, Zango, Z.U., 2022. Application of agricultural wastes for cationic dyes removal from wastewater. In: Textile Wastewater Treatment: Sustainable Bio-Nano Materials and Macromolecules, 1, Springer Nature Singapore, Singapore, pp. 239–274. DOI: 10.1007/978-981-19-2832-1\_9
- Birniwa, A.H., Habibu, S., Abdullahi, S.S., Mohammad, R.E.A., Hussaini, A., Magaji, H., Al-dhawi, B.N.S., Noor, A., Jagaba, A. H., 2024. Membrane technologies for heavy metals

- removal from water and wastewater: A mini review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 9, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100538>
- Bon, D. C., Okada, D. Y., Coneglian, C. M. R., 2022. Benefits of biological additive inoculation in the treatment of effluent from the paper recycling industry. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103269. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103269>
- Born, R. H., 1991. Aspectos conceituais, ambientais e de saúde pública do aproveitamento (reuso) de águas residuárias no solo como instrumento de administração da qualidade ambiental. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, 170p.
- Brasil, POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (PNRH), Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997.
- Brasil, POLÍTICA NACIONAL DE SANEAMENTO BÁSICO (PNS), Projeto de Lei nº 5.296/05, de 05 de janeiro de 2007. Institui as diretrizes para os serviços públicos de saneamento básico e a Política Nacional de Saneamento Básico.
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Colodette, J.L., Rodrigues, F.A., Da Mata, R.A., Menezes, K.S., Vieira, J.C., Zanuncio, A.J.V., 2021. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of the Total Environment*, 63, 142996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142996>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Rodrigues, F.de A., Colodette, J., Zanuncio, A. J.V., 2023a. Aspen Plus simulation for effluent reuse in thermomechanical pulp mills. *Water Science & Technology* Vol 88 (3). <https://doi.org/10.2166/wst.2023.242>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Zanuncio, A.J.V.A., Filho, J.R.R.C., 2023b. Fertirrigation with nanofiltration retentate from thermomechanical pulp mill effluents. *Industrial Crops and Products*, 199, 116713. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116713>
- Carvalho, A.M.M.L., Ferreira, C.R., Junior, M.F., Colodette, J. L., Gomide, J.L., 2005. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 – Qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. *Scientia Florestalis* nº 70, 161-170.
- Carvalho, D.P., 2016. Cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO<sub>2</sub> e traços de água. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP.

- Castro, H.F.de., 2009. Processos Químicos Industriais II, Apostila 4 - POLPA CELULÓSICA E CELULOSE. Universidade de São Paulo - USP. Escola de Engenharia de Lorena – EEF. São Paulo.
- Cavalcante, K.L.; Deon, M.D.I., da Silva, H.K.P., 2015. Avaliação dos efluentes das estações de tratamento de esgoto doméstico de Petrolina-PE para reuso na agricultura irrigada. I SIMFRUIT - Simpósio de Fruticultura do Vale de São Francisco.
- Cheremisinoff, N.P., 1999. Groundwater Remediation and Treatment Technologies. Noyes Publications, 1st Edition, Wesrwood, NJ, EUA.
- Cheryan, M., 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomics Publishing Co. Inc. 2nd Edition. <https://doi.org/10.1201/9781482278743>
- Ciputra, S., Antony, A., Phillips, R., Richardson, D., Leslie, G., 2010. Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. *Chemosphere*, (81), Issue 1, 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.060>
- Colodette, J.L., Gomes, F.J.B., 2015. Branqueamento de Polpa Celulósica, da produção da polpa marrom ao produto acabado. Tecnologia de celulose e papel. Viçosa-MG: UFV.
- CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (CNRH). Resolução nº 54/05, 28 de novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília DF.
- Cordeiro, G.G., 2001. Qualidade de Água para Fins de Irrigação (Conceitos básicos e práticos). Embrapa ISSN 1516-1633. Petrolina, PE.
- Cordeiro, E. de A.; Vieira, G.H.S.; Mantovani, E.C., 2003. Principais causas de obstrução de gotejadores e possíveis soluções. Viçosa – MG: Associação dos Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais/UFV, DEA. 41 p. (Engenharia Agrícola. Boletim Técnico: 6).
- Costa, M. M.; Oliveira, M. J. de; Santos, C. A.; Filho, C. L., 2003. Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. 1st Colloquium International on Eucalyptus Kraft Pulp, UFV, 4-5.
- Costa, R.H.P.G., 2007. Água: um bem público de valor econômico. In: Telles, D. D. & Costa, R. H. P. G. (Coord.) Reuso da água, conceitos, teorias e práticas. São Paulo: Editora Blucher, p. 151-178.
- Cunha, I.N., Cortez, T.B., Silva, S.M. da C.; Cunha, A.H.N., 2012 Aspectos Regulatórios Para Reuso de Água no Brasil. III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Goiânia-GO.

- Cunha, V.D., 2008. Estudo para proposta de critérios de qualidade da água para reuso urbano. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP.
- Del Grande, M.H., 2004. Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso da Bahia Pulp. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica.
- Diez, M. C.; Rubilar, O.; Cea, M.; Navia, R.; De Martino, A.; Capasso, R., 2007. Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. *Chemosphere*, v. 68 (9), p. 1798 – 1805. 2007.
- Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D., 2009. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass and Bioenergy*, v.33, 1158-1167. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.004>
- Ellis, M.J.; Empie, J., 2003. Towards kraft mill closure: influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability, *Appita Journal*. 56, 466–470. ID: 101852143
- Emunds, R. L., 2010. Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
- Faria, P.G.S. de, Nagalli, A.; Freire, F.B., Riella, M.C., 2016. Reaproveitamento do concentrado gerado por sistema de tratamento de água por osmose reversa em uma clínica de hemodiálise. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v.21 n.2.
- Farrugia, B., 2023. Membranas de filtração, tecnologia eficiente em aplicações diversas. *Revista Meio Filtrante*. Publicado em: Data:04/09/2013. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/6489-noticias>. Visto em: 15/04/2023.
- Federação Das Indústrias do Estado de São Paulo, 2004. FIESP/CIESP. Conservação e Reuso de Água – Manual de orientações para o setor empresarial. São Paulo: FIESP/CIESP, v. 1.
- Food and Agricultural Organization (FAO), 1992. Guidelines for Interpretation of Water Quality for Irrigation. Table 9.
- Garcia-Ivars, J., Martella, L., Massella, M., Carbonell-Alcaina, C., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., 2017. Nanofiltration as tertiary treatment method for removing trace pharmaceutically active compounds in wastewater from wastewater treatment plants. *Water Research*, (125) 360-373 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.070>
- Gonçalves, J.J. de B., Lopes, L.C., 2011. Impacto da presença do ácido hexenurônico nas fibras de celulose durante o branqueamento das polpas Kraft de eucalipto. Trabalho de Conclusão de Curso apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP.

- Gönder, Z.B., Arayici, S., Barlas, H., 2012. Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater Using Ultrafiltration Process: Optimization of the Fouling and Rejections. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. *Ind Eng Chem Res*, 51(17), 6184 – 6195. DOI: 10.1021/ie2024504
- Grötzner, M. de B., Schroeder, L.H., Braga, D.M., Martinelli, S.H.S., Pikka, O., Xavier, C.R., 2013. Tratamento físico-químico para efluente de CTMP. The 46th ABTCP International Pulp and Paper Congress, October 8-10. Sao Paulo, Brasil.
- Hacıfazlıoğlu, M.C., Tomasini, H.R., Kabay, N., Bertin, L., Pek, T.Ö., Kitiş, M., Yiğit, N., Yüksel, M., 2018. Effect of pressure on desalination of MBR effluents with high salinity by using NF and RO processes for reuse in irrigation. *Journal of Water Process Engineering*, (25) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.001>
- Hamaguchi, M., 2007. Análise do circuito de água em processo de fabricação de papel imprensa integrada com produção e pastas termomecânicas. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP
- Heinemann, S., 2006. Chemical pulp, in: H. Holik (Ed.), *Handbook of Paper and Board*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 21–22.
- Hespanhol, I., 1994. Health and technical aspects of the use of wastewater in agriculture and aquaculture. In: Rodrigues, F. (Ed.). *Socioeconomic and environmental issues in water projects – selected readings*. The Economic Developing Institute of the World Bank. WHO.
- Hespanhol, I., 1999. Água e Saneamento Básico. In: REBOUÇAS, Aldo da C.; BRAGA, Benedito; TUNDISI, José Galizia. *Águas Doces do Brasil – Capital Ecológica, Uso e Conservação*. 1. ed. São Paulo: Escritura Editora.
- Hespanhol, I., 2003. Potencial de reuso de água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos. In: Mancuso, P. S. S.; Santos, H. F. (Ed.) *Reuso de água*. Barueri: Editora Manole, p. 37-97.
- Hespanhol, I., Mierzwa, J.C., Rodrigues, L.Di.B., Silva, M.C.C. da., 2007. *Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria*. Centro Internacional de Referência em Reuso de Água – CIRRA/IRCWR. Rio de Janeiro: FIRJAN/SEBRAE-RJ, 29p.
- Jijingi, H.E., Yazdi, S.K., Abakar, Y.A., Etim, E., 2024. Evaluation of membrane bioreactor (MBR) technology for industrial wastewater treatment and its application in developing countries: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100886. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100886>

- Khansorthong, S.; Hunsom, M., 2009. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. *Chemical Engineering Journal*. v.151, p. 228–234.
- Klock, U., Andrade, A.S.de, Hernandez, J.A., 2013. Manual didático Polpa e Polpa celulósica. 3ª Edição. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba-PR.
- Kong, L., Hasanbeigi, A., Price, L., 2016. Assessment of emerging energy-efficiency technologies for the pulp and paper industry: a technical review. *Journal of Cleaner Production*, (122) 5-28. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.116>
- Krawczyk, H., Oinonen, P., Jönsson, A.S., 2013. Combined membrane filtration and enzymatic treatment for recovery of high molecular mass hemicelluloses from chemithermomechanical pulp process water. *Chemical Engineering Journal*, (225) 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.089>
- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C., Chomsurin, C., 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v.142, p. 250-257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.011>
- Krzeminski, P., Iglesias-Obelleiro, A., Madebo, G., Garrido, J.M., Van der Graaf, J.H.J.M., Van Lier, J.B., 2012. Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment. *Journal of Membrane Science*, 423–424, 348–361. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032>
- Kumar, D., Sharma, C., 2020. Reduction of chlorophenols and sludge management from paper industry wastewater using electrocoagulation process, *Separation Science Technology* 55 (15) 2844–2854. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1646761>
- Ladisch, M. R., 2001. *Bioseparations Engineering: Principles, Practice, and Economics*, John Wiley & Sons.
- Liao, J., He, S., Mo, L., Guo, S., Luan, P., Zhang, X., Li, J., 2021. Mass-production of high-yield and high-strength thermomechanical pulp fibers from plant residues enabled by ozone pretreatment. *Journal of Cleaner Production* 296, 126575. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126575>
- Lin, H., Gao, W., Meng, F., Liao, B.Q., Leung, K.T., Zhao, L., Chen, J., Hong, H., 2012. Bioreactores de membrana para tratamento de águas residuais industriais: uma revisão

- crítica. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 42, 677–740.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100109>
- Liu, W., Qin, Y., Vital, L., 2007. Land Evaluation in Danling county, Sichuan province, China. 26th Course Professional Master. Geometric and Natural Resources Evaluation. 7th Nov 2005–23rd Jun 2006. IAO, Florence, Italy.
- Liu, Y., Liu, M., Li, H., Li, B., Zhang, C., 2016. Characteristics of high yield pulp fibers by xylanase treatment. *Cellulose* 23 (5), 3281e3289. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1032-9>.
- Magnusson, H., 2005. Process simulation in Aspen Plus of an integrated ethanol and CHP plant. Master thesis in Energy Engineering. Department of Applied Physics and Electronics. Umea University, Sweden. 44p.
- Mamińska, R.T., 2017. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 78, 764-772. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.021>
- Mancuso, P.C.S., Santos, H. F., 2003. Reuso de Água. NISAM – USP, Barueri-SP.
- Mantovani, E.C., Bernardo, S., Palartti, L.F., 2006. Irrigação: princípios e métodos. Viçosa: UFV, 328 p.
- Manttari, M., Kuosa, M., Kallas, J., Nystrom, M., 2007. Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. Volume 309, Issues 1–2, 112-119 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.019>
- Manskinena, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., 2010. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 954–961.
- Mata, R.A.da., 2016. Efeitos do Lixiviado de Cinzas de Precipitações Eletrostáticos de Caldeiras de Recuperação no Tratamento Biológico de Efluentes de Indústrias de Polpa Celulósica KRAFT. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa/MG.
- Metcalf & Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. Singapura: McGraw-Hill.
- Mininni, G., Laera, G., Bertanza, G., Canato, M., Sbrilli, A., 2015. Mass and energy balances of sludge processing in reference and upgraded wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (10), pp. 7203–7215. DOI: [10.1007/s11356-014-4013-2](https://doi.org/10.1007/s11356-014-4013-2)

- Monte, H.M. do, Albuquerque, A., 2010. Reutilização de Águas Residuais. Série Guias Técnicos 14. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – ISEL. Entidade reguladora dos serviços de água e resíduos.
- Moreira, A.S., 2006. Sistemas laboratoriais para estudos de incrustação de sulfato de bário em reservatórios de petróleo. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Macaé - RJ.
- Moura, J.P., Monteiro, G.S., Silva, J.N., Pinto, F.A., França, K.P., 2008. Aplicação do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino. Laboratório de Dessalinização. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG-LABDES.
- Muhammed, H.A., Yahaya, A., Abdullahi, S.S., Jagaba, A.H., Birniwa, A.H., 2023. Mitigating water contamination by controlling anthropogenic activities of organochlorine pesticides (OCPs) for surface water quality assurance, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100474. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100474>
- Mulder, M., 1991. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, p.363.
- Navarro, R. M. S.; Navarro, F. M. S.; Tambourgi, E. B., 2007. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. *Revista Ciências & Tecnologia*.
- Navia, R.; Inostroza, X.; Diez, M. C.; Lorber, K. E., 2006. Irrigation model of bleached Kraft mill wastewater through volcanic soil as a pollutant's attenuation process. *Chemosphere*. v. 63, p. 1242 – 1251. 2006.
- Neves, L.C., 2014. Aplicação de Microfiltração e Ultrafiltração como pós-tratamento de efluente de lodo ativado de uma indústria de papel e celulose. Programa de pós-graduação em Ciências Florestais (Mestrado). UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro Oeste
- Neowater, 2024. Tipos de filtração por membrana para tratamento de água e como funcionam. Publicada em 18/07/2022. Disponível em: <http://www.neowater.com.br/post/filtracao-membrana>. Visto em: 05/11/2024.
- Nóbrega, R., 1998. Introdução aos processos de separação por Membranas. *Membranas: Uma Tecnologia Alternativa para o Tratamento de Efluentes*. FEEMA.
- Oliveira, H.F.E. de, Colombo, A., Faria, L.C., Beskow, S., Prado, G., 2013. SIA: Modelo para a irrigação por aspersão - calibração e validação. *Revista Brasileira de Engenharia*

Agrícola e Ambiental (Online), 17, 253–260. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662013000300002>

- Parthasarathy, G., Krishnagopalan, 2001. Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill. *Advances in Environmental Research*. vol. 5, Issue 1, pp 61-79. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00043-5)
- Parthasarathy, P.V.R., Colodette, J.L., 2003. Influence of Final Bleaching Stage on ECF Brightness Development, Refineability and Pulp Properties. *Icep*.
- Pavanatti, S., 2010. *Separação por Membranas*. Universidade de Mogi das Cruze. São Paulo. Disponível em: [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view). Visto em: 05/11/2024.
- Pohn, J.D.R., Grabner, M., Zauner, P., Radl, S., 2016. Separation of cellulose fibres from pulp suspension by froth flotation fractionation. *Separation and Purification Technology*, 169, 2016, 304-313. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.004>
- Pratt, P.E., 1972. Quality criteria for trace elements in irrigation waters. California: California Agricultural Experiment Station, 46p.
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkalisols. *Agriculture Handbook Washington: United States Salinity Laboratory*, 160 p.
- Saha, S., Chandan, D., 2017. Spinning basket membrane ultrafiltration of paper industry waste effluent: Experimental and theoretical aspects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 5, Issue 5, 4583-4593. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.003>
- Sakurai, K.S.I., Neves, L.C., Souza, J.B. de, Vidal, C.M. de S., Souza, K.V., 2016. Pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose empregando membranas de microfiltração e ultrafiltração combinadas com o processo foto-fenton. *Scientia Forestalis*. Piracicaba, v. 44, n. 112, 937-945.
- Sala, L.; Serra, M., 2004. Towards sustainability in water recycling. *Water Science and Technology*, Oxford v. 50, n. 2, 1- 8. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0074>
- Sant'Anna Jr., G.L., 2010. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Interciência, 418 p.
- Sandler, S.I., 2015. *Using Aspen Plus® in Thermodynamics Instruction, A Step-by-Step Guide*. Department of Chemical and Biomolecular Engineering. University of Delaware. Newark, DE.

- Sautchúk, C.A., 2005. Manual de orientações para o setor industrial FIESP/CIESP, Volume I. Conservação e Reuso de Água. Desenvolvido pelo Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA) e Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica (FCTH). p.53-56.
- Schneider, R.P., Tsutiya, M.T., 2001. Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. 1ª ed, ABES, São Paulo.
- SENAI CETCEP, 2011. Centro de Tecnologia em Celulose e Papel. Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel. Branqueamento de Celulose, Telemaco Borba, Paraná.
- Severino, L.S., Lima, R.L.S., Castillo, N., Lucena, A.M.A., Auld, D.L., Udeigwe, T.K., 2014. Calcium and magnesium do not alleviate the toxic effect of sodium on the emergence and initial growth of castor, cotton, and safflower. *Industrial Crops and Products*, 57, 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.015>
- Silva, C.M., 1977. Fechamento de circuitos na indústria de celulose e papel. *Jornal: O Papel*.
- Silva, C.M., Morais, I.L.H., Ortiz, I.A.S., 2023. Separação por membranas o tratamento de água e efluente domésticos e industriais. 1. Ed. Curitiba. Appris Editora. ISBN 978-65-250-4814-7.
- Silva, E.B. da, Carvalho, W.de O., 2021. Conscientização sobre a Reciclagem do Papel, *Rev. Pleiade* 14, 97–105. <https://doi.org/10.32915/pleiade.v14i31.691>
- Silva, Í.N., Fontes, L.O., Tavella, L.B., Oliveira, J.B. de, Oliveira, A.C. de, 2011. Qualidade de água na irrigação. *ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido*, v.07, n.03, 01-15.
- Silva, M.C.C. da, 2009. Clarificação do concentrado gerado no tratamento de água por ultrafiltração: estudo de caso na represa do Guarapiranga. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Singh, S. K., Sharma, C., Maiti, A., 2022. Forward osmosis to treat effluent of pulp and paper industry using urea draw-solute: Energy consumption, water flux, and solute flux. *Separation and Purification Technology* 278 119617. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119617>
- Sixta, H., Potthast, A., Krottschek, A.W., 2006. Chemical pulping processes, in: H. Sixta (Ed.), *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 109–510.
- Smith, C.J., Oster, J.D., Sposito, G., 2015. Potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *Agricultural Water Management*, 157, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.09.003>

- Sonune, A.; Ghate, R., 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, v.16., 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.113>
- Sousa, A.F.S. de, 2008. Diretrizes para implantação de sistemas de reuso de água em condomínios residenciais baseados no método APPCC – Análise de perigo e pontos críticos de controle, estudo de caso residencial Valville I. Dissertação de Mestrado. Engenharia Hidráulica – Saneamento Ambiental. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-SP.
- Souza, F.R. de, Maia, C.E., Braga, A.Q.C., Dumas, P.J., Machado, U.L.R., 2017. Razão de Adsorção de Potássio em Águas da Região da Chapada do Apodi. IV INOVAGRI International Meeting.
- Sudarshan, K., Maruthaiya, K., Kotteeswaran, P.A., 2017. Murugan, Reuse the pulp and paper industry wastewater by using fashionable technology, *Applied Water Science*, 7 (6) 3317–3322. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0477-1>
- Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., Wei, J., 2015. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination* (355), 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.018>
- Sundman, G.I.J., 1988. Molybdenum and tungsten – catalyzed reactions of acid hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds and enzymatically liberated kraft lignin. Tese (Doutorado). College Environmental Science and Engineering. University of New York. Syracuse.
- Tang, K., Xie, J.W., Pan, Y.W., Zou, X., Sun, F., Yu, Y., Xu, R., Jiang, W., Chen, C., 2022. The optimization and regulation of energy consumption for MBR process: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5) 108406. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108406>
- Thompson, G., Forster, C., 2003. Bulking in activated sludge plants treating paper mill wastewaters. *Water Research*, 37, 2636–2644. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00076-9)
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F., 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Biosource Technology*, v.77, 275–286. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2)
- Tian, C., Zheng, L., Miao, Q., Cao, C., Ni, Y., 2014. Improving the reactivity of kraftbased dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments. *Cellulose* 21 (5), 3647e3654. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0332-1>.

- Torres, D. de L.F.F., 2012. Avaliação da toxicidade de efluente sanitário tratado e condicionado para aplicação na agricultura, utilizando *Allium cepa*, *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*, como organismos-teste. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Unicamp. Campinas.
- Uddin, M., Islam, M. K., Dev, S., 2024. Investigation of the performance of the combined moving bed bioreactor-membrane bioreactor (MBBR-MBR) for textile wastewater treatment. *Heliyon*, 10, e31358. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31358>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA or USEPA), 2004. Recommended Limits for Constituents in Reclaimed Water for Irrigation. Tables 2-7.
- Ustun, G.E., Solmaz, S.K.A., Çiner, F., Baskaya, H.S., 2011. Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation-flocculation-desinfection for irrigation reuse. *Desalination*, v.277, 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.032>
- Van Geluwe, S., Braeken, L., Van der Bruggen, B., 2011. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review. *Water Research*, 45 (12), 3551-3570. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.016>
- Verdêlio, A., 2017. Brasil carece de legislação para reuso de água, diz coordenador da ANA. Reportagem da Agência Brasil, Publicado em 22/03/2017 - 06:12. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-03/brasil-carece-de-legislacao-para-reuso-de-agua-diz-coordenador-da-ana>. Visto em: 05/11/2024.
- Von Sperling, M., 2014. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG.
- Wang, H., Park, M., Liang, H., Wu, S., Lopez, I.J., Ji, W., Li, G., Snyder, S.A., 2017. Reducing ultrafiltration membrane fouling during potable water reuse using pre-ozonation. *Water Research*, (125) 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.030>
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2006. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. *Wastewater Use in Agriculture*. Geneva, 218 p.
- Yan, X., Bilad, M.R., Gerards, R., Vriens, L., Piasecka, A., Vankelecom, I.F.J., 2012. Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater. *Journal of Membrane Science*, (394–395), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.014>

- Yang, Q., Chen, Y., Yu, S., Hou, Q., Wu, M., Jiang, T., Wang, K., Liu, W., 2022. Changes of lignin structure of poplar wood chips in autohydrolysis pretreatment and bleachability of chemi-thermomechanical pulp. *Industrial Crops & Products* (176) 114420. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114420>
- Yang, Y.Y., Guo, W.S., Ngo, H.H., Zhang, X., Liang, S., Deng, L., Cheng, D., Zhang, H., 2024. Biofloculants in anaerobic membrane bioreactors: a review on membrane fouling mitigation strategies, *Chemical Engineering Journal*, (486) 150260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150260>
- Zheng, Z., Si, Q., Wang, P., Sun, W., Liu, M., Xuan, Y., Zhou, X., 2025. The effect of aeration rate on membrane fouling and the efficiency of sewage treatment in an MBR reactor within an integrated sewage treatment system. *Journal of Water Process Engineering* (69) 106773. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106773>

## **CAPÍTULO 1**

### **SIMULAÇÃO COM ASPEN PLUS PARA REUTILIZAÇÃO DE EFLUENTES EM FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECHANICA / ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS**

## ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS

Publicado: Water Science & Technology

DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2023.242>

Daiane Cristina Diniz Caldeira<sup>a,b</sup>, Cláudio Mudadu Silva<sup>b</sup>, Fábio de Ávila Rodrigues<sup>c</sup>, Antonio José Vinha Zanuncio<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 36,570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. e-mail: daianediniz71@gmail.com

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. e-mail: mudado@ufv.br

<sup>c</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, 36,570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. e-mail: farrodrigues1@gmail.com

<sup>d</sup> Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, 38500-000, Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil. e-mail: ajvzanuncio@gmail.com

### **Corresponding author:**

Avenida Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário, Viçosa – Minas Gerais, Brasil-  
CEP: 36570-000.

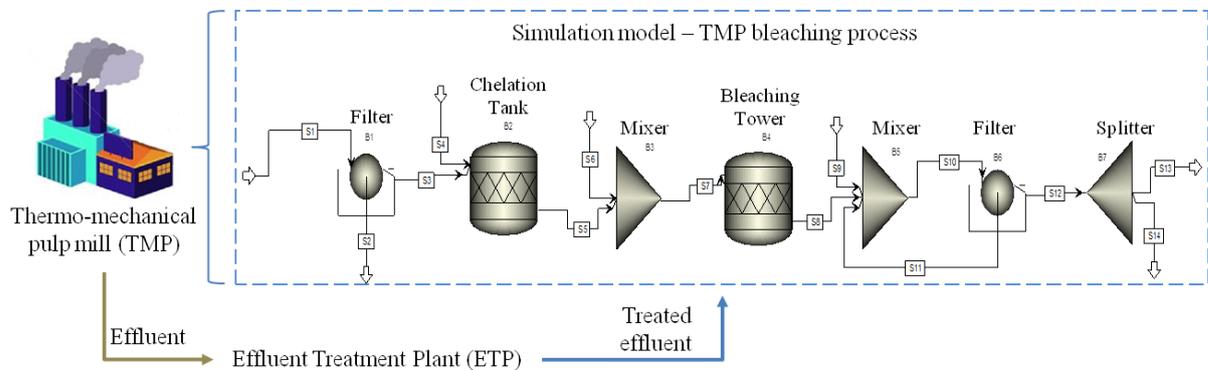
Departamento de Engenharia Florestal- Laboratório de Celulose e Papel.

Tel.: +55 31 3612-4221 / +55 31 97182-8595

Email address: daianediniz71@gmail.com

## ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS

### Graphical abstract



### Highlights

- The recycling of treated effluent in a TMP mill resulted in an accumulation of NPE
- A simulation model of a TMP bleaching process was adapted in Aspen Plus
- Aspen Plus predicted the accumulation of NPE after recycling the treated effluent
- Pulp quality and chemicals consumption were not affected by recycling of the treated effluent
- Obtained minimum water consumption and effluent generation

## ASPEN PLUS SIMULATION FOR EFFLUENT REUSE IN THERMO-MECHANICAL PULP MILLS

### Abstract

The objective of this study was to evaluate the closing the water circuit and reusing the treated effluent in the production of TMP, using simulations performed with the Aspen Plus®. The treated effluent was reused to replace 50, 75 and 100% of the well water. An adaptation of the Aspen Plus® program simulating the TMP production process and a dynamic simulation test to verify the accumulation of non-process elements (NPE) in industrial process at different proportions of reuse were evaluated. The quality of the final product was assessed in laboratory bleaching tests for pulp brightness and brightness reversion. The concentrations of the NPE were 0.00097, 0.00122 and 0.00145 kmol/h for  $Mn^{2+}$ , 0.012929, 0.018368 and 0.023595 kmol/h for  $Fe^{3+}$  and 0.000542, 0.000722 and 0.000948 kmol/h for  $Cu^{2+}$ , with the recycling of the treated effluent of 50, 75 and 100%, respectively. The brightness and brightness reversion of the pulp were similar with the different proportions of effluent reuse and with the use of fresh industrial water, with values ranging from 83.37 to 83.97% ISO and 5.43 to 6.38 ISO units, respectively. The use of treated effluent did not affect the pulp quality, which could diminish the water use in a pulp mill.

**Keywords:** chemical reactions of bleaching; computer simulation; non-process elements (NPE); water circuit closure; water reuse

## 1. INTRODUCTION

Forest plantations guarantee wood of low price and high quality for the pulp industry in Brazil. This industry causes environmental impacts, such as high water use and the generation of effluents (Meyer and Edwards, 2014; Chatterjee et al., 2018). The bleaching plant is the largest generator of effluents, with a high content of organic matter that cannot be discharged without treatment in order to reduce environmental problems (Rencken and van Aartsen, 2008; Toczyłowska-Mamińska, 2017).

Water scarcity motivates the search for novel technologies and processes to reduce water use and/or increase water reuse. Nevertheless, closing the water circuit in an industrial plant can reduce the quality of the product, and may cause deposits and corrosion in pipes and equipment (Amaral et al., 2014; Souza et al., 2018). In pulp and paper mills, these problems are usually related to the accumulation of elements and chemical compounds from the wood and water used (Manskinen et al., 2011). The industry seeks to remove harmful compounds and elements from the effluent and thus enable more efficient water reuse in the industrial processes (Mandeep et al., 2019).

The thermo-mechanical pulping (TMP) process consists of steam impregnation of wood logs or chips prior to their desfibration to produce high-yield pulp (Sundholm, 1999; Colodette and Gomes, 2015; Costa and del Menezzi, 2017; Caldeira et al., 2021). The average water use in the TMP process varies from 10 to 30 m<sup>3</sup>/adt of pulp produced (Navia et al., 2006; Diez et al., 2007). The recycling of treated effluent from this sector reduces the consumption of pure water with environmental and economic gains (Caldeira et al., 2021). Conventional effluent treatment processes followed by tertiary effluent treatment make it possible to recycle the treated effluent (Caldeira et al., 2023).

The development, improvement and operational control of industrial processes require measures for recycling water without reducing the product quality or damaging the equipment and pipes. These measures include the use of industrial process simulation software (Doherty et al., 2009) to reduce the risks and costs of tests in real industrial applications. Modeling and simulation are tools for analyzing and predicting the behavior of processes prior to industrial implementation, providing reliable results for decision making (Silva et al., 2017; Gong et al., 2019).

Simulation models of industrial processes, based on the analysis of primary data, perform mass balances (Meng et al., 2015; Dogbe et al., 2018; Saidi and Kadkhodayan, 2020,

Salisu et al. 2023), indicating the accumulation of compounds and chemical elements in the water circuits and identifying the feasibility of water reuse. The Aspen Plus® computer program, developed by the AspenTech® Company (Canada), is often used to simulate processes in the petrochemical industry (Kaushal and Tyagi, 2017; Puig-Gamero et al., 2018; Vaquerizo and Cocero, 2018, HajiHashemi et al. 2023), and has been adapted for other industrial sectors. The simulations predict the thermodynamic and thermophysical properties of currents for energy analysis and validation of mass and energy balances (Bravo et al., 2018; Dogbe et al., 2018). This simulator database is extensive, with pure substances and a variety of methods for estimating the properties of mixtures, accurately reproducing industrial processes (Dahlquist, 2008; Huber et al., 2014; Dattatray and Shilapuram, 2019).

Studies to enable the reuse of treated effluent in thermomechanical pulp industries are being carried out (Caldeira et al. 2021 and 2023), however there is no published article that addresses the adaptation of the Aspen Plus simulator for the production process of this industrial branch. This work presents a case study to verify the technical feasibility of closing the water circuit by reusing the treated effluent in the production of a TMP mill, based on an adaptation of the Aspen Plus® program. Evaluates the quality of the product after recycling percentages of effluent treated in the manufacturing process. It obtains the concentrations of the unprocessable elements in the loop after a steady state of the recycle ratios and evaluates their effect on the consumption of chemicals in the production and in the effluent treatment plant.

## **2. MATERIAL AND METHODS**

The case study was performed using data and process stages from a Brazilian thermo-mechanical pulp (TMP) mill. Treated effluent reuse by replacing 50, 75 and 100% of the industrial water in the pulp bleaching plant was evaluated by computer modeling through the adaptation of the Aspen Plus® program. This program simulated the bleaching process and determined the maximum metal content in the effluent recirculation scenarios, comparing them with a reference scenario without any recirculation (the current process). Laboratory tests were carried out to evaluate the product quality by analyzing the brightness and brightness reversion of the bleached TMP.

The quality parameters of the water from the artesian well currently in use were determined and compared with those of the treated effluent. The well water quality was

analyzed according to the procedures described in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2023).

## 2.1 Effluent Characterization and Treatment

The effluent was first treated with a system of sieves, followed by primary treatment by flotation and secondary treatment by anaerobic up-flow reactor and sludge blanket (UASB), an aerobic activated sludge process (AS) and a tertiary treatment employing nanofiltration membranes (NF). Soluble chemical oxygen demand (sCOD), biochemical oxygen demand ( $BOD_5$ ), total dissolved solids (TDS), color, pH, turbidity and electrical conductivity (EC) of the NF effluent (permeate) were characterized according to the SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2023), the metals (Mn, Mg, Fe, Ca, Na, K, Cu) were analyzed according to the T266 om-02 method of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI (TAPPI, 2006) and chloride was evaluated according to the 4500-Cl Chlorine method (SMEWW 4500-Cl, 2000). The data obtained was entered into the Aspen Plus® program for the pulp mill process simulation.

## 2.2 Bleaching Process

The chemical load and bleaching conditions of the industrial processes were provided by the company and varied with the final pulp brightness target of 75% ISO. The bleaching process (Figure 1) consisted of a hydrogen peroxide stage at 28% pulp consistency with a reaction time of 2 h and a temperature of 80 °C. Sodium hydroxide (NaOH), sodium silicate ( $Na_2SiO_3$ ) and EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) were also applied to the reactor.

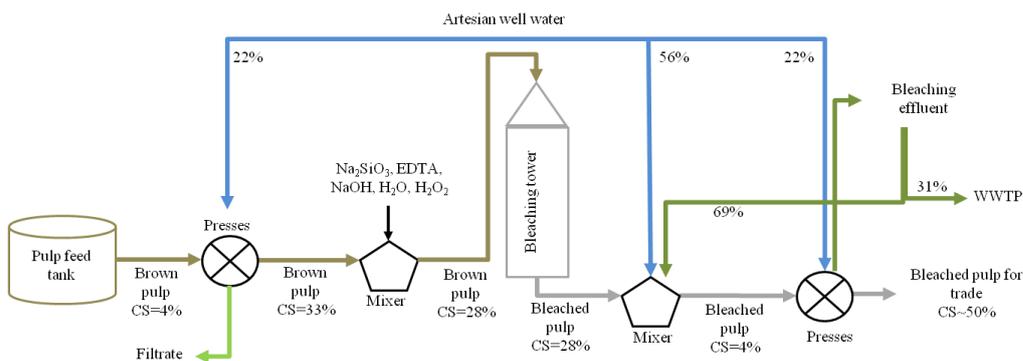


Figure 1- Flowchart of the bleaching plant.

The simultaneous reactions in the bleaching process with a peroxide stage were:

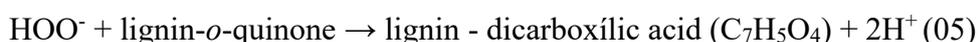
Reaction 1- Chelation: EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) reacts with the transition metals (Fe, Cu and Mn). The EDTA neutralizes and selectively removing them the transition metals, leaving only the desirable metals in the pulp, mainly magnesium. This inhibits the decomposition of the hydrogen peroxide, due to its greater affinity for higher cation loads (Colodette et al., 1990). It was calculated using reaction equations 01, 02 and 03.



Reaction 2- Perhydroxyl anion formation: In an alkaline medium (NaOH), hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) forms the perhydroxyl anion HOO<sup>-</sup>, which is a strong oxidizer (Gierer and Imsgard, 1980), and this was estimated using reaction equation 04.

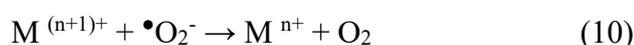
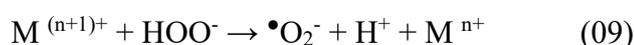
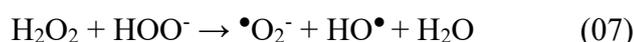


Reaction 3- Pulp bleaching: The perhydroxyl anion reacts with the chromophore groups of lignin and extractives by breaking their aromatic rings and bleaching the pulp. The representativeness and the light absorption coefficient of the lignin are both high. However, the extractives has low representativeness and medium light absorption coefficient (Colodette et al., 1989b; Vanýsek, 2001). The reaction of perhydroxyl with lignin was the only one considered, because the impact of the extractives on pulp color is minimum, due to their low representativeness and medium light absorption coefficient. Lignin is the result of the polymerization of three alcohols: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> and C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) (Colodette and Gomes, 2015) and has five types of chromophore groups linked to it. Chromophores groups are the brown color generators in the pulp. Among these types of chromophores, orthoquinone (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) is the most representative in eucalyptus pulp for the TMP process, thus being considered in the reaction, as described in equation 05 (Gierer and Imsgard, 1980).

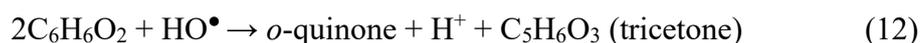


Reaction 4- Cellulose and hemicellulose: The percentage of carbohydrates (cellulose and hemicellulose) in wood is high. They are almost completely white and with low light absorption coefficients, and thus do not suffer a bleaching reaction (Wooley and Putsche, 1996; Rajendran et al., 2014).

Reaction 5- Hydrogen peroxide decomposition: The transition metals (M) capture and decompose the hydrogen peroxide, preventing the formation of perhydroxyl anions for the pulp bleaching, and this was calculated using equations 06 through 10 (Ali et al., 1986; Colodette et al., 1989a).



Reaction 6- Darkening of the pulp: The free phenols in the lignin are colorless (leukochromophores). They react with the electrolytic oxidants generated in the decomposition reaction of the pulp, forming the chromophore groups, a process known as “pulp darkening” (Ali et al., 1986). The free phenols syringol, catechol and guaiacol are among the most important for eucalyptus lignin TMP. Catechol is the most representative, with the molecular formula  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ . The electrolytic oxidizers  $\bullet\text{O}_2^-$  and  $\text{HO}\bullet$  result from the decomposition reaction equations 11 and 12 (Colodette and Gomes, 2015).



Reaction 7- Peroxysilicate formation: The additives (usually sodium silicate-  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), optionally added to the bleaching process, react with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), forming peroxysilicate ( $\text{SiH}_3\text{O}_5$ ). This compound, considered a better bleaching agent than hydrogen peroxide, reacts with the chromophore groups by bleaching the pulp and it is described by the reaction equations 13 and 14 (Colodette et al., 1989a, 1989b).



Reaction 8- Metal sequestration by additives: The additives sequester the transition metals, avoiding the decomposition reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , besides reacting with hydrogen peroxide to form an oxidizer stronger than the perhydroxyl anion. The sodium silicate additive is chelating and selective to metals with a higher cationic charge for the exchange with sodium, as in reaction equation 15 (Colodette et al., 1989a, 1989b).



### 2.3 Computational Simulation

The Aspen Plus® computer program (version 2018) was adapted for the industrial process of pulp production. The chemical components, absent in the Aspen Plus database, were designed and added. The effect on the concentration and stabilization of Fe, Cu and Mn in the effluent sent to the effluent treatment plant (ETP) were evaluated for reuse of 50, 75 and 100% of the effluent treated in the manufacturing process. The increase in the  $\text{H}_2\text{O}_2$  application and/or in the chelating agents needed to reach the required brightness were evaluated for each scenario studied.

The computational simulation used the data flow, temperature and pressure per stage of equipment and the chemical composition and possible reactions with the pulp. The characteristics of the flow chart components and the SOLIDS thermodynamic model used were defined (Table 1).

Table 1- Simulation flowchart of the treated effluent recycling process

Equipment	Pressure	Temperature	Time	Equilibrium phases	Thermodynamic model
Filters	1 atm	25 °C *	**	Liquid-Solid	SOLIDS
Chelation Tank	1 atm	25 °C *	**	Liquid	SOLIDS
Divider	1 atm	25 °C *	**	Liquid-Solid	SOLIDS
Mixers	1 atm	25 °C *	**	Liquid	SOLIDS

Bleaching Tower    1 atm            80 °C            2 h            Liquid            SOLIDS

\*Temperature near ambient. \*\*Time of passage through these stages was insignificant.

The process flow diagram (PFD) (Figure 2) consisted of two filters (Rotary Filter – B1 and B6), two dynamic mixers (Mixer Triangle – B3 and B5), a splitter (FSplit Triangle – B7), a bleaching reactor (RStoic ICON1 – B4) and another reactor for chelation (RStoic ICON1 – B2). The PFD input and output streams were identified with the input of well water and/or the percentages of treated effluent, and pulp consistency (CS) of 3.3% (containing the chromophore groups and free phenols) and the transition metals ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) are in the S1 stream (Table 2).

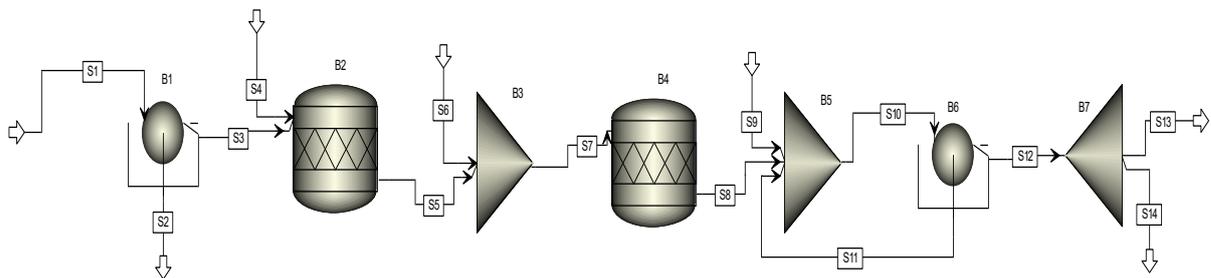


Figure 2 - PFD of the bleaching plant studied to simulate the recycling proportions of the effluent treated in the pulp bleaching TMP.

Table 2- Characterization of the process flow diagram stream (St.) in terms of temperature (T), pressure (P) and composition

St.	T	P	Composition
S1	25 °C	1 atm	Pulp CS 3.3%, artesian well water and/or treated effluent
S2	25 °C	1 atm	Water coming out of the pulp
S3	25 °C	1 atm	Pulp CS 33%
S4	25 °C	1 atm	EDTA
S5	25 °C	1 atm	Chelated pulp
S6	25 °C	1 atm	NaOH, $\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
S7	25 °C	1 atm	Chelated pulp CS 28%, NaOH, $\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
S8	80 °C	1 atm	Bleached pulp CS 28%
S9	25 °C	1 atm	Artesian well water and/or treated effluent

S10	25 °C	1 atm	Bleached pulp CS 4%
S11	25 °C	1 atm	Bleaching effluent
S12	25 °C	1 atm	Bleached pulp
S13	25 °C	1 atm	Bleached pulp CS 50%
S14	25 °C	1 atm	Effluent to the ETP

---

Simulation of process conditions in a real thermomechanical pulp mill.

Block B1 represents a dewatering filter to increase the consistency of the pulp from 3% to 33%. The S2 stream, leaving B1, represents the water removed from the pulp by the filter, containing metals, chromophore groups and free phenols. The S3 stream, also leaving B1, consists of the pulp flow to the entrance of the chelation process. Stream S4 represents the EDTA input for the chelation reactions, and Block B2 is the chelation reactor, where the transition metals react (reaction equations 01 to 03) with the EDTA. Stream S5 consists of the flow of the chelated pulp to a mixer, and S6 is the inlet of the chemicals NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> for the pulp bleaching process. Block B3 is a pulp mixer for the bleaching chemicals, where the pulp consistency decreases to 28%. The S7 stream is the pulp flow to the bleaching reactor (Block B4), where the bleaching (reaction equations 04 and 05) and darkening (reaction equations 11 and 12) of the pulp and decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reaction equations 06 to 10) and additives (reaction equations 13 to 15) occur. 100% conversion was considered in all reactions in stoichiometric reactors B2 and B4, to simulate a maximum state of concentration of transition metals with the recycling of treated effluents.

Stream S8 consists of the pulp flow entering the second mixer (Block B5), and Stream S9 is the artesian well water or the treated effluent (either one alone or the two mixed in different proportions) to dilute the pulp in order to reach a consistency of 4%, thus allowing industrial-scale pumping. Stream S10 represents the pulp flow leaving Mixer B5 and going to the entrance of the second dewatering filter, represented as Block B6. Two streams leave Block B6, Stream S11 representing the water removed from the pulp dewatering filter and identified as bleaching effluent, which returns to the pulp dilution, and Stream S12, which represents the bleached pulp. The filter represented by Block B6 does not have two outlets and, therefore, a splitter (Block B7) was included to separate the pulp, represented by Stream S13, with a 50% consistency, and the effluent, represented by Stream S14, which is sent to the effluent treatment plant (ETP).

## 2.4 Laboratory Tests

Handmade paper pulp sheets with the desired brightness (75% ISO) were prepared to simulate the bleaching process on a laboratory scale in all evaluated scenarios (reuse of treated effluent to replace 50, 75 and 100% of the well water), according to the TAPPI T452 om-92 method (TAPPI, 2008). Brightness stability was obtained by the difference between the brightness before and after the heat treatment in an oven.

## 2.5 Statistical Analysis

The brightness and brightness reversion test results were submitted to analysis of variance and the averages were compared using the Tukey test at 5% significance with the SISVAR software, a free program developed and launched in 1996 by the Federal University of Lavras (UFLA, Lavras, Minas Gerais state) in Brazil.

# 3. RESULTS AND DISCUSSION

## 3.1 Characterization of the Treated Effluent and the Artesian Well Water

The values of the parameters evaluated, except turbidity, were higher in the nanofiltration (NF) permeate than in the artesian well water (Table 3). The physical and chemical characteristics of the NF permeate were similar to the water quality standards for thermo-mechanical mill processes, with a maximum allowable value of 5 NTU for turbidity, 5 CU for color, 0.1 mg/L for iron, 0.05 mg/L for manganese, 200 mg/L for TDS and 5 mg/L for BOD<sub>5</sub> (Turner, 1994). The concentration values of the TDS (2313 mg/L) and iron (0.582 mg/L) in the NF permeate were higher than the water quality standards for thermo-mechanical mill processes. Therefore, the treated effluent can replace artesian well water in the bleaching process to minimize water use.

Table 3- Physical-chemical and biological parameters of the NF permeate and artesian well water (WW) in a TMP pulp mill

Parameters	Units	NF Permeate	WW
------------	-------	-------------	----

Total Dissolved Solids (TDS)	mg.L <sup>-1</sup>	2313	98.0
Soluble Chemical Oxygen Demand (sCOD)	mg.L <sup>-1</sup>	48	ND
Biochemical Oxygen Demand (BOD <sub>5</sub> )	mg.L <sup>-1</sup>	5	ND
Electrical Conductivity (EC)	mS.cm <sup>-1</sup>	4.1	0.117
Color	CU	2.3	ND
Turbidity	NTU	0.2	0.3
pH	-	8.8	6.8
Fe <sup>3+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0.582	<0.050
Cu <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0.025	<0.005
Mn <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0.034	0.011

ND - not-detected

The TDS and EC values of the NF permeate of 2313 mg/L and 4.1 mS/cm, respectively, were considerably higher than those of the artesian well water, 98 mg/L and 0.117 mS/cm, respectively (Table 3). The concentrations of metal ions (manganese, iron and copper) in the NF permeate were high due to the use of NaOH for pH adjustment during H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bleaching (Moradi et al., 2020; Sarihan et al., 2019). The EC value of 4.1 mS/cm in the treated effluent is similar to that reported for pulp mills, varying from 2.8 to 6.0 mS/cm (da Mata et al., 2019).

The CODs and BOD<sub>5</sub> of the NF permeate were 48 mg/L and 5 mg/L (Table 3), respectively, and they were not detected in the artesian well water. The organic matter (CODs and BOD<sub>5</sub>) content in the NF permeate can be considered relatively low compared with effluents treated by conventional processes in pulp mills, where the typical COD values ranged from 300 to 620 mg/L (da Mata et al., 2019; Sakurai et al., 2016); that is, this lower value found in the present study is due to the fact that the effluent underwent conventional treatment followed by a tertiary treatment using filtration membranes.

The highest color value of the NF permeate was 2.3 CU, and this was not detected in the artesian well water (Table 3). The low color value for the NF permeate is probably due to chromophore compounds not retained by the NF (Kamali and Khodaparast, 2015; Hermosilla et al., 2015). The color value of the water in the process should not be high, as humic and fulvic matter affect bleaching, requiring a greater quantity of reagents, with increasing costs

(Colodette and Gomes, 2015). The use of effluent from the treatment plant increased the consumption of reagents in the pulp bleaching process in the chemical pulping of softwood due to high color values (Souza et al., 2018).

The turbidity values in the NF permeate and artesian well water were 0.2 and 0.3, respectively, and their pH values were 8.8 and 6.8, respectively (Table 3). The turbidity value of the NF permeate is low compared to standards for thermo-mechanical mill processes, with a maximum turbidity lower than 5 NTU (Turner, 1994). The TMP bleaching performed in an alkaline medium (pH close to 11.0) explains the pH increase in the NF permeate. This higher pH can be an advantage favoring the use of this effluent, reducing the addition of the NaOH necessary for the P-stage (peroxide stage) in the bleaching process (Sevastyanova et al., 2012; Sezgi et al., 2016).

The concentrations of Fe, Cu and Mn in the NF permeate and in the artesian well water were 0.582 mg/L, 0.025 mg/L and 0.034 mg/L and 0.050 mg/L, 0.005 mg/L and 0.011 mg/L, respectively (Table 3). The higher Fe, Cu and Mn concentrations increase deposits in the pulp mill equipment, reducing its lifespan and increasing maintenance costs (Huber et al., 2014). In addition, the metals decompose hydrogen peroxide, increasing its consumption and decreasing the brightness of the bleached pulp (Bajpai, 2018). However, the concentration of  $Mn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  and the color value are considered low in the NF permeate and should not affect the pulp quality (Turner, 1994). These two negative side effects are thus insignificant risks compared to the benefits accrued by effluent reuse.

### 3.2 Computational Simulation

The molar flowrate of the transition metals were 0.00097, 0.00122 and 0.00145 kmol/h for  $Mn^{2+}$ , 0.012929, 0.018368 and 0.023595 kmol/h for  $Fe^{3+}$  and 0.000542, 0.000722 and 0.000948 kmol/h for  $Cu^{2+}$ , with the recycling of the treated effluent to replace 50, 75 and 100% of the well water, respectively. The molar flowrate of the water from the artesian well were 0.000475, 0.00205 and 0.000181 kmol/h for  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  and  $Cu^{2+}$ , respectively (Table 4). The high molar flowrate of metals with the increase in the percentage of the treated effluent used was expected, since they were contributed to the system from the wood and chemicals used in the process (Colodette et al., 1990). In addition, their molar flowrate in the effluent is higher than in the well water, increasing progressively with each reuse cycle (Kamali and Khodaparast, 2015) (Table 2).

Table 4- Metal concentration (kmol/h) in the well water (WW) and in the ETP input effluent in the Aspen Plus® computer simulation with different reuse ratios of the treated effluent

Components	WW	Effluent Input to ETP		
		50%	75%	100%
Mn <sup>2+</sup>	0.000475	0.000970	0.001220	0.001450
Fe <sup>3+</sup>	0.002050	0.012929	0.018368	0.023595
Cu <sup>2+</sup>	0.000181	0.000542	0.000722	0.000948

The removal of Mn, Fe and Cu by the NF was 99%, 83% and 87%, respectively (Table 5). However, the residual EDTA in the effluents of the ETP in all reuse proportions may react with the Fe, Cu and Mn, chelating them and minimizing the decomposition of hydrogen peroxide (Colodette et al., 1989b). The presence of transition metals can increase the consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or chelating agents needed for reaching the desired brightness, because they can sequester and decompose H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, preventing the formation of perhydroxyl anions for pulp bleaching (Bajpai, 2018).

Table 5- Metals (mean ± standard error) in the effluents at the output of the activated sludge (AS) and nanofiltration (NF) stages

Parameters	Units	Input AS	Input NF	Efficiency NF (%)
Mn <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	2.80 ± 0,02b	0.03 ± 0,00a	98,9
Fe <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	3.31 ± 0,05b	0.58 ± 0,02a	82,5
Cu <sup>2+</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	0.23 ± 0,01b	0.03 ± 0,00a	87,0

Averages followed by the same letter, per line, do not differ by Tukey's test at 5% probability error.

### 3.3 Bleaching Laboratory Tests

Recycling of the treated effluent at all tested proportions did not affect the pulp brightness, with values ranging from 83.37 to 83.97% ISO (Table 6). Brightness, an important indicator of bleached pulp quality, tends to deteriorate over time with environmental factors, which is called “brightness reversion”, and is mainly related to the pulp’s chemical composition

(Bajpai, 2018). The high levels of lignin-carbohydrate complexes reduce the pulp bleachability and cause brightness reversion (Parthasarathy et al., 2003).

Table 6- Brightness (% ISO) and brightness reversion (BR) (ISO units) (mean  $\pm$  standard error) with replacement of well water by NF permeate

Treatment	Brightness	BR
Current bleaching process	83.37 $\pm$ 0,12a	5.76 $\pm$ 0,18a
50% Demineralized water + 50% Treated effluent	83.97 $\pm$ 0,15a	6.38 $\pm$ 0,20a
25% Demineralized water + 75% Treated effluent	83.50 $\pm$ 0,20a	5.99 $\pm$ 0,42a
100% Treated effluent	83.43 $\pm$ 0,26a	5.43 $\pm$ 0,47a

Averages followed by the same letter, per column, do not differ by Tukey's test at 5% probability error.

Brightness reversion was similar in the four scenarios, ranging from 5.43 to 6.38 ISO units (Table 6). The presence of lignin chromophores is usually a disadvantage, because it reverses the typical brightness of mechanical pulps (Stenius, 2000). This causes yellowing of the TMP bleached with hydrogen peroxide under monochromatic radiation, due to the excess of carbonyl groups in the cellulosic structures (Eiras et al., 2005; Ferraz and Ventorim, 2018; Sikorska et al., 2006).

The increase of the  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  levels in the treated effluent recycling scenarios (Table 4) did not affect the brightness reversion (Table 6), showing that the dosage of the bleaching reagents was sufficient to neutralize these metals, as found by other authors (Eiras et al., 2005). The pulp quality after the reuse of the treated effluent in different proportions was similar, showing a potential for partially or totally replacing the artesian well water. Pulp brightness and brightness reversion, the main quality control parameters for TMP (Li and Ragauskas, 2000), were similar between treatments.

#### 4. CONCLUSIONS

The reuse of the treated effluent in the bleaching process did not reduce the brightness and brightness reversion of the thermo-mechanical pulp (TMP). The Aspen Plus® simulator indicates that the concentration of metals in the effluent is adequate for reuse of effluent of the

thermo-mechanical pulp production to replace part or all of the well water used in the process. The simulation of the treatment sequence showed the possibility for reusing the treated effluents without altering the quality of the final product in a thermo-mechanical pulp mill. For additional studies, it is recommended to vary the inflow of water and/or effluent treated in the production process of thermomechanical pulp to evaluate the new concentrations of transition metals up to a steady state.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Brazilian institutions *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Finance Code 001)*, *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)*, *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)*, *Melhoramentos Florestal* and *Sociedade de Investigações Florestais (SIF)*.

## REFERENCES

- Ali, T.; McArthur, D.; Stott, D.; Fairbank, D.; Whiting, P. 1986. The role of silicate in peroxide bleaching of mechanical pulp. 1. The effects of alkalinity, pH, pre-treatment with chelating agent and consistency. *Journal of Pulp and Paper Science*, 12(6), J166–J172.
- Amaral, M.C.S.; Lange, L.C.; Borges, C.P., 2014. Evaluation of the use of powdered activated carbon in membrane bioreactor for the treatment of bleach pulp mill effluent. *Water Environment Research*, 86(9), 788–799. <https://doi.org/10.2175/106143014X13975035526383>
- APHA/AWWA/WEF, 24th edition 2023. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW*. Stand. Methods, 541. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
- Bajpai, P., 2018. Pulp Bleaching. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 465–491. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814240-0.00019-7>
- Bravo, D., Álvarez-Hornos, F.J., Peña-roja, J.M., San-Valero, P., Gabaldón, C., 2018. Aspen Plus process-simulation model: Producing biogas from VOC emissions in an anaerobic bioscrubber. *Journal of Environmental Management*, 213, 530–540. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.040>

- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Colodette, J.L., Rodrigues, F.A., Da Mata, R.A., Menezes, K.S., Vieira, J.C., Zanuncio, A.J.V., 2021. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of the Total Environment*, 63, 142996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142996>
- Caldeira, D. C. D., Silva, C. M., Zanuncio, A.J.V. A., Filho, J. R. R. C. 2023. Fertirrigation with nanofiltration retentate from thermomechanical pulp mill effluents. *Industrial Crops and Products*, 199, 1 September 2023, 116713. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116713>
- Chatterjee, P., Lahtinen, L., Kokko, M., Rintala, J., 2018. Remediation of sedimented fiber originating from pulp and paper industry: laboratory scale anaerobic reactor studies and ideas of scaling up. *Water Research*, 143, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.054>
- Colodette, J. L.; Rothenberg, S.; Dence, C. W., 1989a. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers. *Journal of Pulp and Paper Science*, 15, 45–61.
- Colodette, J. L.; Rothenberg, S.; Dence, C. W., 1989b. Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II: Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate. *Journal of Pulp and Paper Science*, 15, 3–10.
- Colodette, J. L.; Fairbank, M. G.; Whiting, P. 1990. The effect of pH control on peroxide brightening of stoneground wood pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 16, 53–57.
- Colodette, J.L., Gomes, F.J.B., 2015. Branqueamento de Polpa Celulósica, da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa.
- Costa, M.D.A., del Menezzi, C.H.S., 2017. Efeito do tratamento termo-mecânico sobre as propriedades de compensados de paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke). *Revista Arvore*, 41, e410115. <https://doi.org/10.1590/1806-90882017000100015>
- Da Mata, R.A., Silva, C.M., Zanuncio, J.C., Materazzi, L.B., 2019. Effects of electrostatic precipitators ash leachate (EPAL) from recovery boilers on the biological treatment of effluent of kraft pulp mills. *Science of the Total Environment*, 659, 905–911. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.413>

- Dahlquist, E., 2008. Process simulation for pulp and paper industries: Current practice and future trend. *Chemical Product and Process Modeling*, 3. <https://doi.org/10.2202/1934-2659.1087>
- Dattatray, A.D., Shilapuram, V., 2019. Detailed parametric investigation of dry gasification oxy-combustion power cycle using ASPEN Plus simulations. *Fuel*, 236, 501–515. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.023>
- Diez, M.C., Rubilar, O., Cea, M., Navia, R., De Martino, A., Capasso, R., 2007. Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. *Chemosphere*, 68, 1798–1805. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.013>
- Dogbe, E.S., Mandegari, M.A., Görgens, J.F., 2018. Exergetic diagnosis and performance analysis of a typical sugar mill based on Aspen Plus® simulation of the process. *Energy*, 145, 614–625. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.134>
- Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D., 2009. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass and Bioenergy*, 33, 1158–1167. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.004>
- Eiras, M., Colodette, J.L., Carvalho, A.M.M.L., 2005. Investigation on the causes os eucalyptus kraft pulp brightness reversion. *Cerne*, 11, 354–368.
- Ferraz, A.P.A., Ventrin, G., 2018. A study of the physico-mechanical properties in short bleaching sequences. *Revista Arvore*, 42, e420505. <https://doi.org/10.1590/1806-90882018000500005>
- Gierer, J.; Insgard, F., 1980. The reactions of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. Tokyo, Japan: Uni Publishers Co., LTD., 137–150.
- Gong, Z., Du, A., Wang, Zhenbo, Bai, Z., Wang, Zhentong, 2019. Analysis on integrated thermal treatment of oil sludge by Aspen Plus. *Waste Management*, 87, 512–524. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.038>
- HajiHashemi, M., Mazhkoo, S., Dadfar, H., Livani, E., Varnosefaderani, A. N., Omid Pourali a, Nobar, S. N., Dutta, A., 2023. Combined heat and power production in a pilot-scale biomass gasification system: Experimental study and kinetic simulation using ASPEN Plus. *Energy*, 276, 127506. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127506>
- Hermosilla, D.; Merayo, N.; Gascó, A.; Blanco, A. 2015. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 168–191.

- Huber, P., Burnet, A., Petit-Conil, M., 2014. Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. *Journal of Environmental Management*, 141, 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.01.053>
- Kamali, M.; Khodaparast, Z, 2015. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 114, 326–342.
- Kaushal, P., Tyagi, R., 2017. Advanced simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Renew. Energy*, 101, 629–636. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.011>
- Li, C.; Ragauskas, A. J. 2000. Brightness reversion of mechanical pulps. Part XVII: Diffuse reflectance study on brightness stabilization by additives under various atmospheres. *Cellulose*, 7, 369–385.
- Mandeep, Gupta G. K., Hao Liu, Shukla P., 2019. Pulp and paper industry–based pollutants, their health hazards and environmental risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.09.010>
- Manskinen, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., 2011. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal*, 166, 954–961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.082>
- Meng, W.X., Banerjee, S., Zhang, X., Agarwal, R.K., 2015. Process simulation of multi-stage chemical-looping combustion using Aspen Plus. *Energy*, 90, 1869–1877. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.139>
- Meyer, T. and Edwards, E.A., 2014. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge - Review. *Water Research*, 54, 321–349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.022>
- Moradi, G., Zinadini, S., Rajabi, L., Derakhshan, A.A., 2020. Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124546>
- Navia, R., Inostroza, X., Diez, M.C., Lorber, K.E., 2006. Irrigation model of bleached Kraft mill wastewater through volcanic soil as a pollutants attenuation process. *Chemosphere*, 63, 1242–1251. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.029>
- Parthasarathy, P.V.R., Colodette, J.L., 2003. Influence of Final Bleaching Stage on ECF Brightness Development, Refineability And Pulp Properties. *Icep*.

- Puig-Gamero, M., Argudo-Santamaria, J., Valverde, J.L., Sánchez, P., Sanchez-Silva, L., 2018. Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. *Energy Conversion and Management*, 177, 416–427. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.088>
- Rajendran, K., Kankanala, H.R., Lundin, M., Taherzadeh, M.J., 2014. A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. *Bioresource Technology*, 168, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.051>
- Rencken, G.E., van Aartsen, J., 2008. Secondary Wastewater Treatment Plant For Mondi Business Paper In Richards Bay, in: WISA 2006 Biennial Conference Proceedings.
- Saidi, M., Kadkhodayan, H., 2020. Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103772. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103772>
- Sakurai, K.S.I., Neves, L.C., De Souza, J.B., De Sousa Vidal, C.M., De Souza, K.V., 2016. Post-treatment of effluent from the pulp and paper industry using microfiltration and ultrafiltration membranes combined with the photo-fenton process. *Forest Science*, 44, 937–945. <https://doi.org/10.18671/scifor.v44n112.15>
- Sarihan, A., Shahid, S., Shen, J., Amura, I., Patterson, D.A., Emanuelsson, E.A.C., 2019. Exploiting the electrical conductivity of poly-acid doped polyaniline membranes with enhanced durability for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 579, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.030>
- Salisu, J., Gao, N., Quan, C., Yanik, J., Artioli, N., 2023. Co-gasification of rice husk and plastic in the presence of CaO using a novel ANN model-incorporated Aspen plus simulation. *Journal of the Energy Institute*, 108, 101239, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101239>
- Sezgi, U.; Resende, J.; Shackford, L.; Colodette, J.L.; Andrade, M.F., 2016. Effects of D-0-stage temperature, pH, and kappa factor on chlorine dioxide decomposition and D-0-(EP)-D-1 bleaching performance for eucalypt pulps. *Tappi Journal*, 15, 285-295.
- Sikorska, E., Khmelinskii, I. V., Krawczyk, A., Oliveira, A.S., Ferreira, L.F.V., Wójciak, A., Sikorski, M., 2006. Spectral and photophysical properties of thermomechanical pulps bleached with the use of acidified and alkaline hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.03.033>

- Silva, A.N., Araújo, A.V., Pereira, L.C. de G., Minette, L.J., Suzuki, J.A., 2017. Contribution of computational simulation for layout analysis in a wooden furniture industry. *Revista Árvore*, 41, e410201. <https://doi.org/10.1590/1806-90882017000200001>
- Souza, L.C.; Zanuncio, A.J.V.; Colodette, J.L., 2018. The effects of alkaline filtrate recirculation towards the properties of long fiber pulps with od(epo)ded bleaching sequence. *CERNE*, 24, 233–239.
- Sevastyanova, O.;Forsstrom, A.; Wackerberg, E.; Lindstrom, M.E., 2012. Bleaching of eucalyptus kraft pulps with chlorine dioxide: Factors affecting the efficiency of the final D stage. *Tappi Journal*, 11, 43–53.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000. Method 4500-Cl CHLORINE (RESIDUAL)\* 4500-Cl A., 56–69. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.078>
- Stenius, P., 2000. *Forest Products Chemistry*. Finnish Paper Engineers Association, 62–78.
- Sundholm, J., 1999. *Mechanical Pulping*. Helsinki: Fapet Oy., 427.
- TAPPI, 2006. TAPPI T 266 om-18 Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy.
- TAPPI, 2008. TAPPI T 452 om-92 Brightness of pulp, paer and paperbard (directional reflectance at 457 nm). In *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*. Atlanta, [S.l: s.n.].
- Toczyłowska-Mamińska, R., 2017. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 764–772.
- Turner, P., 1994. *Water Use Reduction in the Pulp and Paper Industry*. Canada. ISBN 1-895288-67-3, 91.
- Vaquerizo, L., Cocero, M.J., 2018. CFD–Aspen Plus interconnection method. Improving thermodynamic modeling in computational fluid dynamic simulations. *Computers and Chemical Engineering*, 113, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.03.019>
- Vanýsek, P. 2001. Revision of Tables os Electrochemical Series. In: *CRC Handbook of chemical and Physics*. LIDE, D. R. (Ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 8–21.
- Wooley, R.J., Putsche, V., 1996. *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*. Victoria, 1–38.

**COMPLEMENTARY MATERIAL - Master property table of all the streams in PFD**

	1 - 100% Well water													
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
<b>Mole Flow kmol/hr</b>														
EDTACU	0	0	0	0	0,0106788	0	0,0106788	0,0106788	0	0,0288618	0,0181829	0,0106788	2,39E-03	8,29E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,0265177	0	0,0265177	0,0265177	0	0,0716694	0,0451517	0,0265177	5,93E-03	0,020591
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,5462276	0	1,476291	0,9300632	0,5462276	0,122088	0,42414
O-QUINON	18,74003	16,28116	2,458877	0	2,458877	0	2,458877	2,458877	0	6,645613	4,186736	2,458877	0,549586	1,909291
DICARBOX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-HO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233262	0,810366
SI-FE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-CU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SILIC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233262	0,810366
EDTA	0	0	0	0,8760759	0,7856263	0	0,7856263	0,7856263	0	2,123314	1,337688	0,7856263	0,175596	0,61003
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,261773	6,261773	3,628288	0	9,806184	6,177896	3,628288	0,810962	2,817326
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,5462276	0,5462276	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,152605	3,152605	2,108976	0	5,699935	3,590959	2,108976	0,471379	1,637597
H2O	6893,698	5989,177	904,5211	3,665743	908,1868	129,1822	1037,369	1037,915	1441,084	6699,997	4220,998	2478,999	554,0833	1924,916
P-HYD-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233262	0,810366
EDTAFE	0	0	0	0	0,053253	0	0,053253	0,053253	0	0,1439271	0,090674	0,053253	0,011903	0,04135
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633485	0	7,117528	4,484043	2,633485	0,588613	2,044873
MN++	0,2021015	0,1755838	0,0265177	0	0	0	0	0	2,12E-03	5,74E-03	3,62E-03	2,12E-03	4,75E-04	1,65E-03
FE+++	0,4058615	0,3526085	0,053253	0	0	0	0	0	9,15E-03	0,02473	0,0155799	9,15E-03	2,05E-03	7,10E-03
CU++	0,0813876	0,0707088	0,0106788	0	0	0	0	0	8,08E-04	2,18E-03	1,38E-03	8,08E-04	1,81E-04	6,28E-04
OH-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
OXYGE-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	16,22271	14,09413	2,12858	0	2,12858	0	2,12858	2,12858	0	5,752918	3,624339	2,12858	0,475761	1,652819
ETHYL-01	197,4416	197,4416	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
GLUTA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GLUTA-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Total Flow kmol/hr</b>	7126,792	6217,593	909,199	4,541818	913,6504	139,1428	1052,793	1055,427	1441,096	6747,358	4250,835	2496,522	558	1938,522
<b>Temperature C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25,00664	80	25	33,52513	25	25	25
<b>Pressure bar</b>	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
<b>Enthalpy cal/mol</b>	-66343,75	-66067,32	-68234,11	-4,31E+17	-1,92E+15	-73945,22	-1,67E+15	-1,66E+15	-68251,66	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14	-7,02E+14

2 - 50% well water + 50% effluent treated														
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Mole Flow kmol/hr														
EDTACU	0	0	0	0	0,010751	0	0,010751	0,010751	0	0,029057	0,018306	0,010751	2,40E-03	8,35E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,026617	0	0,026617	0,026617	0	0,071939	0,045321	0,026617	5,95E-03	0,020668
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546228	0	1,476291	0,930063	0,546228	0,122083	0,424145
O-QUINON	18,74004	16,28104	2,458995	0	2,458995	0	2,458995	2,458995	0	6,645933	4,186938	2,458995	0,549591	1,909404
DICARBOX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-HO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233254	0,810375
SI-FE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-CU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SILIC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233254	0,810375
EDTA	0	0	0	0,876076	0,783294	0	0,783294	0,783294	0	2,117012	1,333717	0,783294	0,175068	0,608226
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,261773	6,261773	3,628288	0	9,806184	6,177896	3,628288	0,810931	2,817357
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,546228	0,546228	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,152605	3,152605	2,108976	0	5,699935	3,590959	2,108976	0,471361	1,637615
H2O	6893,698	5989,133	904,5643	3,665743	908,23	129,1822	1037,412	1037,958	1441,084	6700,114	4221,072	2479,042	554,0717	1924,97
P-HYD-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,233254	0,810375
EDTAFE	0	0	0	0	0,055413	0	0,055413	0,055413	0	0,149766	0,094352	0,055413	0,012385	0,043028
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633485	0	7,117528	4,484043	2,633485	0,58859	2,044895
MN++	0,202851	0,176234	0,026617	0	0	0	0	0	4,34E-03	0,01173	7,39E-03	4,34E-03	9,70E-04	3,37E-03
FE+++	0,422305	0,366892	0,055413	0	0	0	0	0	0,057848	0,156346	0,098498	0,057848	0,012929	0,044919
CU++	0,081933	0,071182	0,010751	0	0	0	0	0	2,43E-03	6,55E-03	4,13E-03	2,43E-03	5,42E-04	1,88E-03
OH-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
OXYGE-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	16,22272	14,09404	2,128683	0	2,128683	0	2,128683	2,128683	0	5,753196	3,624513	2,128683	0,475766	1,652917
ETHYL-01	197,4417	197,4417	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
GLUTA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GLUTA-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kmol/hr	7126,809	6217,565	909,2447	4,541818	913,6938	139,1428	1052,837	1055,47	1441,148	6747,617	4250,999	2496,618	558	1938,618
Temperature C	25	25	25	25	25	25	24,97909	80	25	33,5548	25	25	25	25
Pressure bar	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Enthalpy cal/mol	-66340,3	-66063,9	-68230,6	-4,31E+17	-1,91E+15	-73945,2	-1,66E+15	-1,66E+15	-68201,3	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14	-7,00E+14

3 - 25% well water + 75% effluent treated														
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Mole Flow kmol/hr														
EDTACU	0	0	0	0	0,010787	0	0,010787	0,010787	0	0,029153	0,018367	0,010787	2,41E-03	8,38E-03
EDTAMN	0	0	0	0	0,026667	0	0,026667	0,026667	0	0,072073	0,045406	0,026667	5,96E-03	0,020707
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546228	0	1,476291	0,930063	0,546228	0,122081	0,424147
O-QUINON	18,74006	16,28102	2,459041	0	2,459041	0	2,459041	2,459041	0	6,646056	4,187015	2,459041	0,549592	1,909449
DICARBOX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-HO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,23325	0,810379
SI-FE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-CU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SILIC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,23325	0,810379
EDTA	0	0	0	0,876076	0,78213	0	0,78213	0,78213	0	2,113864	1,331734	0,78213	0,174805	0,607325
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,261773	6,261773	3,628288	0	9,806184	6,177896	3,628288	0,810917	2,817371
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,546228	0,546228	0	0	0	0	0	0	0
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,152605	3,152605	2,108976	0	5,699935	3,590959	2,108976	0,471353	1,637623
H2O	6893,696	5989,116	904,5798	3,665743	908,2455	129,1822	1037,428	1037,974	1441,084	6700,156	4221,098	2479,058	554,0659	1924,992
P-HYD-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,23325	0,810379
EDTAFE	0	0	0	0	0,056493	0	0,056493	0,056493	0	0,152683	0,09619	0,056493	0,012626	0,043867
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	2,633485	0	7,117528	4,484043	2,633485	0,58858	2,044905
MN++	0,203226	0,176559	0,026667	0	0	0	0	0	5,45E-03	0,01473	9,28E-03	5,45E-03	1,22E-03	4,23E-03
FE+++	0,430524	0,374031	0,056493	0	0	0	0	0	0,082183	0,222117	0,139934	0,082183	0,018368	0,063816
CU++	0,082205	0,071418	0,010787	0	0	0	0	0	3,23E-03	8,73E-03	5,50E-03	3,23E-03	7,22E-04	2,51E-03
OH-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
OXYGE-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	16,22274	14,09402	2,128722	0	2,128722	0	2,128722	2,128722	0	5,753302	3,62458	2,128722	0,475766	1,652955
ETHYL-01	197,4419	197,4419	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,41E-09	1,53E-08
GLUTA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GLUTA-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kmol/hr	7126,817	6217,555	909,2615	4,541818	913,7094	139,1428	1052,852	1055,486	1441,175	6747,73	4251,07	2496,66	558	1938,66
Temperature C	25	25	25	25	25	25	25	80	25	33,5703	25	25	25	25
Pressure bar	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
Enthalpy cal/mol	-66338,6	-66062,2	-68228,8	-4,31E+17	-1,91E+15	-73945,2	-1,66E+15	-1,65E+15	-68176,2	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14	-6,99E+14

4 - 100% effluent treated															
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	
<b>Mole Flow kmol/hr</b>															
EDTACU	0	0	0	0	0,011091	0	0,011091	0,011091	0	0,029976	0,018885	0,011091	2,46E-03	8,63E-03	
EDTAMN	0	0	0	0	0,027379	0	0,027379	0,027379	0	0,073998	0,046619	0,027379	6,06E-03	0,021315	
HOO	0	0	0	0	0	0	0	0,546228	0	1,476291	0,930063	0,546228	0,120987	0,425241	
O-QUINON	18,74008	16,22002	2,520064	0	2,520064	0	2,520064	2,520064	0	6,810983	4,290919	2,520064	0,558181	1,961883	
DICARBOX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
RAD-HO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
RAD-O	0	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,231158	0,812471
SI-FE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SI-CU	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SI-MN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
AC-SILIC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
PEROX-SI	0	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,231158	0,812471
EDTA	0	0	0	0,876076	0,778606	0	0,778606	0,778606	0	2,104339	1,325734	0,778606	0,172457	0,606148	
HYDRO-01	0	0	0	0	0	6,261773	6,261773	3,628288	0	9,806184	6,177896	3,628288	0,803647	2,824641	
SODIU-01	0	0	0	0	0	0,546228	0,546228	0	0	0	0	0	0	0	
SODIU-02	0	0	0	0	0	3,152605	3,152605	2,108976	0	5,699935	3,590959	2,108976	0,467127	1,641849	
H2O	6893,694	5966,668	927,0264	3,665743	930,6921	129,1822	1059,874	1060,421	1441,084	6760,822	4259,318	2501,504	554,07	1947,434	
P-HYD-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H+	0	0	0	0	0	0	0	0	1,043629	0	2,820619	1,77699	1,043629	0,231158	0,812471
EDTAFE	0	0	0	0	0,059	0	0,059	0,059	0	0,159459	0,100459	0,059	0,013068	0,045932	
SODIU-03	0	0	0	0	0	0	0	0	2,633485	0	7,117528	4,484043	2,633485	0,583303	2,050182
MN++	0,203601	0,176222	0,027379	0	0	0	0	0	6,56E-03	0,01773	0,01117	6,56E-03	1,45E-03	5,11E-03	
FE+++	0,438744	0,379745	0,059	0	0	0	0	0	0,106526	0,287909	0,181383	0,106526	0,023595	0,082931	
CU++	0,082479	0,071387	0,011091	0	0	0	0	0	4,28E-03	0,011569	7,29E-03	4,28E-03	9,48E-04	3,33E-03	
OH-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
OXYGE-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
P-HYD-02	16,22276	14,04121	2,181548	0	2,181548	0	2,181548	2,181548	0	5,896074	3,714527	2,181548	0,483201	1,698346	
ETHYL-01	197,4421	197,4421	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	1,97E-08	0	1,97E-08	0	1,97E-08	4,37E-09	1,54E-08	
GLUTA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
GLUTA-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
<b>Total Flow kmol/hr</b>	7126,824	6194,999	931,8255	4,541818	936,2698	139,1428	1075,413	1078,046	1441,201	6808,776	4289,529	2519,247	558	1961,247	
<b>Temperature C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25,02657	80	25	33,67924	25	25	25	25
<b>Pressure bar</b>	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325
<b>Enthalpy cal/mol</b>	-66336,9	-66052,6	-68227	-4,31E+17	-1,86E+15	-73945,2	-1,62E+15	-1,61E+15	-68150,9	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14	-6,90E+14	

**CAPÍTULO 2**

**FERTIRRIGAÇÃO COM O CONCENTRADO DA NANOFILTRAÇÃO DE  
EFLUENTES INDUSTRIAIS DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA /  
FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION RETENTATE FROM  
THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS**

## FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS

Publicado: Industrial Crops and Products

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116713>

Daiane Cristina Diniz Caldeira<sup>1,2,\*</sup>, Cláudio Mudadu Silva<sup>2</sup>, Antonio José Vinha Zanuncio<sup>3</sup>,  
José Roberto Rosado Correa Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mail: daianediniz71@gmail.com, betinhorosado@hotmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mail: mudadusilva@gmail.com

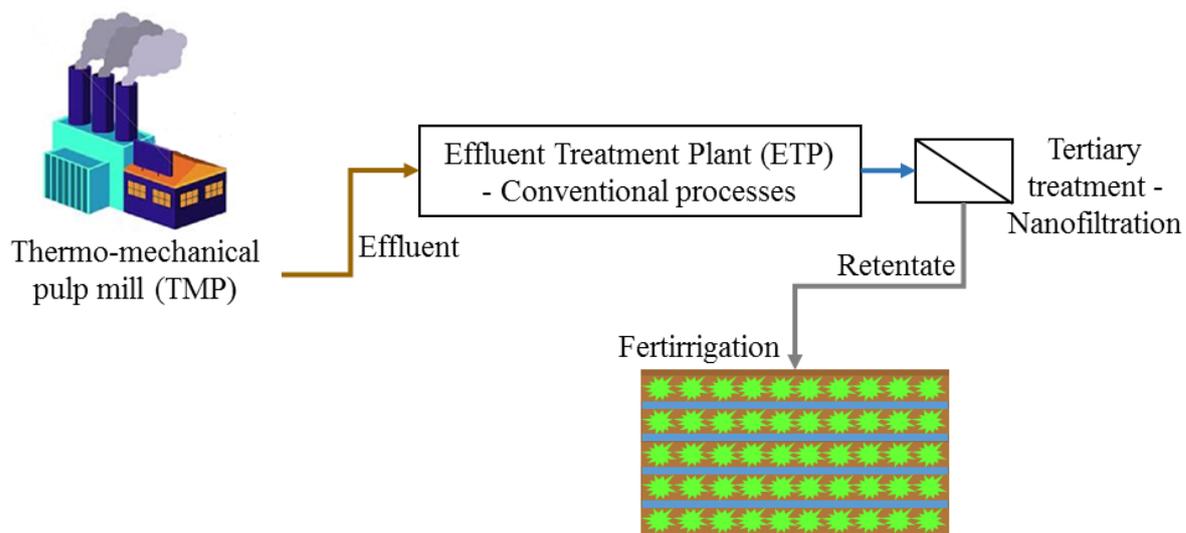
<sup>3</sup> Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, 38500-000, Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil. E-mail: ajvzanuncio@gmail.com

**\*Corresponding author:**

Daiane Cristina Diniz Caldeira, Laboratório de Celulose e Papel/LCP, Departamento de Engenharia Florestal/DEF, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais, Brasil; CEP: 36570-900, Tel.: +55 31 3612-4221 / +55 31 97182-8595, E-mail: daianediniz71@gmail.com

## FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS

### Graphical abstract



### Highlights

- NF retentate from the TMP mill in Brazil is as Class III allowed for fertigation
- The Brazilian standard allows the use of in the fertigation of tree species
- NF retentate from TMP mill in American and European cannot be used for fertigation
- The NF retentate can be applied to highly salt tolerant plant crops

## FERTIRRIGATION WITH NANOFILTRATION RETENTATE FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENTS

### Abstract

The objective of the present study was to evaluate the potential for using the retentate from nanofiltration (NF) treatment of thermomechanical pulp (TMP) effluent for fertirrigation. Nanofiltration retentates from tertiary effluent treatment from a Brazilian TMP pulp mill were used. Electrical conductivity (EC) and the concentration of both metals ( $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ) and chlorides in the NF retentate were evaluated. The sodium (SAR) and potassium (PAR) adsorption ratios were calculated. The risks of increasing the salinity, effects on the infiltration rate, toxicity and excess nutrients were evaluated according to the American and European standards, and application according to crop and soil were analyzed according to the Brazilian standard. The NF retentate is classified as irrigation water Class I for the risks of reduced water infiltration into the soil, availability of nutrients and the concentration of copper and iron, Class II for the risks of toxicity, pH and concentration of manganese and Class III for the risks of salinity and concentrations of TS, TSS and turbidity, according to American and European standards. The salinity content and the physicochemical characteristics classify the effluent NF retentate, according to the Brazilian standard, as fresh water and Class III for irrigation. The NF retentate from thermomechanical pulp mill effluents, according to both the American and the European standards, cannot be used for fertirrigation, as it is classified as Class III. However, the Brazilian standard allows its use for the irrigation of any tree species, cereals and forages and as a source of nutrients to reduce fertilizer use. The retentate can be applied to highly salt-tolerant plant crops such as *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus camaldulensis* and sugarcane, and may be used in soil with a basic pH and high permeability.

**Keywords:** agricultural fertilizers; irrigation; membrane; nanofiltration retentate; fertirrigation water quality; thermomechanical pulp mills.

## 1. INTRODUCTION

In thermomechanical pulp (TMP) mills, the use of both fresh water and effluents generated within the industrial processes is high. The recycling of treated effluents from this sector reduces the use of fresh water, with environmental and economic gains (Caldeira et al., 2021). Conventional and tertiary treatment processes, with membrane filtration, enable the recycling of treated effluents (Mänttari et al., 2008; Redlinger-Pohn et al., 2016; Sakurai et al., 2016).

Membrane filtration generates two streams, the permeate and the retentate (Van Geluwe et al., 2011). The quality of the permeate (liquid which passed through the membrane) can be adequate for reusing in industrial processes, while the retentate (material retained by the membrane) is often qualified as waste and must be properly disposed of (Van Geluwe et al., 2011). Its final destination includes untreated discharge into surface water and effluent collection networks, clarification, fertirrigation, partial use to feed livestock, evaporation and burning (Lebron et al., 2020). Fertirrigation is an environmentally and economically viable alternative for disposal of retentate obtained from membrane filtration of pulp industry effluents (Kumar and Chopra, 2015; Suwaileh et al., 2020).

Agricultural practices are the largest freshwater users in the world (Falkenmark, 2013; Kumar et al., 2018; Yasuor et al., 2020). The high demand for water to use in irrigating agricultural production and the scarcity of water worldwide have increased the search for methods of reusing treated effluents in agricultural crops (Liu et al., 2007; Souza et al., 2017; Al-Reyami et al., 2020). The quality of water used in irrigation systems must be evaluated in order to reduce negative effects on soil and crops (Smith et al., 2015).

The use of effluents in agricultural irrigation reduces or eliminates the need for applying nutrients and commercial fertilizers (Sala and Serra, 2004; Gonçalo et al., 2020). In addition, it reduces effluent discharges into water bodies, increases the organic matter in soil and contributes toward water retention and conservation (Suwaileh et al., 2020). However, the disorderly use of wastewater in agriculture can cause problems such as toxicity, salinity, sodification and impermeabilization of the soil and contamination of both soil and underground water (Silva et al., 2011; Coelho et al., 2020).

Toxicity problems arise when certain soil or water ions (mainly chlorine, sodium and boron ions) are taken up by plants and accumulated in their tissues in concentrations high enough to damage the crop and reduce its growth yield (Silva et al., 2011). The main implication of increasing the concentration of soluble salts (salinization) of a soil is the reduction of its

osmotic potential, which causes damage to plants, due to the decrease in the availability of water in that soil (Bernardo et al., 2006), in addition to the possibility of concentrations of these salts in the development region of the root systems of plants (Silva et al., 2011). As for the danger of sodification (alkalinization), it is expressed in the activity of sodium ions in relation to the concentrations of divalent cations (contents of calcium and magnesium) in the soil. Infiltration problems occur when irrigation water does not cross the soil surface at the necessary speed to allow the renewal of water consumed by the crop between two irrigations. The infiltration capacity of a soil increases with the increase of its salinity and decreases with the decrease of its salinity and with the increase of the sodium adsorption ratio (Bernardo et al., 2006; Hacifazlıoğlu et al., 2018). The net effect of infiltration problems is similar to that of salinity, i.e., reduced water supply to crops, but for different reasons. While the infiltration problem reduces the amount of water that penetrates the root zone, salinity reduces the availability of water that is already stored in it (Silva et al., 2011).

One Brazilian thermomechanical pulp (TMP) plant installed a new bleaching process and required a new effluent treatment plant (ETP). The ETP sequence consisted of a flotation unit followed by an anaerobic reactor (UASB), an aerobic activated sludge process and a membrane filtration unit. The permeate generated from the tertiary treatment by nanofiltration membranes was evaluated for reuse in the manufacturing process (Caldeira et al., 2021). The retentate resulting from this process needed proper disposal. Due to the proximity of the wood plantations and the mill, the use of the membrane retentate for fertigation was seen as an environmentally attractive and economically viable alternative.

The objective of the present study was to evaluate the potential for using the retentate from the nanofiltration (NF) treatment of the thermomechanical pulp (TMP) mill effluent for fertigation according to the American, European and Brazilian standards for water quality for irrigation.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1 Characterization of NF retentate**

Effluent from a high-yield Brazilian thermo-mechanical pulp mill was used. The raw material used in this mill is 80% Eucalyptus and 20% Pinus wood, with an average production of 215 air-dried tons (adt) of pulp per day and generating 840 m<sup>3</sup>/d of effluents. The raw effluent (Table 1) was treated by an ETP composed of strainers, primary treatment by flotation and

secondary treatment by an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) followed by an activated sludge process, with a tertiary treatment using nanofiltration (NF) membranes (Caldeira et al., 2021).

Table 1. Characterization of the raw effluent in a TMP mill

Parameters	Unit	Raw effluent
sCOD	mg/L	5834
BOD <sub>5</sub>	mg/L	2604
TSS	mg/L	974
TDS	mg/L	6024
Color	CU	1680
EC	mS/cm	4.8
pH	-	6.9
Fe <sup>2+</sup>	mg/L	0.51
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	16
Cu <sup>2+</sup>	mg/L	0.12
Mn <sup>2+</sup>	mg/L	0.66
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	7
Na <sup>+</sup>	mg/L	963
K <sup>+</sup>	mg/L	48
Cl <sup>-</sup>	mg/L	16

Soluble chemical oxygen demand (sCOD), biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), total suspended solids (TSS), total dissolved solids (TDS), color, pH, turbidity, electrical conductivity (EC) and concentration of metals (Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>) and chlorides from the NF retentate was analyzed. The first eight parameters were characterized according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, SMEWW (APHA/AWWA/WEF, 2012), the metals according to TAPPI T266 om-02 (TAPPI, 2006) and the chlorides according to 4500-Cl method Chlorine (SMEWW 4500-Cl, 2000).

The sodium adsorption ratio (SAR) (Equation 01; Severino et al., 2014) and that of potassium (PAR) (Equation 02; Severino et al., 2014) express the activity of sodium and potassium ions in relation to concentrations of divalent cations (concentrations of calcium and magnesium) in the soil (Hacıfazlıoğlu et al., 2018).

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}} \quad (\text{Equation 01})$$

$$PAR = \frac{[K^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}} \quad (\text{Equation 02})$$

The  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{+}$ ,  $Na^{+}$  and  $K^{+}$  values are expressed in millimoles of charge per liter (mmolc/L). This conversion, for metals, results from dividing the concentration (mg/L) by the atomic/molar mass (mg/mmolc) of the element, where 1 mg/mmolc of a cation is its atomic/molar mass (g/mol) divided by its valence (c) and by 1000 (mmol/mol) and multiplied by 1000 (mg/g) (Equation 03; Smith et al., 2015) in water. Equation 03 explains the formula used for converting units for use in Equations 01 and 02.

$$\frac{mmol}{L} = \frac{\text{concentration} \left( \frac{mg}{L} \right)}{\left( \frac{\text{atomic mass} \left( \frac{g}{mol} \right)}{\text{valence} (c)} \right) \times \left( \frac{1000 mg}{1 g} \right)} \quad (\text{Equation 03})$$

The salinity, in grams of salt per liter of solution, was calculated from the EC in mS/cm, which was raised to the power of 1.0878, the result multiplied by 0.4665 and divided by 10 to obtain the value in percentage (Equation 04; Silva, 2011) in water.

$$\text{Salinity} (\%) = \frac{\left( \left( EC \left( \frac{mS}{cm} \right)^{1.0878} \right) \times 0.4665 \right)}{10} \quad (\text{Equation 04})$$

## 2.2 Quality requirements of NF retentate for irrigation according to American and European standards

The classification of water quality for agricultural irrigation (Figure 1, Table 1) is based on the physicochemical characteristics SAR and PAR, according to American and European

standards (US Environmental Protection Agency/EPA, UN Food and Agriculture Organization/FAO and World Health Organization/WHO). Class I water does not cause detrimental effects upon infiltration; Class II may have negative effects upon infiltration but can be used with caution; and Class III may seriously reduce infiltration and should not be used for irrigation (Hacıfazlıoğlu et al., 2018).

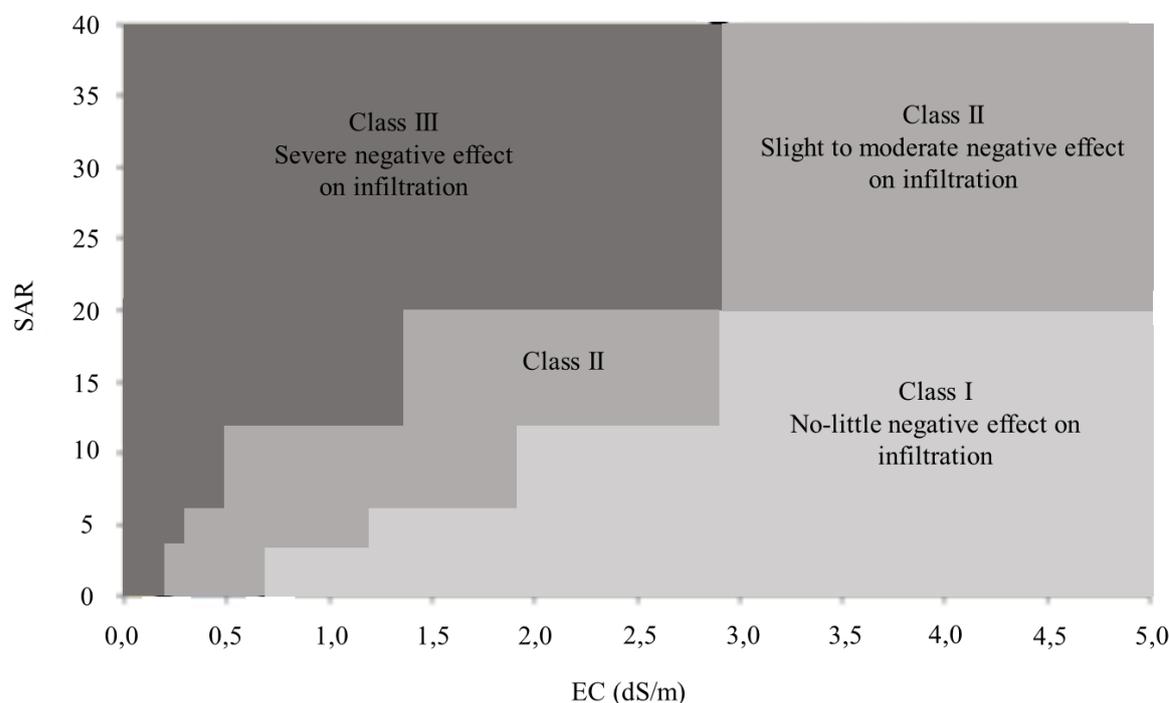


Figure 1. Classification of irrigation water from SAR (sodium adsorption ratio) and electrical conductivity (EC) in relation to the effect on soil infiltration. Source: Hacıfazlıoğlu et al., 2018.

The effects of water quality on irrigation are evaluated according to toxicity, salinity (salinization), nutrients and the rate of water infiltration into the soil (Table 2) (Silva et al., 2011; Al-Reyami et al., 2020).

Table 2. Criteria and their respective parameters and degree of use restriction to define the water quality requirements for agricultural irrigation, according to American and European standards

Criteria	Parameters	Units	Class I	Class II	Class III
Salinity	EC	mS/cm	<0.7	0.7–3.0	>3.0
	TDS	mg/L	<450	450–2,000	>2,000
Infiltration	SAR = 0 to 3 and EC	mS/cm	>0.7	0.7–0.2	<0.2
	SAR= 3 to 6 and EC	mS/cm	>1.2	1.2–0.3	<0.3

	SAR = 6 to 12 and EC	mS/cm	>1.9	1.9–0.5	<0.5
	SAR = 12 to 20 and EC	mS/cm	>2.9	2.9–1.3	<1.3
	SAR = 20 to 40 and EC	mS/cm	> 5.0	5.0–2.9	<2.9
Nutrients	Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> N)	mg/L	<5	5–30	>30
	TN	mg/L	<5	5–30	>30
	Phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> P)	mg/L	<2 (<5)	-	-
	PAR	-	<5	5–10	>10
Toxicity	Bicarbonate (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	<90	90–500	>500
	Boron (B)	mg/L (m.e./L)	<0.7	0.7-3.0	>3.0
	Chloride (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	<106.5	>106.5	-
	Sodium (Na <sup>+</sup> )	SAR	< 3.0	3.0–9.0	>9.0
		mg/L	<69	>69	-
	Surface irrigation	m.e./L	<3.0	3.0–9.0	>9.0
	Free chorine	mg/L	<1	1–5	>5
	Surface irrigation	m.e./L	<4.0	4.0–10.0	>10.0
	Sprinkler irrigation	m.e./L	<3.0	>3.0	-
	TSS	mg/L	<50	50–100	>100
Others	pH	-		6.0–9.0	
	Turbidity	NTU	<2	<2	-

m.e.= milliequivalent - Value not defined by the standards. Source: adapted from Silva (2011) and the US Environmental Protection Agency/EPA, UN Food and Agriculture Organization/FAO and World Health Organization/WHO in Hacifazlıoğlu et al., 2018.

### 2.3 Quality of NF retentate required for irrigation according to the Brazilian standard

The classification of water quality for agriculture irrigation according to the Brazilian Standards and Norms (Resolution 357/2005 of the Conselho Nacional do Meio Ambiente/CONAMA) is primarily based on the percentage of salinity, with a value equal to or lower than 0.5%, between 0.5% and 30% and equal to or greater than 30% being defined as fresh, brackish and saline waters, respectively (Brasil, 2005). Agriculture irrigation is allowed with fresh water but is subject to restrictions when brackish water is applied, following the parameters determined by its subclasses (Brasil, 2005). The second classification of the

retentate was according to the parameters of the subclasses of fresh and brackish water used for irrigation (Table 3).

Table 3. Parameters and units to define restrictions on the application of fresh and brackish water in agricultural irrigation according to Brazilian standards

Parameters	Units	Fresh			Brackish
		Class I	Class II	Class III	Class I
BOD <sub>5</sub>	mg/L	≤5	≤10	-	-
Total Dissolved Solids (TDS)	mg/L	≤500	≤500	-	-
Color	CU	≤75	≤75	-	-
Turbidity	NTU	≤100	≤100	-	-
pH	-	6.0–9.0	6.0–9.0	6.0–9.0	6.5–8.5
Iron (Fe <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.3	≤5.0	-	≤0.3
Copper (Cu <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.009	≤0.013	-	≤0.005
Manganese (Mn <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.1	≤0.5	-	≤0.1
Total Chlorides	mg/L	≤250	≤250	-	-

BOD<sub>5</sub> = Biochemical Oxygen Demand. -Value not defined by the standard. Source: adapted from Resolution 357 of 2005 of the Conselho Nacional do Meio Ambiente/CONAMA (Brazil, 2005)

Class I fresh waters are recommended for application in vegetables and fruits consumed raw and without peeling; Class II for vegetables, fruit trees, parks, gardens, courts and fields for sports and leisure with which the population can have direct contact; and Class III for tree, cereal and forage crops (Brasil, 2005). Class I of brackish water is recommended for application with the same uses as Classes II and III of fresh water (Brasil, 2005).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 NF retentate characterization

The soluble chemical oxygen demand (sCOD) and the biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), which refer to organic matter in the nanofiltration (NF) retentate of effluents from the thermomechanical pulp mill (TMP), were 365 mg/L and 37 mg/L (Table 4), respectively, and the color value was 1,179 CU (Table 4). The concentrations of sCOD, BOD<sub>5</sub> and color from

the NF retentate of TMP pulp mill effluents were similar to those of TMP mill effluents treated by conventional effluent treatment processes, 258 mg/L, 25 mg/L and 1,203 CU, respectively (Caldeira et al., 2021). The sCOD, BOD<sub>5</sub>, color, total solids (TS), total suspended solids (TSS), turbidity, total dissolved solids (TDS), electrical conductivity (EC), pH, chlorides and metals of the NF retentates from the TMP pulp mill effluents vary with the age and species of the wood used as raw material, process water, contact with equipment and pulping and bleaching processes (Brasileiro et al., 2001).

The total solids (TS) concentration in the NF retentate was 3,166 mg/L (Table 4). This concentration was higher than that recommended for irrigation water, which must be lower than 600 mg/L to apply in almost all crops; between 600 and 1,500 mg/L in plants sensitive to salts in good soils internally drained or with a drainage system; from 1,500 to 2,000 mg/L for moderately tolerant plants; and from 2,000 to 3,500 mg/L for those highly tolerant to these TS (Cordeiro, 2001; Yasuor et al., 2020). The high concentration of TS of the NF retentate from TMP mill effluents is due to its origin, from an NF membrane filtration process (Van Geluwe et al., 2011).

The concentrations of the metals Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> were 14.7 mg/L, 88 mg/L, 25.6 mg/L, respectively (Table 4). The concentrations of Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> of effluents from TMP industries treated by conventional effluent processes were on average 24.4, 81.8 and 28.9 mg/L, respectively (Caldeira et al., 2021). These metals came from chemical reagents used in pulp bleaching, which may include calcium, potassium and magnesium, in addition to sodium, chlorine, hydrogen peroxide and iron (Caldeira et al., 2021).

The concentrations of Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> metals in the NF retentate were 0.16, 4.79 and 0.29 mg/L, respectively (Table 4). These concentrations are lower than the maximum recommended standards for the application of 10,000 m<sup>3</sup>/ha of water per year in extended irrigation in any crop and soil, which are 0.20 mg/L, 5.00 mg/L and 0.30 mg/L for copper, iron and manganese, respectively (Pratt, 1972). The concentration of manganese higher than that recommended is only a problem for applications in acidic soils, due to the accumulation of toxic concentrations of this metal (Pratt, 1972). This is due to its increased solubility, that is, there are mostly Mn<sup>2+</sup> ions, which are easily absorbed by plants; however, there are no specific data for most cultures (Pratt, 1972). These metals are essential plant micronutrients (Tavanti et al., 2021), but their disorderly application can cause them to accumulate in soil and plants, with toxic effects due to absorption and contamination of ground and surface water (Pratt, 1972; Köster et al., 2019; Zörb et al., 2019). The continuous use of water with metal concentrations

above the recommended values causes these micronutrients with phytotoxicity to accumulate in plants (Al-Reyami et al., 2020; Coelho et al., 2020).

Table 4. Parameters of retentate effluent from nanofiltration (NF) membranes (mean  $\pm$  standard error of the mean)

Parameters	Unit	NF retentate
Soluble Chemical Oxygen Demand (sCOD)	mg/L	365.00 $\pm$ 5.15
Biochemical Oxygen Demand (BOD <sub>5</sub> )	mg/L	37.00 $\pm$ 1.69
Total Suspended Solid (TSS)	mg/L	133.00 $\pm$ 8.33
Total Dissolved Solid (TDS)	mg/L	3,033.00 $\pm$ 46.67
Total Solids (TS)	mg/L	3,166.00 $\pm$ 55.00
Electrical Conductivity (EC)	mS/cm	5.30 $\pm$ 0.10
Real Color	UC	1,179.00 $\pm$ 152.73
Turbidity	UNT	9.60 $\pm$ 0.13
pH	-	8.60 $\pm$ 0.05
Iron (Fe <sup>2+</sup> )	mg/L	4.79 $\pm$ 0.97
Copper (Cu <sup>2+</sup> )	mg/L	0.16 $\pm$ 0.01
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	mg/L	14.70 $\pm$ 0.00
Manganese (Mn <sup>2+</sup> )	mg/L	0.29 $\pm$ 0.00
Sodium (Na <sup>+</sup> )	mg/L	643.00 $\pm$ 13.00
Potassium (K <sup>+</sup> )	mg/L	88.00 $\pm$ 0.35
Total Chlorides	mg/L	34,809.20 $\pm$ 0.00
Magnesium (Mg <sup>2+</sup> )	mg/L	25.60 $\pm$ 0.30
Sodium Adsorption Ratio (SAR)	-	23.47
Potassium Adsorption Ratio (PAR)	-	1.89
Salinity	%	0.286

### 3.2 Fertirrigation with NF retentate using American and European standards

EC and TDS were 5.3 mS/cm and 3,033 mg/L (Table 4), respectively. These concentrations classify the retentate as Class III with regard to salinity risks, i.e., water with very high salinity, above 2.5 mS/cm of EC and 2,000 mg/L of TDS, according to the American and European Standards (US Environmental Protection Agency/EPA, UN Food and Agriculture Organization/FAO and World Health Organization/WHO). This water cannot be

used under normal conditions, only in very permeable soils and with highly salt-tolerant plants (Hacıfazlıoğlu et al., 2018). The increase in salinity reduces the osmotic potential and the water availability in the soil, which are the main effects caused by high EC and TDS due to the presence of soluble salts (salinization), with damage to plants (Bernardo et al., 2006).

The sodium adsorption ratio (SAR) and EC of the NF retentate from effluents of the thermomechanical pulp mill were 23.47 and 5.3 mS/cm, respectively (Table 4). The SAR and EC values classify the NF retentate as Class I for irrigation water for the risk of infiltration (permeability), without restriction for irrigation in almost all soils with no or few sodification problems (Hacıfazlıoğlu et al., 2018). This is important, as excess cations and anions in irrigation water can sodify the soil, with damage to cultivated plants depending on their degree of tolerance (Severino et al. 2014; Smith et al., 2015; Yasuor et al., 2020). Sodidity, measured by SAR, indicates the percentage of exchangeable sodium in irrigation water, and can affect its infiltration capacity (Butcher et al., 2016). Lower infiltration rates increase salinity, reducing water availability for plants (Silva et al., 2011; Köster et al., 2019) and accumulating sodium ions in the upper layers of the soil during irrigation (Zörb et al., 2019).

The potassium adsorption ratio (PAR) of the NF retentate from thermomechanical pulp mill effluents was 1.89. This classified the retentate as Class I for nutrient availability, which must have a PAR lower than 5, and therefore suitable for agricultural irrigation (Smith et al., 2015; Hacıfazlıoğlu et al., 2018). The effect of PAR can be similar to that of SAR, reducing the water infiltration into the soil, when greater than recommended, (Souza et al., 2017). High levels of this parameter are due to the uncontrolled disposal of waters rich in  $K^{+2}$  and its saturation in the soil colloidal complex, causing ionic imbalance (Coelho et al., 2020).

The concentration of chlorides and sodium ( $Na^{+}$ ) were 34,809.2 mg/L and 643 mg/L, respectively (Table 4). The concentrations of chlorides and sodium ( $Na^{+}$ ) classify the NF retentate, in relation to the risk of toxicity, as Class II, with mild to moderate use restrictions, because it can reduce water infiltration into the soil (Hacıfazlıoğlu et al., 2018). Toxicity is due to certain ions in the soil and water, mainly chlorides and sodium, which reduce plant productivity when absorbed and accumulated in plant tissues in high concentrations (Silva et al., 2011; Yasuor et al., 2020).

The TSS, pH and turbidity of the TMP mill NF retentate were 133 mg/L, 8.6 and 9.6 NTU, respectively (Table 4). The pH value classifies the retentate as Class II, and the TSS and turbidity concentrations determine that it is Class III, that is, with moderate and high restrictions for fertirrigation, according to American and European standards (US Environmental Protection

Agency/EPA, UN Food and Agriculture Organization/FAO and World Health Organization/WHO).

NF retentate, classified as Class III according to the salinity risk parameters (EC and TDS concentrations) and TS, TSS and turbidity levels, should not be used in irrigation. This is similar to results reported for EC and SAR regarding the infiltration risks (permeability) of wastewater permeate from the ITOB Organized Industrial Zone of Menderes, Izmir (Turkey), which, after treatment with reverse osmosis (RO) membranes, became Class III water with reduced soil permeability and was, therefore, not recommended for irrigation (Hacıfazlıoğlu et al., 2018).

### 3.3 Fertirrigation with NF retentate according to the Brazilian standard

The salinity of the NF retentate from the TMP pulp mill was 0.286% (Table 4), based on the EC value of 5.3 mS/cm (Table 4). This salinity value classifies the retentate as fresh water, which must have salinity equal to or lower than 0.5%, according to CONAMA Resolution 357/2005 (Brasil, 2005).

The concentration of the parameters BOD<sub>5</sub>, TDS, true color, turbidity, pH, iron, copper, manganese and total chlorides of the NF retentate were 37.0 mg/L, 3,033.0 mg/L, 1,179.0 CU, 9.6 NTU, 8.6, 4.79 mg/L, 0.16 mg/L, 0.29 mg/L and 34,809.2 mg/L, respectively (Table 4). These concentrations identify the NF retentate as fresh water Class III (Table 3), according to the Brazilian Standard, i.e., recommended for crops of tree species, cereals and forages (Brasil, 2005). This classification indicates that the use of NF retentate should be recommended according to the characteristics of the soil and the crop, and it can be applied to plants which are highly tolerant to salts (Cordeiro, 2001) such as *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus camaldulensis* (Feikema and Baker, 2011) and sugarcane (Dos Santos et al., 2020) and in soil with a basic pH (Pratt, 1972) and high permeability (Hacıfazlıoğlu et al., 2018). Treated effluents from a sugarcane processing plant in the northeast of Brazil (Coruripe, Alagoas) were classified as Class III by CONAMA Resolution 357/2005, suitable for reuse in the irrigation of sugarcane on yellow clayey oxisol soil, as a source of nutrients, mainly phosphorus, thus reducing the need for fertilizers and organic matter (Dos Santos Silva et al., 2020). Sanitary effluents treated and considered as Class III were recommended for a sorghum crop when used in a controlled manner and following the standards of Good Agricultural Practices and Toxicity (Khan et al., 2010). Monitoring with toxicity tests is recommended in areas using TMP pulp effluents, to determine whether the application period can be continuous or intermitent (Khan et al., 2010).

### 3.4 Fertirrigation with NF retentate

Effluent originating in TMP mills has a very low nitrogen and phosphorus content, and it is often necessary to add a source of nitrogen and phosphorus to the effluent in order to enable its biological treatment (Caldeira et al., 2021). It is expected that low concentrations of nitrogen and phosphorus compounds will be found in the NF retentates.

In addition to the more common problems of the effects of the quality of irrigation water on toxicity, salinization, sodicity and the rate of infiltration of water into the soil, there are still several other problems related to the quality of irrigation water, which are: the delayed maturation of crops and their tendency to lodging (dropping or bowing of plants due to stem bending and/or poor anchorage provided by the roots); the stains on leaves and fruits caused by salt deposits, due to the application of water containing high levels of bicarbonate, gypsum or iron, by sprinkling and irregularities often associated with water with an abnormal pH; and the clogging of pipes and increased head loss due to the presence of iron and solids in suspension and the precipitation of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) caused by high pH values (Cordeiro, 2001; Bernardo et al., 2006; Silva et al., 2011).

The quality of irrigation water is extremely important in view of the water crisis that the world is currently experiencing. It is necessary to search for other sources, since agricultural practices are considered the largest consumption of fresh water in the world (Falkenmark, 2013; Kumar et al., 2018; Yasuor et al., 2020).

As a result of reuse, there may be a minimization of sewage discharges into bodies of water due to the recycling of effluents. In the soil, the presence of organic matter can favor soil conservation, increasing its capacity to retain water (Cordeiro, 2001; Silva et al., 2011). However, the risks of the disorderly addition of soluble salts via wastewater must be seriously considered (Bernardo et al., 2006).

## 4 CONCLUSIONS

The effects of water quality on irrigation, based on the American and European Standards, classified the NF retentate from the TMP pulp mill effluents as Class I for the risk of reducing water infiltration in the soil, availability of nutrients and concentration of copper and iron; as Class II, regarding the risk of toxicity, pH and manganese concentration; and as Class III,

regarding the risk of salinity (related to EC and TDS concentrations), TS, TSS and turbidity concentrations.

TMP mill NF retentate, as water Class III for salinity risk parameters and TS, TSS and turbidity concentrations, according to American and European standards, should not be used in fertirrigation.

The Brazilian Standard classified this retentate as fresh water Class III and, therefore, it can be used in the fertirrigation of tree species, cereal and forage crops as a source of nutrients to reduce the use of fertilizers. The retentate can be applied in crops which are highly tolerant to salts, such as *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus camaldulensis* and sugarcane, and in basic and very permeable soils, in a controlled manner and following the standards of good agricultural practices and toxicity.

The development of new ways of using the retentate from a membrane filtration system should be considered in order to obtain a greater operational flexibility in the implementation of this treatment method in a mill. Worldwide, the quality pattern of industrial effluent for fertigation must be better understood, taking into account the type of soil being irrigated and the plant species involved, in order to enable its use, given the problem of water scarcity.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the Brazilian agencies “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES–Finance Code 001)”, “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)”, “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)”, “Sociedade de Investigações Florestais (SIF)”, “Universidade Federal de Viçosa (UFV)” and the forestry division of the “Companhia Melhoramentos”, as well as to those responsible for the scientific writing course in the graduate program at UFV, Bárbara, Angelica and professor Zanuncio.

## REFERENCES

- APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods 541, 2012. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
- AL-Reyami, N.S., Shaik, F., Lakkimsetty, N.R. Environmental impact on usage of treated effluents from istp for irrigation. Journal of Water Process Engineering, 36, 101363,2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101363>

- Bernardo, S., Soares, A.A., Mantovani, E.C. Manual de irrigação. 8 ed., Viçosa: UFV, 625, 2006.
- Brasil (2005) Resolução 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA. (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Available in: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Accessed March 2021.
- Brasileiro, L.B., Colodette, J.L., Piló-Veloso, D. The use of Peracids in delignification and cellulose pulp bleaching. *Quimica Nova*, 24, 819–829, 2001.
- Butcher, K., Wick, A.F., DeSutter, T., Chatterjee, A., Harmon, J. Soil Salinity: A Threat to Global Food Security. *Agronomy Journal*, 108, 2189–2200, 2016. <https://doi.org/10.2134/agronj2016.06.0368>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Colodette, J.L., Rodrigues, F.A., Da Mata, R.A., Menezes, K.S., Vieira, J.C., Zanuncio, A.J.V. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of the Total Environment*, 63, 142996, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142996>
- Coelho, A.P., Da Silva, M.F., De Faria, R.T., Fernandes, C., Dantas, G. de F., Santos, G.O. Long-term impact of fertigation with treated sewage effluent on the physical soil quality. *Environmental Pollution*, 266, 115007, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115007>
- Cordeiro, G.G. Qualidade de Água para Fins de Irrigação (Conceitos básicos e práticos). Embrapa ISSN 1516-1633. Petrolina, PE, 2001.
- Dos Santos Silva, A. L., dos Santos, E. C. L., López, A. M. Q. Sugar–alcohol industry: quality of its biotreated washing water for reuse in fertigation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 10275–10285, 2020. doi:10.1007/s11356020-07634-6
- Falkenmark, M. Growing water scarcity in agriculture: future challenge to global water security. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371, 371: 20120410, 2013. <https://doi.org/10.1098/rsta2012.0410>
- Feikema, P. M., and Baker, T. G. Effect of soil salinity on growth of irrigated plantation Eucalyptus in south-eastern Australia. *Agricultural Water Management*, 98, 1180–1188, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.03.005>
- Food and Agricultural Organization (FAO). Guidelines for Interpretation of Water Quality for Irrigation. Table 9, 1992.

- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Water NEWS: Climate Change & Water, 2016. Accessed March 2021. <http://www.fao.org/nr/water/news/climate-change.html>
- Gonçalo Filho, F., Ferreira Neto, M., Fernandes, C. dos S., Sá, F.V. da S., Dias, N. da S., De Medeiros, J.F. Nutrient support via fertigation with domestic effluent and growth of cotton. *Semina: Ciências Agrárias*, 41, 1135,2020. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2020v41n4p1135>
- Hacıfazlıoğlu, M.C., Tomasini, H.R., Kabay, N., Bertin, L., Pek, T.Ö., Kitiş, M., Yiğit, N., Yüksel, M. Effect of pressure on desalination of MBR effluents with high salinity by using NF and RO processes for reuse in irrigation. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 22–27, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.001>
- Khan, M.A., Shaukat, S.S., Hany, O., Jabeen, S. Irrigation of sorghum crop with waste stabilization pond effluent: growth and yield responses. *Pakistan Journal of Botany*, 42,1665–1674, 2010. ISSN: 0556-3321.
- Köster, P., Wallrad, L., Edel, K.H., Faisal, M., Alatar, A.A., Kudla, J. The battle of two ions:  $\text{Ca}^{2+}$  signalling against  $\text{Na}^{+}$  stress. *Plant Biology*, 21, 39–48, 2019. <https://doi.org/10.1111/plb.12704>
- Kumar, M.A.R., Bhadrachari, G., Thomas, J.P. Desalination for agriculture: water quality and plant chemistry, technologies and challenges. *Water Science & Technology: Water Supply*, 18, 1505–1517, 2018. <https://doi.org/10.2166/ws.2017.229>
- Kumar, V. and Chopra, A.K. Fertigation with agro-residue-based paper mill effluent on a high-yield spinach variety. *International Journal of Vegetable Science*, 21:1,69–97, 2015. <https://doi.org/10.1080/19315260.2013.825690>
- Lebron, Y.A.R., Moreira, V.R., Furtado, T.P.B., Da Silva, S.C., Lange, L.C., Amaral, M.C.S. Vinasse treatment using hybrid tannin-based coagulation-microfiltration-nanofiltration processes: Potential energy recovery, technical and economic feasibility assessment. *Separation and Purification Technology*, 248, 117152, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117152>
- Liu, W., Qin, Y., Vital, L. Land evaluation in Danling county, Sichuan province, China. 26th Course Professional Master. *Geometric and Natural Resources Evaluation*. 7th Nov 2005–23rd Jun 2006. IAO, Florence, Italy, 2007. doi: 10.13140/RG.2.2.30501.29925
- Manttari, M., Kuosa, M., Kallas, J., Nystrom, M. Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. *Journal of Membrane Science*, 309, 112–119, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.019>

- Pratt, P.E. Quality criteria for trace elements in irrigation waters. California: California Agricultural Experiment Station, 46, 1972.
- Redlinger-Pohn, J.D., Grabner, M., Zauner, P., Radl, S. Separation of cellulose fibres from pulp suspension by froth flotation fractionation. *Separation and purification Technology*, 169, 304–313, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.004>
- Sakurai, K.S.I., Neves, L.C., Souza, J.B., Vidal, M.S., Souza, K.V. Post-treatment of effluent from the pulp and paper industry using microfiltration and ultrafiltration membranes combined with the photo-fenton process. *Scientia Forestalis*, 44, 937–945, 2016. [dx.doi.org/10.18671/scifor.v44n112.15](https://doi.org/10.18671/scifor.v44n112.15)
- Sala, L. and Serra, M. Towards sustainability in water recycling. *Water Science and Technology*, 50 (2), 1–8, 2004. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0074>
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 4500-Cl Chlorine (Residual)\* 4500-Cl A., 56–69, 2000. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.078>
- Severino, L.S., Lima, R.L.S., Castillo, N., Lucena, A.M.A., Auld, D.L., Udeigwe, T.K. Calcium and magnesium do not alleviate the toxic effect of sodium on the emergence and initial growth of castor, cotton, and safflower. *Industrial Crops and Products*, 57, 90–97, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.015>
- Silva, Í.N., Fontes, L.O., Tavella, L.B., Oliveira, J.B., Oliveira, A.C. Qualidade de água na irrigação. *ACSA, Agropecuária Científica no Semi-Árido*, 07, 01–15, 2011. <http://dx.doi.org/10.30969/acsa.v7i3.134>
- Smith, C.J. and Oster, J.D., Sposito, G. Potassium and magnesium in irrigation water quality assessment. *Agricultural Water Management*, 157, 59–64, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.09.003>
- Souza, F.R., Maia, C.E., Braga, A.Q.C., Dumas, P.J., Machado, U.L.R. Razão de Adsorção de Potássio em Águas da Região da Chapada do Apodi. IV INOVAGRI International Meeting, 2017. doi:10.7127/iv-inovagri-meeting-2017-res2760523
- Suwaileh, W., Johnson, D., Hilal, N. Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. *Desalination*, 491, 114559, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114559>
- TAPPI, 2006. TAPPI T 266 om-18. Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy.
- Tavanti, T.R., De Melo, A.A.R., Moreira, L.D.K., Sanchez, D.E.J., Silva, R. dos S., Da Silva, R.M., Dos Reis, A.R. Micronutrient fertilization enhances ROS scavenging system for

- alleviation of abiotic stresses in plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 160, 386–396, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.01.040>
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Recommended Limits for Constituents in Reclaimed Water for Irrigation. Tables 2–7, 2004.
- Van Geluwe, S., Braeken, L., Van der Bruggen, B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review. *Water Research*, 45, 3551–3570, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.016>
- Yasuor, H., Yermiyahu, U., Ben-Gal, A. Consequences of irrigation and fertigation of vegetable crops with variable quality water: Israel as a case study. *Agricultural Water Management*, 242, 106362, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106362>
- Zörb, C., Geilfus, C.M., Dietz, K.J. Salinidade e rendimento da colheita. *Plant Biology*, 21, 31–38, 2019. <https://doi.org/10.1111/plb.12884>
- World Health Organization (WHO). Water Quality for Irrigation. Table A1.1, 2006.

### **CAPÍTULO 3**

**REUSO DOS PERMEADOS E DESTINAÇÃO DOS CONCENTRADOS DE  
EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA  
TRATADOS EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO / REUSE OF THE  
PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES FROM  
THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH  
ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

**REUSE OF THE PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES  
FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH  
ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

Daiane Cristina Diniz Caldeira<sup>1,\*</sup>, Cláudio Mudadu Silva<sup>1</sup>, Bruna Virgínia Rodrigues<sup>1</sup>, Antonio José Vinha Zanuncio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mails: daianediniz71@gmail.com; mudadusilva@gmail.com; brunavcrodrigues@gmail.com

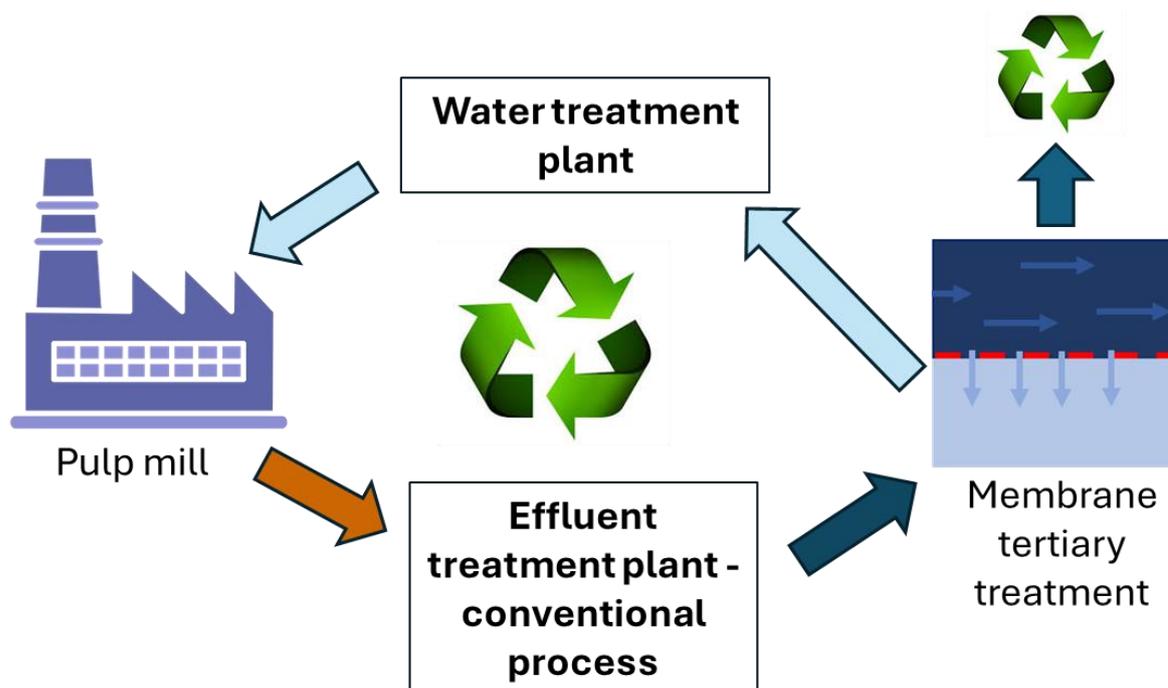
<sup>2</sup>Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, 38500-000 Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil. E-mail: ajvzanuncio@ufu.br

**\*Corresponding author:**

Daiane Cristina Diniz Caldeira, Laboratório de Celulose e Papel/LCP, Departamento de Engenharia Florestal/DEF, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais, Brasil; CEP: 36570-900, Tel.: +55 31 3612-4221 / +55 31 97182-8595, E-mail: daianediniz71@gmail.com

**REUSE OF THE PERMEATE AND DISPOSAL OF THE RETENTATES  
FROM THERMOMECHANICAL PULP MILL EFFLUENT TREATED WITH  
ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

**Graphical abstract**



**Highlights**

- Membranes as tertiary treatment enables the reuse of treated effluent in thermomechanical pulp mill
- Retentates obtained in membrane ultrafiltration are feasible for fertigation or return to the effluent treatment plant (ETP)
- The use of a pilot plant is necessary to simulate the quality of the effluent and the way the membranes operate before installing them on a full scale
- The viability of the industrial application of a tertiary treatment using ultrafiltration (UF) membranes depends on an increase in the permeate recovery.

## **Reuse of the permeate and disposal of the retentates from thermomechanical pulp mill effluent treated with ultrafiltration membranes**

### **Abstract**

The thermomechanical pulp mill wants to reduce water consumption and reuse treated effluents in the industrial process. The treatment using membranes can enable the reuse of pulp mill effluents. The objective of this study was to evaluate the reuse of permeate and the disposal of the retentates from the effluent treated with membrane ultrafiltration (UF) in a tertiary treatment pilot plant for a thermomechanical pulp mill. The reuse of the membrane permeates in the production process and the destination of the retentates were evaluated. The permeate flux from the UF membrane was 15.86 L/m<sup>2</sup>.h with a recovery rate (RP) of 35.5% and a transmembrane pressure (TMP) of 0.6 bar. The efficiency of UF to remove soluble chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total suspended solids (TSS), turbidity, color, Al, Ca, chloride, Cu, Ca and Mg hardness and Fe, P, Mg, Mn, N, K and Na, in relation to its feed effluent, were 70.3%, 81.0%, 53.9%, 98.7%, 85.2%, 90.8%, 47.3%, 0%, 68.8%, 26.3%, 27.1%, 87.6%, 91.5%, 28.3%, 81.8%, 30.2%, 0% and 3.7%, respectively. The viability of the industrial application of a tertiary treatment using UF membranes depends on an increase in the RP. The UF retentate was classified as Class I - brackish water, according to the Brazilian Standards and can be applied to tree species, cereals and fodder crops, depending on the characteristics of the soil and the crop.

**Keywords:** closing the water circuit; conventional effluent treatment process; fertigation of membrane retentates; reuse of treated effluent; tertiary treatment.

## 1. INTRODUCTION

The thermomechanical process of pulp production consists of the impregnation of steam in wood logs or chips before their defibration and stands out in the production of high-yield pulp (Colodette and Gomes, 2015). This industry requires high water consumption and therefore generates large volumes of liquid effluents, where the bleaching stage is considered the main responsible for this (Caldeira et al., 2021).

The chemical composition of the wood and the chemicals added to the process characterize the effluents in pulp mills (Kumar et al., 2021; Bon et al., 2022), which are difficult to treat and contain a variety of recalcitrant materials. The production process in thermomechanical pulp mills consumes between 10 and 100 m<sup>3</sup> of water per ton produced (Kumar et al., 2020; Singh et al., 2021; Singh et al., 2022). This varies according to the preparation method, types and bleaching steps. The treatment of these effluents usually occurs in primary and secondary treatment stages (Singh et al., 2022), called the conventional process. Their adequate treatment is important for the environment, for compliance with legislation and even for the possibility of reuse (Hubbe et al., 2016).

Conventional effluent treatment processes do not allow for their reuse in the manufacturing process (Monte and Albuquerque 2010), making tertiary treatment necessary to increase the removal of recalcitrant materials and improve their final quality. The pore diameter of membranes can physically separate molecules, improving the quality of effluents for certain uses (Birniwa et al., 2024; Muhammed et al., 2023), which is why studies on their application on an industrial scale are increasingly advanced.

Tertiary membrane filtration treatment generates two liquid streams, named permeate and retentate (Van Geluwe et al., 2011). The permeate, filtered by the membrane, of good quality, can be suitable for reuse in industrial processes, and the retentate, retained by the membrane, is often considered a waste that must be properly disposed of (Van Geluwe et al., 2011) or reused.

The reuse of permeate in the pulp mill process is very attractive because it reduces the uptake of surface or groundwater, which is a problem in regions with water scarcity. However, if not monitored correctly, it can reduce product quality, cause fouling and corrosion in pipes and equipment (Manskinen et al. 2011) and can saturate the system with non-processable elements (NPEs), mainly iron (Fe), copper (Cu) and manganese (Mn).

Membrane retentate, often considered a challenge for this technology, has environmentally friendly alternatives for its reuse, such as use in fertigation. The use of

effluents in agricultural irrigation reduces or eliminates the need for the application of nutrients and commercial fertilizers (Gonçalo et al., 2020). In addition, it reduces effluent discharges into water bodies, increases soil organic matter and water retention and conservation (Suwaileh et al., 2020). However, the disorderly use of wastewater in agriculture can cause problems with salinity, sodification, soil waterproofing and contamination of soil and groundwater (Coelho et al., 2020).

The objective of this study was to evaluate the reuse of permeate in the bleaching manufacturing process through qualitative parameters and the destination of the treated effluent concentrate for application in fertigation in a pilot plant with ultrafiltration (UF) membranes as tertiary treatment of a thermomechanical cellulose pulp mill.

## **2. MATERIAL AND METHODS**

### **2.1 Feed effluent in a pilot plant**

The experiment was carried out in a conventional effluent treatment plant (ETP) of a Brazilian thermomechanical pulp mill with the following stages: preliminary by a rotary screen, a primary sedimentation and physical-chemical process with coagulation, flocculation and flotation, and a secondary anaerobic reactor followed by an aerobic activated sludge process to treat industrial and domestic effluents. This last effluent enters the treatment in the activated sludge process. After conventional treatment, the effluent was passed through an ultrafiltration (UF) pilot plant as a tertiary treatment.

The soluble chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), total suspended solids (TSS), color, pH, turbidity, electrical conductivity (EC), total coliforms, *Escherichia coli* (*E. coli*), metals (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, N, Na, and total P), Ca hardness, Mn hardness and chlorides, in the effluent treated by the industrial system and in the permeate and retentate from the UF, were characterized according to the *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (SMEWW) (APHA/AWWA/WEF, 2017), TAPPI T266 om-02 (TAPPI, 2006) and the 4500-Cl<sup>-</sup> Chlorine method (SMEWW 4500-Cl, 2000), respectively. Eight replications were carried out per sample.

### **2.2 Membrane pilot plant**

The membrane pilot plant consisted of a disk filter followed by an ultrafiltration (UF) membrane (Figure 1). The permeate and retentate were collected and directed separately to tanks.

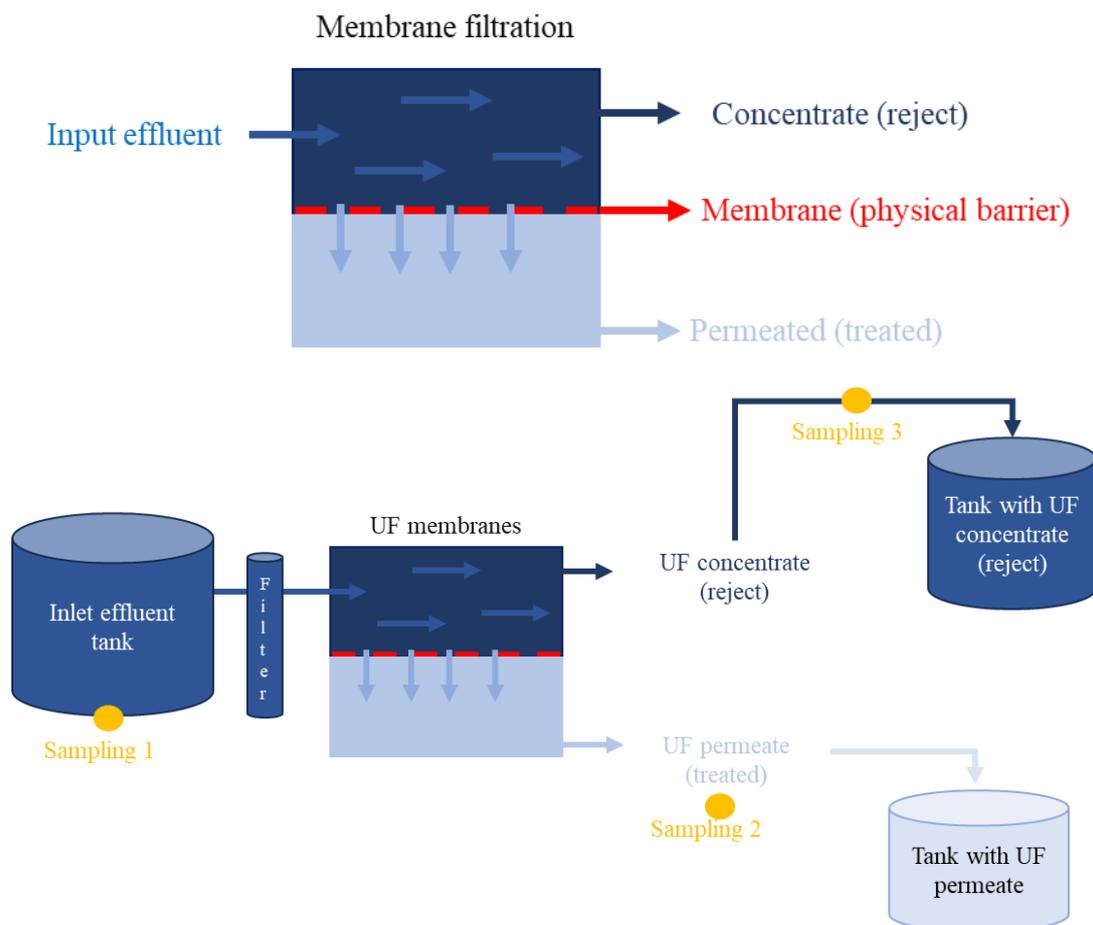


Figure 1. Fluxchart of the pilot plant and representation of the sampling points

The samples refer to the collection points for laboratory analysis (Figure 1), where 1 is the membrane feeding effluent and 2 and 3, respectively, the UF permeate and retentate. COD, TSS, pH, EC and turbidity were analyzed daily in four composite samples throughout the day and BOD, coliforms, *Escherichia coli*, color, Mn, Mg, Fe, Na, K, P, N, Al, total Ca, Cu, chlorides and Ca and Mn hardness weekly. Eight replicates were performed by sampling the permeate and retentate.

The performance of the membranes was evaluated in tests with the UF pilot plant operated for 60 days, during the administrative working period (from 7 AM to 5 PM), without activities in holidays or plant shutdowns. The flux and pressure data at the inlet and outlet of the UF were monitored and measured manually every hour to ensure constant pressures during operation and to assess the need of cleaning and, when necessary, replacing the membranes.

Fed effluent, treated in the conventional process of the ETP, was subjected to a 130-micrometer disc filter to help retaining suspended solids. A hollow fiber membrane made of

PVDF model UF<sup>1</sup>IB160, a polysulfone material with a filtration area of 20 m<sup>2</sup>, a length of 1,100 mm, a width of 160 mm and an average pore diameter of 0.012 micrometers (µm) composed the UF system. The UF membrane was replaced twice due to its saturation, where cleaning was no longer effective between 07/20/2023 and 07/31/2023. The UF's maximum feed flow rate was 3,000 L/h, with an average working rate of 930 L/h and pH between 5.0 and 9.0. Cleaning was carried out automatically with clean water (flush) and backwash every 25 minutes. The automatic cleaning sequence with clean water was flushed for 40 seconds followed by 25 minutes membrane filtration followed by 60 seconds backwashing. chemical cleaning in place (CIP) in the UF was carried out manually during 25 minutes, every other day and/or when necessary due to the increased pressure (above 2.0 bar) or reduced permeate flux (around 5.0 L/h.m<sup>2</sup>). The sequence of chemicals used for CIP in the UF, in constant flow, was immersion in 53% nitric acid for 10 minutes, rinsing with water for two minutes, immersion in 50% sodium hydroxide for ten minutes and rinsing with water for three minutes.

The permeate flux ( $J$ ) in L/m<sup>2</sup>.h was calculated using the Equation 01. The permeate recovery rate (RP%) was calculated using the Equation 02. Solids and large molecules, suspended in the solution, are retained and water, with smaller molecular size, passes through the membrane pore by the pressure differential, also called transmembrane pressure (TMP) given by the Equation 03. The concentration factor (CF) was calculated using the Equation 04.

$$J \text{ (L/m}^2\text{.h)} = Q \text{ (L/h)}/A\text{(m}^2\text{)} \quad \text{(Equation 01)}$$

where  $A$  is the membrane area and  $Q$  is the permeate flow rate.

$$\text{RP (\%)} = \text{permeate flow rate (L/h)} / \text{inlet flow rate (L/h)} \times 100 \quad \text{(Equation 02).}$$

$$\text{PTM (bar)} = ((Pa + Pr)/2) - Pf \quad \text{(Equation 03)}$$

where  $Pa$  is the feed pressure (N/m<sup>2</sup>),  $Pr$  is the retentate pressure (N/m<sup>2</sup>) and  $Pf$  is the filtrate pressure (N/m<sup>2</sup>).

$$\text{CF} = \text{retentate flow rate (L/h)} / \text{inlet flow rate (L/h)} \quad \text{(Equation 04)}$$

where a higher CF value indicates greater permeate recovery.

### 2.3 Quality of UF permeate for reuse

A primary physical-chemical treatment system, with coagulation, flocculation and decantation, followed by a sand and coal filter made up the water treatment plant (WTP)

process. The water entering the WTP came from a river. The same organic and inorganic parameters of the permeate and concentrate were characterized for the inlet and outlet water of the WTP with eight replicates. The reuse of for the WTP inlet and outlet was compared with the results of the UF permeate quality.

#### 2.4 Other parameters to disposing of the UF retentates

Salinity in grams of salt per liter of solution was calculated from the electric conductivity (EC) in mS/cm raised to the power of 1.0878 and the result multiplied by 0.4665 and divided by 10 to obtain the value in percentage (Silva, 2011) using Equation 05.

$$\text{Salinity (\%)} = ((\text{EC (mS/cm)}^{1.0878}) \times 0.4665) / 10 \quad (\text{Equation 05})$$

The water quality for agricultural irrigation, according to Brazilian Standards (Resolution 357/2005 of the “Conselho Nacional do Meio Ambiente/CONAMA”), was initially based in the percentage of salinity, with a value equal to or lower than 0.5%, between 0.5% and 30% and equal to or greater than 30% for fresh, brackish and saline waters, respectively (Brasil, 2005). Agricultural irrigation can only be carried out with fresh and brackish waters with application restrictions according to the parameters determined in their subclasses (Brasil, 2005). The second classification of the retentate was based on the parameters of the subclasses for the use of fresh and brackish water in irrigation (Table 1).

Table 1. Parameters and units of biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), hydrogen potential unit (UpH), nephelometric turbidity unit (NTU), color unit (CU), iron, copper and manganese concentrations and total chloride to define the restrictions on the application of fresh and brackish water for agricultural irrigation according to Brazilian Standards for freshwater Classes I, II and III and brackish water Class I (Brack.)

Parameters	Units	Freshwater			Brack.
		I	II	III	I
BOD <sub>5</sub>	mg/L	≤5	≤10	-	-
color	CU	≤75	≤75	-	-
Turbidity	NTU	≤100	≤100	-	-
pH	UpH	6.0-9.0	6.0-9.0	6.0-9.0	6.5-8.5
Iron (Fe <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.3	≤5.0	-	≤0.3
Copper (Cu <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.009	≤0.013	-	≤0.005
Manganese (Mn <sup>2+</sup> )	mg/L	≤0.1	≤0.5	-	≤0.1

Total chlorides	mg/L	≤250	≤250	-	-
-----------------	------	------	------	---	---

Source: adapted from Resolution 357 of the 2005 “Conselho Nacional do Meio Ambiente/CONAMA (Brazil, 2005)” for framing and establishing the conditions and standards of discharging effluents according to the classification of water bodies and environmental guidelines.

Class I freshwaters are recommended for application on vegetable and fruit crops consumed raw and without peeling; Class II for vegetables, fruit trees, parks, gardens, sports and leisure courts and fields with which the population may have direct contact; and Class III for tree crops, cereals and fodder (Brasil, 2005). The recommendation for use of Class I brackish water is for application with the same uses as those of classes I and II fresh water (Brasil, 2005).

## 2.5 Statistical analysis

The results were subjected to the “*Shapiro Wilk*” normality test, analysis of variance and the means compared by the Tukey test at a 5% probability of error level with the Anova software of SISVAR version 5.8.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Operation of the membrane filtration pilot plant

The UF flux and pressure of the pilot plant varied from 1.5 to 40.0 L/h.m<sup>2</sup> and from 0.3 to 2.2 bar, respectively (Figure 2).

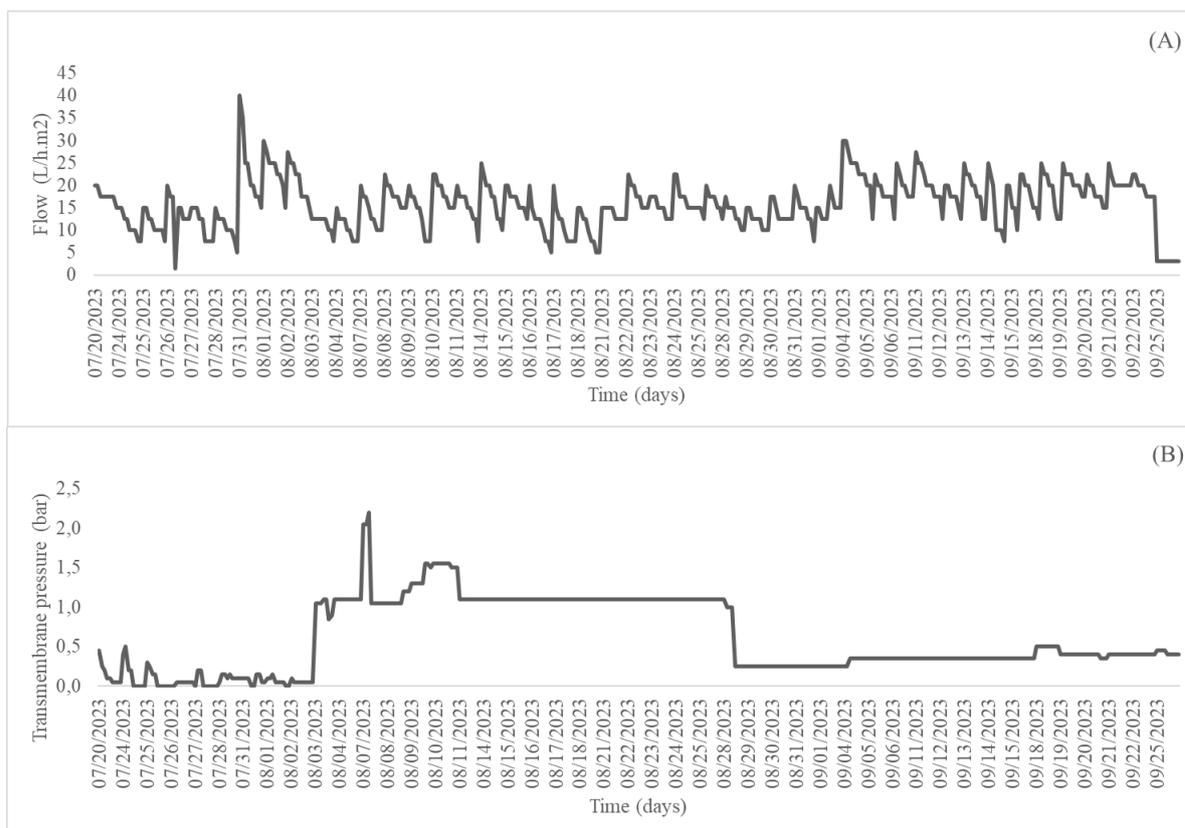


Figure 2: Flux versus time (A) and transmembrane pressure (TMP) versus time (B) of the ultrafiltration (UF) pilot plant as a tertiary treatment of a conventional process for pulp mill effluents

The flux and recovery rate (RP) of the permeate, transmembrane pressure (TMP) and concentration factor (CF) of the UF were 15.86 L/m<sup>2</sup>.h, 35.5%, 0.6 bar and 0.645, respectively, with particles of the effluent settling near the surface of the membranes (polarization and fouling) and potentially influencing flux and performance (Silva et al. 2023). This makes necessary to increase the RP from 35.5% to 85.0 to 90.0%, reducing the rejection rate and making it feasible to apply this technology on an industrial scale, but this would increase the CF, with the need of using large membrane areas (Silva et al. 2023). The CF is inversely correlated with the RP and increasing the cross-flow rate decreases the external concentration due to the greater hydraulic shear force on the membrane surface (Jung et al. 2011). The increase in cross-flow rate and permeate flux was observed with the use of osmosis in pulp and paper mill effluents after a conventional treatment process (Singh et al. 2022). The permeate flux, under operating conditions for membrane fouling in pulp and paper mill effluents using a nanofiltration process, was inversely associated with the concentration factor (CF). Therefore, the reduction in permeability may be associated mainly with fouling and concentration

polarization and the decrease in flux followed by higher values of CF, is probably due to the rapid initial adsorption of organic matter on the surface and/or in the pores of the membrane (Beril et al. 2011).

In Figure 2a, every time there was a reduction in flow and then an increase in it, this is when automatic and/or chemical cleaning (CIP) took place. The reduction of the flux by the fouling of the membrane with solids after around 24 to 48 hours of filtration makes necessary to backwash or even to carry out a cleaning in place (CIP), which is effective in maintaining pressure during operation, as chemical cleaning restores the membrane's fluxes due to its reversible fouling (Singh et al. 2022). Fouling of the pores, due to the accumulation of substances from the effluent on the membrane surface, causes clogging in the filtration process and, therefore, the formation of a biofilm (*biofouling*) in the membrane increases the complexity and costs of this operation (Silva et al. 2023).

The similar shape of the TMP and flux graphs, with a coinciding peak for these parameters and stabilization of the pressure in the other periods is usually due to the increase in TMP increasing the flux and to membrane fouling resulting from concentration polarization (Silva et al. 2023). The increase in osmotic transmembrane pressure accumulates pollutants in the gel layer on the membrane surface, reducing the driving force and, consequently, the permeate flux (Wu et al. 2007).

### 3.2 Quality of the UF permeates and the water entering and leaving the WTP

The filtration efficiency in the UF improved the permeate quality in relation to the treated effluent in the ETP (Table 2), being close to the values of the water at the WTP inlet and outlet and therefore enabling its reuse (Table 3).

Table 2. Parameters (average) and units (Unit.) of the treated effluent in the ETP (T.ETP), permeate (Perm.) of the UF and removal efficiency (Effic.)

Parameters	Units	T.ETP	Perm.	Effic. UF (%)
pH	UpH	8,25	8,51	-
EC	mS/cm	4,71	4,43	5,9
Turbidity	NTU	43,29	0,56	98,7
COD	mg.L <sup>-1</sup>	634,88	188,5	70,3
BOD <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	64,4	12,26	81,0
TSS	mg.L <sup>-1</sup>	50,5	25,25	50,0
Total Al	mg.L <sup>-1</sup>	17,81	1,64	90,8

Total Ca	mg.L <sup>-1</sup>	23,85	12,58	47,3
Total Cu	mg.L <sup>-1</sup>	0,024	0,007	70,8
Total Fe	mg.L <sup>-1</sup>	2,3	0,28	87,8
Total P	mg.L <sup>-1</sup>	6,23	0,53	91,5
Total Mg	mg.L <sup>-1</sup>	20,28	14,54	28,3
Total Mn	mg.L <sup>-1</sup>	1,42	0,26	81,7
Total N	mg.L <sup>-1</sup>	12,11	8,45	30,2
Total K	mg.L-1	145,38	80,17	44,9
Total Na	mg.L <sup>-1</sup>	316,6	304,92	3,7
Chloride	mg.L-1	734,94	372,85	49,3
Ca hardness	mg.L <sup>-1</sup>	130,4	96,16	26,3
Mg hardness	mg.L <sup>-1</sup>	64,83	47,25	27,1
T. Coliform	MPN/100mL	66687	410,78	99,4
<i>E. coli</i>	MPN/100mL	230,89	4,81	97,9
Color	Cu	2771,61	41,21	98,5

UpH: unit of hydrogen potential; NTU: nephelometric unit of turbidity; EC: electrical conductivity; CODs: soluble chemical oxygen demand; BODs: biochemical oxygen demand; TSS: total suspended solids; MPN: most probable number; Cu: color unit. Averages per line.

Table 3. Parameters (mean) and units (Unid.) of the inlet water (I.WTP) and outlet water (O.WTP) of the WTP and permeate effluent (Perm.) of the UF

Parameters	Units	I.WTP	O.WTP	Perm.
pH	UpH	7,18	7,35	8,51
EC	mS/cm	0,07	0,04	4,43
Turbidity	NTU	13,44	6,01	0,56
COD	mg.L <sup>-1</sup>	16,25	8,5	188,5
BOD <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	3,89	3,77	12,26
TSS	mg.L <sup>-1</sup>	20,25	5	25,25
Total Al	mg.L <sup>-1</sup>	5,42	6,56	1,64
Total Ca	mg.L <sup>-1</sup>	7,76	3,27	12,58
Total Cu	mg.L <sup>-1</sup>	0,0029	0,003	0,007
Total Fe	mg.L <sup>-1</sup>	0,52	0,52	0,28
Total P	mg.L <sup>-1</sup>	0,15	0,11	0,53
Total Mg	mg.L <sup>-1</sup>	1,29	0,88	14,54
Total Mn	mg.L <sup>-1</sup>	0,01	0,02	0,26
Total N	mg.L <sup>-1</sup>	1,86	1,17	8,45

Total K	mg.L-1	3,86	4,25	80,17
Total Na	mg.L <sup>-1</sup>	9,56	3,35	304,92
Chloride	mg.L-1	2,24	3,16	372,85
Ca hardness	mg.L <sup>-1</sup>	5	5	96,16
Mg hardness	mg.L <sup>-1</sup>	5	5	47,25
T. Coliform	MPN/100mL	90,25	14,53	410,78
<i>E. coli</i>	MPN/100mL	10,25	3,58	4,81
Color	Cu	43,41	36,9	41,21

UpH: unit of hydrogen potential; NTU: nephelometric unit of turbidity; EC: electrical conductivity; CODs: soluble chemical oxygen demand; BOD<sub>5</sub>: biochemical oxygen demand; TSS: total suspended solids; MPN: most probable number; Cu: color unit. Averages per line.

The lower values of the UF permeate parameter compared to those of the treated ETP was expected due to the diameter of the pores retaining particles in the ultrafiltration- UF from 0.05 to 0.001  $\mu\text{m}$ , (Silva et al. 2023). The pH of the UF permeate, 8.51, was higher than that of the water inlet and that treated WTP, 7.18 and 7.35, respectively, and next to the 8.25 of the treated effluent from the ETP. The higher pH of the permeate effluent returned to the WTP inlet with the use of the acid coagulant may reduce the dosages of alkali. Membrane fouling varies with pH, with lower values at pH 10 than at 4 and 7 due to the increase in electrostatic repulsion forces between the membrane surface and the wastewater components (Beril et al. 2011).

The higher EC value of the UF permeate compared to that of the water entering and leaving the WTP, 4.43 mS/cm, 0.07 mS/cm and 0.04 mS/cm respectively, is due to the addition of chemicals during the manufacturing process and the ETP, while the EC values of the UF permeate and the ETP treated water, 4.41, are next. The increase in EC does not affect the mechanical process of pulp without boilers, where its removal is necessary (Zhu et al., 2024). The EC of 4.1 mS/cm in treated effluent from the thermomechanical pulp mill after nanofiltration (NF) allows its reuse in the manufacturing process (Caldeira et al. 2021; Caldeira et al. 2023).

The turbidity of the UF permeate and the input and output waters of the WTP was 0.56 NTU (98.7% removal efficiency), 13.44 NTU and 6.01 NTU, respectively, allowing their reuse with the treated effluent of the ETP, with a value of 43.29 NTU. This was expected because the average pore diameter of the UF membrane filtration retains more suspended solids than the sand and carbon filter system (Mousazadehgavan et al., 2024) of the WTP and the turbidity is related to the solids in the sample. The TSS of the UF permeate, 25.3 mg/L (50% removal

efficiency) and of the WTP inlet water, 20.3 mg/L, were next. The turbidity removal efficiency was better than that of UF in effluents from bleaching lines in kraft pulp mill, from 80% to 91%, however, that of TSS was lower in relation to the same, 83% to 94% (Filho et al. 2022) and the concentration similar to treated effluents from the thermomechanical pulp mill after NF, 23.0 mg/L (Caldeira et al. 2021).

The color of the UF permeate was similar to the water treated from the WTP, but it differed from that of the effluent treated at the ETP, after a removal efficiency by UF of 98.5%. This UF efficiency of 98.35% for color removal, due to the removal of dissolved materials by organic adsorption (Hong et al. 2007), was lower than the 99.8% in treated effluents from the thermomechanical pulp mill after NF (Caldeira et al. 2021), and higher than the 86% in effluent from the bleaching stage with peroxide and oxygen, from kraft mills after UF (Quezada et al. 2015). Color removal efficiencies of 34% to 48% in bleaching line effluents and 64% to 71% in white water were obtained in a kraft pulp mill after UF (Filho et al. 2022).

The BOD<sub>5</sub> concentration was 3.89 mg/L, 3.77 mg/L and 12.26 mg/L, respectively, in the WTP inlet and outlet water and in the UF permeate, with a removal efficiency by the UF of 81% compared to the treated effluent from the WTP, 64.40 mg/L. BOD removal efficiency of 99.2% was found in the NF permeate after conventional treatment of treated effluent from a thermomechanical pulp mill (Caldeira et al. 2021). The soluble COD concentration of the UF permeate, incoming and treated WTP water, 188.5 mg/L, 16.3 mg/L and 8.5 mg/L, respectively, was similar and with a UF removal efficiency of 70.3%, compared to the treated effluent from the ETP, 634.88 mg/L. Nanofiltration membranes in pulp and paper mill effluents removed 97%, 82%, 99% and 87%, respectively, of COD, chloride, sulphate and conductivity with the permeate, free of suspended solids and total hardness, satisfying the real quality of the process water (Beril et al. 2011). COD removal by UF was lower than the 98.8% using OI with urea traction solute in pulp and paper mill effluents after conventional treatment process (Singh et al. 2022) and higher than the 81.4% in treated effluents from thermomechanical pulp mill after NF (Caldeira et al. 2021).

Total coliform in the inlet and treated water of the WTP and in the permeate of the UF were at 90.25 MPN/100mL, 10.25 MPN/100mL and 410.78 MPN/100mL, respectively, and for *E. coli* at these points with 14.53 MPN /100mL, 3.58 MPN/100mL and 4.81 MPN/100mL, respectively. The presence of total coliforms in river water may be due to contact with soil and minerals along the water body and *E. coli* due to bacterial contamination by human or animal intestines (Pikl et. al, 2024).

The concentration of calcium, magnesium, sodium and chloride differed, and that of aluminum, copper, iron, phosphorus, manganese, nitrogen, potassium and hardness of calcium and magnesium were next between the permeate effluent from the UF and the water entering and leaving the WTP. This indicates that it is possible to reuse the permeate for the WTP inlet and outlet based only on the values for inorganic metals. The removal efficiency of the UF for the concentration of aluminum, calcium, copper, iron, phosphorus, magnesium, manganese, nitrogen, potassium and sodium, chloride, and calcium and magnesium hardness was 90.8%, 47.3%, 70.8%, 87.8%, 91.5%, 28.3%, 81.7%, 30.2%, 44.9%, 3.7%, 49.3%, 26.3% and 27.1%, respectively. Low-pressure osmosis removes a greater proportion of  $\text{Ca}^{2+}$ : 99%;  $\text{Mg}^{2+}$ : 99.4%;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 99.3%;  $\text{Cl}^-$ : 98%;  $\text{NO}_3^-$ : 92%; Na: 91% (Sehn, 2007) than mixed matrix membranes (MMM - M8):  $\text{Ca}^{2+}$ : 54%;  $\text{Mg}^{+2}$ : 56%; K: 35%;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 73%;  $\text{Cl}^-$ : 36–45%;  $\text{NO}_3^-$ : 50%; Na: 36–45% (Chaudhary & Maiti, 2020). The NF membrane removed 82%, 74%, 89%, 99%, 57%, 47%, 28% and 87% of iron, calcium, copper, manganese, magnesium, sodium, potassium and chlorides, respectively, in treated effluents from a thermomechanical pulp mill (Caldeira et al. 2021) confirming the efficiency of this technology to remove multivalent elements (Tahaikta et al. 2007).

Evaluating all the results of the organic and inorganic parameters, there is no specific limit that prevents the reuse of UF permeate, since for thermomechanical pulp and in companies that do not use boilers, the quality of the process water is not rigorous. It is recommended, depending on the quality of the permeate, that it be tested together with the water that enters the WTP, as it would have to undergo a treatment process in the WTP.

### 3.3 Quality and destination of UF retentate

The organic and inorganic results of the UF retentate and the treated effluent in the ETP, were similar in some parameters and differed in others (Table 4).

Table 4. Parameters (average) and units of hydrogen potential unit (UpH), electrical conductivity (EC), nephelometry turbidity unit (NTU), soluble chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand ( $\text{BOD}_5$ ), total suspended solids (TSS), Al, Ca, Cu, Fe, P, Mg, Mn, N, K, Na total concentrations, chloride, Ca and Mg hardness, total coliform (T. coliform), *Escherichia coli* (E.coli), color unit (CU) and most probable number (MPN) of the effluent treated at the ETP (T.ETP) and UF retentate (Reten.UF)

Parameters	Unid.	T. ETP	Reten.UF
------------	-------	--------	----------

pH	UpH	8.25±0.14b	8.28±0.12a
EC	mS/cm	4.71±0.32b	4.66±0.34a
Turbidity	NTU	43.29±10.00b	47.06±11.00a
CODs	mg.L <sup>-1</sup>	634.88±185.00b	596.00±187.00a
BOD <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	64.40±61.00a	5.35±4.28a
TSS	mg.L <sup>-1</sup>	50.50±14.00b	54.25±15.00a
Total Al	mg.L <sup>-1</sup>	17.81±9.74a	28.55±12.34a
Total Ca	mg.L <sup>-1</sup>	23.85±4.92b	25.62±8.79a
Total Cu	mg.L <sup>-1</sup>	0.024±0.010b	0.010±0.005a
Total Fe	mg.L <sup>-1</sup>	2.30±1.94a	0.52±0.16a
Total P	mg.L <sup>-1</sup>	6.23±4.97b	3.97±0.81a
Total Mg	mg.L <sup>-1</sup>	20.28±5.73b	24.08±9.74a
Total Mn	mg.L <sup>-1</sup>	1.42±1.13b	1.56±0.88a
Total N	mg.L <sup>-1</sup>	12.11±4.29b	11.80±3.93a
Total K	mg.L <sup>-1</sup>	145.38±46.39b	197.57±70.84a
Total Na	mg.L <sup>-1</sup>	316.60±278.73b	519.71±205.20a
Chloride	mg.L <sup>-1</sup>	734.94±219.47b	668.53±68.69a
Ca hardness	mg.L <sup>-1</sup>	130.40±87.22b	55.98±33.40a
Mg hardness	mg.L <sup>-1</sup>	64.83±35.10b	40.56±18.75a
T. coliforms	MPN/100mL	66687.00±10352.00b	15366.51±2220.00a
<i>E. coli</i>	MPN/100mL	230.89±222.00b	222.65±216a
R./t. color	CU	2771.61±883b	1010.36±401a
Salinity	%	-	0.249

Means and standard error followed by the same letter per line do not differ by Tukey's test at a 5% probability of error level.

The similar parameters of the UF retentate with those of the treated effluent in the ETP indicate that they can be discarded together. This retentate could also be returned to some stages of the ETP, such as to the activated sludge system, undergoing treatment to remove organic load, after assessing the possible saturation of the aerobic biological system. Furthermore, it could be used in fertigation, since its salinity was 0.25%, based on the EC value of 4.66 mS/cm, classifying the UF retentate as fresh water, which must be equal to or lower than 0.5%, Resolution 357/2005 of the CONAMA (Brazil, 2005). This salinity result was similar to that of

the NF membrane retentate of 0.29% in effluents from a thermomechanical pulp mill (Caldeira et al. 2023).

The values of COD, BOD<sub>5</sub>, color, turbidity, TSS, pH, EC, iron, calcium, copper, magnesium, manganese, sodium, potassium, phosphorus, nitrogen, aluminum, chlorides and calcium and magnesium hardness of the UF retentate were, respectively, of 596 mg/L, 5.35 mg/L, 1010.4 uC, 47.06 UNT, 54.25 mg/L, 8.28, 4.66 mS/cm, 0.52 mg/L, 25.62 mg/L, 0.010 mg/L, 24.08 mg/L, 1.56 mg/L, 519.71 mg/L, 197.57 mg/L, 3.97 mg/L, 11.80 mg/L, 28.55 mg/L, 668.53 mg/L, 55.98 mg/L and 40.56 mg/L. These results were similar to those of CODs, BOD, color, turbidity, TSS, pH, EC, Fe, Ca, Cu, Mg, Mn, Na, K and chlorides of NF membrane retentate respectively of 365 mg/L, 37 mg/L, 1179 CU, 9.6 UNT, 133 mg/L, 8.60, 5.30 mS/cm, 4.79 mg/L, 14.70 mg/L, 0.16 mg/L, 25.6 mg/L, 0.29 mg/L, 643 mg/L, 88 mg/L and 34809.2 mg/L in a thermomechanical pulp mill effluent (Caldeira et al. 2023).

The values of the organic and inorganic parameters and the salinity classify the UF retentate as Class I brackish water, according to the Brazilian Standard (Brazil, 2005) and, therefore, recommended for the same uses as freshwater I and II, in tree, cereal and forage crops (Brazil, 2005). However, the use of the concentrate should be controlled according to the soil characteristics and the crop and can be applied to those with highly tolerant plants to salts, such as *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus camaldulensis* (Feikema and Baker, 2011) and sugarcane (dos Santos et al., 2020), and in basic and very permeable soils (Hacifazlıoğlu et al., 2018). The use of effluent was better than the brackish or seawater as a feed solution in the forward osmosis process of fertilizers in agricultural application (Chekli et al. 2017).

#### 4 CONCLUSIONS

The reuse of effluents from pulp mills in the industrial process necessarily requires the adoption of tertiary treatment, since conventional treatments do not provide the effluent with the quality necessary for its safe and efficient reuse.

The use of ultrafiltration (UF) as a tertiary stage emerges as a viable alternative to partially close the water cycle, helping to reduce the capture of water resources and making the production process more sustainable. The organic and inorganic parameters of the UF permeate were better than those of the treated effluent from the effluent treatment plant (ETP) and it may be returned to the inlet of the water treatment plant (WTP).

Increasing the RP of UF from 35.5% to 85-90% makes it feasible to apply this technology after conventional effluent treatment in an industrial scale.

Furthermore, the retentates produced by UF have characteristics suitable for use in fertigation, as long as the type of soil and the crops involved are taken into account. However, it is important to monitor this use closely, with continuous monitoring, especially to check for possible toxicities, thus ensuring both environmental and agricultural safety. The UF retentates are Class I brackish water, according to the Brazilian Standard, and can be applied to tree species, cereals and fodder crops, according to the soil and the crop characteristics, and to highly salt-tolerant crops and basic and very permeable soils. Monitoring the application of membrane retentate from pulp mill effluents in fertigation should include toxicity tests to determine whether it can be applied continuously.

Thus, tertiary treatment by membranes proves to be a promising solution both for the internal reuse of water in industry and for taking advantage of byproducts in agricultural activities, supporting circular economy practices and more efficient management of resources.

Aligned with the circular economy and efficient resource management guidelines, the results of this study are in line with the sustainable development goals (ODS) for guidelines 2. Zero hunger and sustainable agriculture; 9. Industry, innovation and infrastructure; 11. Sustainable cities and communities; 12. Responsible consumption and production; 14. Life below water and 15. Life on land; developing studies that promote sustainable technologies in industries fostering innovation; concern with the consumption of natural resources and those dependent on them; seeking sustainable agriculture with the least use of agricultural fertilizers and concern with the global water shortage and also reusing treated effluents.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors thank the Brazilian agencies “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Código Financeiro 001)”, “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)”, “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)”, “Sociedade de Investigações Florestais (SIF)”, “Universidade Federal de Viçosa (UFV)” and the Forestry Division of the “Companhia Melhoramentos”.

## **REFERENCES**

- APHA/AWWA/WEF, 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23RD Edition. <https://doi.org/ISBN 9780875532356>
- Beril Gönder, Z.B., Arayici, S., Barlas, H., 2011. Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane

- fouling. *Separation and Purification Technology*, 76, 292-302.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.018>
- Brasil (2005) Resolução 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA. (Conselho Nacional de Meio Ambiente)
- Birniwa, A.H., Habibu, S., Abdullahi, S.S., Mohammad, R.E.A., Hussaini, A., Magaji, H., Al-dhawi, B.N.S., Noor, A., Jagaba, A. H., 2024. Membrane technologies for heavy metals removal from water and wastewater: A mini review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100538. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100538>
- Bon, D.C., Okada, D.Y., Coneglian, C.M.R., 2022. Benefits of biological additive inoculation in the treatment of effluent from the paper recycling industry. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103269. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103269>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Rodrigues, F.de A., Colodette, J., Zanuncio, A.J.V., 2023. Aspen Plus simulation for effluent reuse in thermomechanical pulp mills. *Water Science and Technology* 88 (3), 751–762. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.242>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Colodette, J.L., Rodrigues, F.A., Da Mata, R.A., Menezes, K.S., Vieira, J.C., Zanuncio, A.J.V., 2021. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of the Total Environment*, 63, 142996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142996>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Zanuncio, A.J.V.A., Filho, J.R.R.C., 2023. Fertirrigation with nanofiltration retentate from thermomechanical pulp mill effluents. *Industrial Crops and Products*, 199, 116713. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116713>
- Chaudhary, M., Maiti, A., 2020. Fe–Al–Mn@chitosan based metal oxides blended cellulose acetate mixed matrix membrane for fluoride decontamination from water: Removal mechanisms and antibacterial behavior. *Journal of Membrane Science*, 611, 118372. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118372>
- Chekli, L., Kim, Y., Phuntsho, S., Li, S., Ghaffour., Leiknes, T., Shon, H.K., 2017. Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for sustainable agriculture and water reuse in arid regions. *Journal of Environmental Management*, 187, 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.021>
- Coelho, A.P., Da Silva, M.F., De Faria, R.T., Fernandes, C., Dantas, G. de F., Santos, G.O. Long-term impact of fertigation with treated sewage effluent on the physical soil quality. *Environmental Pollution*, 266, 115007, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115007>

- Feikema, P.M., Baker, T.G., 2011. Effect of soil salinity on growth of irrigated plantation Eucalyptus in south-eastern Australia. *Agricultural Water Management*, 98, 1180–1188. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2011.03.005>
- Filho, J.R.R.C., Silva, C.M. Caldeira, D.C.D.C., Dalvi, L.C., Nascimento, D.A., Leite, R.S., Veloso, M.V.G., Agostinho, L.L. F., Timbalari, G., Cappon, H., Viola, Z., das G.G.V., Maria, M.A., 2022. Ultrafiltration and reuse opportunities of sectorial effluents from a kraft pulp mill in Brazil. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 38(1), 171–179. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0030>
- Gonçalo Filho, F., Ferreira Neto, M., Fernandes, C. dos S., Sá, F.V. da S., Dias, N. da S., De Medeiros, J.F. Nutrient support via fertigation with domestic effluent and growth of cotton. *Semina: Ciências Agrárias*, 41, 1135, 2020. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2020v41n4p1135>
- Hacıfazlıoğlu, M.C., Tomasini, H.R., Kabay, N., Bertin, L., Pek, T.Ö., Kitiş, M., Yiğit, N., Yüksel, M., 2018. Effect of pressure on desalination of MBR effluents with high salinity by using NF and RO processes for reuse in irrigation. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.001>
- Hong, Y.S., Zhou, H., Zytner, R.G., 2007. Combining ultrafiltration process with coagulation pretreatment for pulp mill wastewater treatment. *Environmental Technology*. 28(9), 995–1006. <https://doi.org/10.1080/09593332808618860>
- Hubbe, M.A., Metts, J.R., Hermosilla, D., Blanco, M.A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M., Elliott, A., 2016. Wastewater treatment and reclamation: a review of pulp and paper industry practices and opportunities, *Bioresources* 11, 7953–8091, <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.hubbe>
- Jung, D.H., Lee, J., Kim, D.Y., Lee, Y.G., Park, M., Lee, S., Yang, D.R., Kim, J.H., 2011. Simulation of forward osmosis membrane process: Effect of membrane orientation and flow direction of feed and draw solutions, *Desalination*, 277 (1-3), 83–91, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.001>
- Kumar, A., Srivastava, N.K., Gera, P., 2021. Removal of color from pulp and paper mill wastewater-methods and techniques- a review, *Journal of Environmental Management*, 298, 113527, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>
- Kumar, D., Sharma, C., 2020. Reduction of chlorophenols and sludge management from paper industry wastewater using electrocoagulation process, *Separation Science and Technology*, 55 (15), 2844–2854, <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1646761>

- Manskinen, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., 2011. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal*, 166, 954–961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.082>
- Monte, H.M. do e Albuquerque, A., 2010. *Reutilização de Águas Residuais*. Editora ERSAR, Lisboa, Portugal. ISBN: 978-989-8360-01-4.
- Mousazadehgavan, M., Khademi, S., Naeini, A.M., Yoosefdoost, I., Vashisht, V., Hashemi, M., Manouchehri, M., Hashim, K., 2024. Fate of micro- and nanoplastics in water bodies: A critical review of current challenges, the next generation of advanced treatment techniques and removal mechanisms with a special focus on stormwater. *Journal of Water Process Engineering*, 67, 106159. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106159>
- Muhammed, H.A., Yahaya, A., Abdullahi, S.S., Jagaba, A.H., Birniwa, A.H., 2023. Mitigating water contamination by controlling anthropogenic activities of organochlorine pesticides (OCPs) for surface water quality assurance. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100474. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100474>
- Pikl, J.R., Lobnik, A., Ros, M., Khiar, H.E., Uranjek, N., 2024. Microfibrils and coliforms determination and removal from wastewater treatment effluent. *Cleaner Engineering and Technology*, (22) 100806. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100806>
- Quezada, R., Silva, C. M., Hofstedt, C., Berglin, N., Rezende, A.A.P., 2015. Reuse of ultrafiltration membrane permeate and retentate of (EPO) filtrates from a kraft pulp mill. *Appita Journal: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 68(4), 338-343. ISSN:1038-6807
- Sehn, P., 2008. Fluoride removal from extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, *Desalination*, 223, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.077>
- Silva, C.M., Morais, I.L.H., Ortiz, I.A.S., 2023. *Separação por membranas o tratamento de água e efluente domésticos e industriais*. 1. Ed. Curitiba. Appris Editora. ISBN 978-65-250-4814-7.
- Silva, Í.N., Fontes, L.O., Tavella, L.B., Oliveira, J.B., Oliveira, A.C., 2011. Qualidade de água na irrigação. *ACSA, Agropecuária Científica no Semi-Árido*, 07, 01–15. <http://dx.doi.org/10.30969/acsa.v7i3.134>
- Singh, N., Gautam, Y., Balakrishnan, M., Basu, S., 2021. Separation of lignin from pulp and paper mill wastewater using forward osmosis process, *Material Today Proceedings*, 47, 1423–1429, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.215>

- Singh, S.K., Sharma, C., Maiti, A., 2022. Forward osmosis to treat effluent of pulp and paper industry using urea draw-solute: Energy consumption, water flux, and solute flux. *Separation and Purification Technology* 278, 119617. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119617>
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW), 2000. Method 4500-Cl Chlorine (Residual)\* 4500-Cl A., 56–69. [https://edgeanalytical.com/wp-content/uploads/DrinkingW\\_SM4500-Cl.pdf](https://edgeanalytical.com/wp-content/uploads/DrinkingW_SM4500-Cl.pdf)
- Suwaileh, W., Johnson, D., Hilal, N. Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. *Desalination*, 491, 114559, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114559>
- Tahaikta, M., El Habbani, R., Ait Haddou, A., Achary, I., Amor, Z., Taky, M., Alami, A., Boughriba, A., Hafsi, M., Elmidaoui, A., 2007. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, 212, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.003>
- TAPPI, 2006. TAPPI T 266 om-18. Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy. <http://www.tappi.org/content/SARG/T266.pdf>
- Van Geluwe, S., Braeken, L., Van der Bruggen, B., 2011. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review. *Water Research*, 45, 3551–3570. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.016>
- Wu, T.Y., Mohammad, A.W., Jahim, J.Md., Anuar, N., 2007. Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane: effect of pressure on membrane fouling, *Biochemical Engineering Journal*, 35, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.01.029>
- Zhu, Z., Mao, C., Li, T., Zhou S., He, M., 2024. Electroflocculation kinetics of humic acid removal from boiler make-up water using Al-base electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 318, 129228. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129228>

## **CAPÍTULO 4**

### **COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA**

**COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A  
MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE  
POLPA CELULÓSICA TERMOMECHANICA**

Daiane Cristina Diniz Caldeira<sup>1,\*</sup>, Cláudio Mudadu Silva<sup>1</sup>, Bruna Virgínia Rodrigues<sup>1</sup>, Fábio de Ávila Rodrigues<sup>2</sup>, Maurino Magno De Jesus Junior<sup>2</sup>, Antonio José Vinha Zanuncio<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mails: daianediniz71@gmail.com; mudadusilva@gmail.com; brunavcrodrigues@gmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900 Viçosa, Minas Gerais, Brasil. E-mails: fabio.rodrigues@gmail.com, maurinomjj@gmail.com

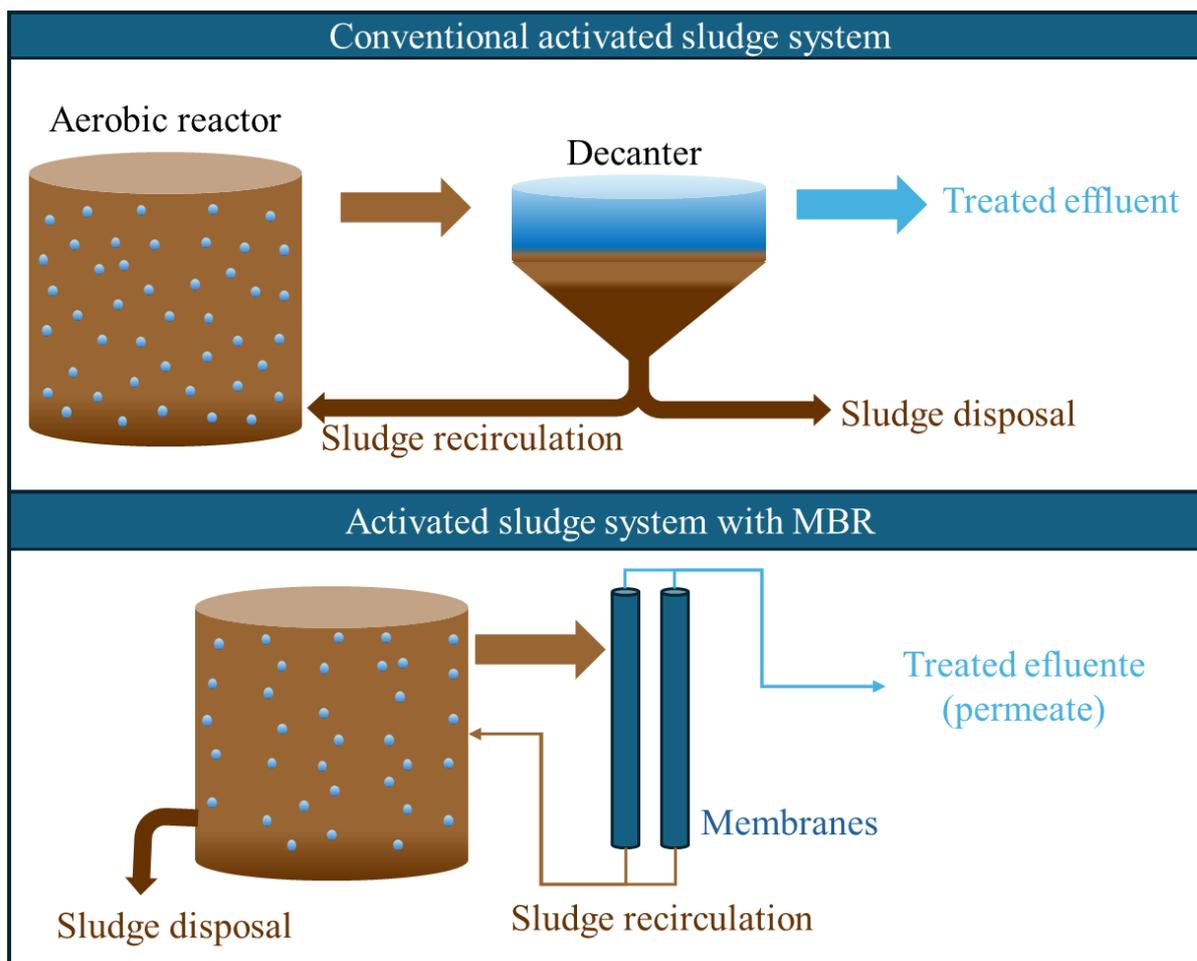
<sup>3</sup>Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, 38500-000 Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil. E-mail: ajvzanuncio@ufu.br

**\*Corresponding author:**

Daiane Cristina Diniz Caldeira, Laboratório de Celulose e Papel/LCP, Departamento de Engenharia Florestal/DEF, Universidade Federal de Viçosa/UFV, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 36570-900, Tel.: +55 31 3612-4221 / +55 31 97182-8595, E-mail: daianediniz71@gmail.com

## COMPARAÇÃO ENTRE LODOS ATIVADOS E BIORREATOR A MEMBRANAS (BRM) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICA DE POLPA CELULÓSICA TERMOMECÂNICA

### Gráfico resumo



### Pontos de destaques

- Sistema de MBR com membranas de UF melhora a qualidade do efluente tratado possibilitando o seu reuso
- O sistema convencional de tratamento de efluentes pode ser aperfeiçoado sem aumento de área
- Efluentes tratados por sistemas convencionais não são adequados para reuso
- O permeado da UF de BRM reduziu a DQO solúvel, DBO<sub>5</sub>, turbidez, SST e cor em, respectivamente, 80%, 87%, 98%, 86% e 84% em relação ao efluente tratado por processo convencional

## **Comparação entre lodos ativados e biorreator a membranas (BRM) no tratamento de efluentes de fábrica de polpa celulósica termomecânica**

### **Resumo**

O tratamento de efluentes industriais por meio de biorreatores de membrana (BRM) visa atender às exigências de descarte e possibilitar o reuso da água no processo produtivo. O objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho de um sistema convencional de tratamento de efluentes de uma fábrica de polpa celulósica termomecânica ao de um biorreator a membrana (BRM), em escala piloto. Além disso, buscou-se avaliar o potencial de reuso do permeado do BRM no processo fabril, através de uma simulação computacional, considerando suas características físico-químicas e biológicas. O processo convencional da estação de tratamento de efluentes (ETE) da fábrica é composto por uma sequência de etapas: tratamento preliminar; tratamento primário por coagulação, floculação e flotação físico-química; tratamento secundário anaeróbico em um reator; e tratamento aeróbico por processo de lodos ativado. Membranas de ultrafiltração (UF) foram utilizadas em uma planta piloto de BRM, utilizando o lodo aeróbico proveniente do sistema industrial. A qualidade físico-química e biológica do permeado gerado foi comparada à do efluente tratado na ETE e às águas de entrada e saída na estação de tratamento de água (ETA) da fábrica. Por meio de simulações no software Aspen Plus®, avaliou-se o acúmulo de elementos não processuais (Fe, Cu e Mn), no processo de branqueamento da polpa, considerando o reuso do permeado da UF em substituição de água tratada nas proporções de 50%, 75% e 100. A ultrafiltração apresentou fluxo de permeado de 12,17 L/m<sup>2</sup>.h, recuperação de permeado (RP) de 42,9% e fator de concentração (FC) de 0,571. A retenção promovida pela membrana contribuiu para a redução significativa dos parâmetros qualitativos, orgânicos e inorgânicos, quando comparados ao efluente do processo convencional da ETE, apresentando características similares às das águas da ETA. O permeado obtido por ultrafiltração (UF) apresentou melhoria na qualidade em comparação ao efluente tratado pelo processo convencional da ETE, com reduções de 80% na demanda química de oxigênio (DQO) solúvel, 87% na demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), 98% na turbidez, 86% nos sólidos suspensos totais (SST) e 84% na cor. Esses resultados indicam que o permeado da BRM possui qualidade físico-química e biológica compatível para ser reutilizado, parcial ou totalmente, no processo produtivo. A simulação computacional revelou que as concentrações dos elementos não processáveis (ENP), atingem seus valores máximos após o estado estacionário. Observou-se um aumento das concentrações de Mn e Cu com o reciclo de 50%, 75% e 100% do permeado da UF em substituição da água tratada da ETA, enquanto a

concentração de Fe diminuiu. Com base nesses resultados, recomenda-se que o permeado da UF de BRM seja direcionado para a entrada da ETA, ao invés de inserido diretamente no processo produtivo, a fim de mitigar o acúmulo de ENP e preservar a estabilidade do sistema.

**Palavras-chave:** Aspen Plus; filtração por membranas; reuso; simulação computacional; tratamento convencional de efluentes; ultrafiltração.

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de polpa celulósica pode acontecer através de processos químicos ou mecânicos. Dentre os processos mecânicos, o termomecânico consiste na impregnação de vapor em toras ou cavacos de madeira antes do seu desfibramento e se destaca na produção de polpa celulósica de alto rendimento (Colodette & Gomes, 2015). Cultivos florestais têm garantido o crescimento da indústria de polpa celulósica no Brasil, devido ao baixo preço de produção da madeira, mas essa atividade fabril gera impactos ambientais, como o alto consumo de água e geração de efluentes (caldeira et al., 2023).

Os efluentes provenientes da indústria de polpa celulósica apresentam, em geral, baixos teores de nutrientes e elevada resistência à degradação, em razão, principalmente, da presença de lignina oriunda da madeira (Caldeira et al., 2021; Caldeira et al., 2023). O sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados é o mais utilizado no mundo em diferentes ramos industriais, em virtude de sua boa estabilidade e fácil operação. No entanto, essa tecnologia demanda elevado consumo de energia e gera grande quantidade de lodo biológico (Krzeminski et al. 2012; Yan et al. 2012, Bon et al. 2020). Nesse contexto, os biorreatores de membranas (BRM) despontam como uma alternativa promissora, capaz de superar deficiências do processo convencional de lodos ativados (Giron et al., 2023).

O sistema de biorreator de membranas (BRM) integra mecanismos biológicos e físicos para remover poluentes orgânicos e sólidos suspensos em efluentes. Essa tecnologia é composta por um reator biológico, onde microrganismos degradam a matéria orgânica, associado a um módulo de membranas responsável pela retenção dos sólidos e dos microrganismos (Tang et al., 2022; Zheng et al., 2025). Em razão da sua elevada eficiência, o BRM representa uma alternativa aos sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias, sendo capaz de atender a padrões mais rigorosos de qualidade para o descarte final (Yan et al. 2012; Tang et al., 2022). Ademais, a etapa de filtração por membrana em BRM elimina a necessidade de um decantador secundário, promovendo a remoção dos sólidos suspensos (Jijingi et. al, 2024; Zheng et al., 2025).

O sistema de biorreator a membranas (BRM) apresenta-se como uma tecnologia atrativa para o tratamento e gerenciamento de efluentes, destacando na melhoria da qualidade do efluente tratado, pela desinfecção adequada, pela capacidade de operar com altas cargas volumétricas e pela menor necessidade de área para instalação, além da redução na geração de lodo (Krzeminski et al. 2012; Yan et al. 2012). Em comparação, o sistema convencional de lodos ativados necessita de maiores áreas para garantir a manutenção de uma população

microbianas eficiente na degradação da matéria orgânica, operando normalmente, com concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) entre 4.000 e 6.000 mg/L, enquanto o BRM pode operar com concentrações de 8.000 a 12.000 mg/L, mantendo ou até mesmo superando a eficiência de tratamento (Tang et al., 2022; Zheng et al., 2025). Entre as vantagens adicionais do BRM, destacam-se a eliminação da necessidade de um decantador secundário e a retenção de arrastes de lodo junto ao efluente tratado (Yang et al., 2024). No entanto, a presença de sólidos coloidais e suspensos no reator biológico pode causar incrustações nas membranas durante o processo de filtração, resultando na redução do fluxo de permeado (Yang et al., 2024; Krzeminski et al. 2012; Yan et al. 2012), no aumento do consumo de energia e reagentes para a limpeza, na diminuição da vida útil das membranas, fatores que podem limitar o uso generalizado dessa tecnologia (Banti et al., 2020).

A busca por melhoria na qualidade do efluente tratado, possibilitando o seu reuso nos processos fabris é a aspiração das indústrias. Contudo, o fechamento do circuito de água pode comprometer a qualidade do produto, aumentar o consumo de insumos e causar problemas de incrustações e corrosões em tubulações e equipamentos (Souza et al., 2018), devido, geralmente, ao acúmulo de elementos não processáveis (ENP), principalmente cobre, ferro e manganês, encontrados na madeira e nas matérias primas utilizadas (Manskinen et al., 2011). Nesse contexto, modelos computacionais de simulação de processos industriais, a partir de dados primários, experimentais ou reais, têm se mostrado ferramentas eficazes para a realização de balanços de massa e a identificação do acúmulo de compostos e elementos químicos nos circuitos internos das fábricas, possibilitando avaliar a viabilidade do reciclo de água antes de ser instalado (Dogbe et al., 2018; Saidi and Kadkhodayan, 2020). O software ASPEN PLUS®, amplamente utilizado para simular processos da indústria petroquímica, pode ser adaptado para outros ramos industriais, incluindo o setor de polpa celulósica (Dogbe et al., 2018).

O processo de branqueamento da polpa celulósica, considerado a etapa de maior demanda hídrica e, conseqüentemente, a principal fonte de geração de efluentes nas fábricas de celulose (Caldeira et al., 2021; Caldeira et al., 2023), tem sido o principal foco da busca de tecnologias voltadas à redução e ao reuso da água. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho do sistema convencional de tratamento de efluentes de uma fábrica de polpa celulósica termomecânica com o permeado obtido de um biorreator de membrana (BRM), em escala piloto, além de avaliar a viabilidade de reuso do permeado no processo fabril por meio de simulação computacional, considerando as suas características físico-químicas e biológicas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Efluente tratado no sistema de lodos ativados

O experimento foi conduzido na estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma fábrica brasileira de polpa celulósica termomecânica. O sistema de tratamento compreende as seguintes etapas: tratamento preliminar por peneira rotativa; tratamento primário por decantação primária e processo químico com coagulação, floculação e flotação; e tratamento secundário constituído por processos biológicos anaeróbio seguido de aeróbio, sendo este último operado por meio do sistema de lodos ativados, para tratamento dos efluentes industriais e domésticos. Esse último efluente, é inserido no tratamento no processo de lodos ativados.

O lodo aeróbio proveniente do sistema industrial foi também utilizado na unidade piloto do biorreator de membrana (BRM), apresentando concentração de sólidos suspensos totais (SST) de 6.000 mg/L e de sólidos suspensos voláteis (SSV) de 4.500 mg/L. Ambos os processos, de lodos ativado e de BRM, receberam o efluente tratado pelo processo anaeróbio (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização do efluente tratado no processo anaeróbio de alimentação do sistema de lodos ativados e do BRM

Parâmetros	Unidades	Efluente tratado no reator anaeróbio
pH	UpH	7,30
Condutividade elétrica (CE)	mS/cm	5,25
Turbidez	UNT	476
Demanda química de oxigênio solúvel (DQOs)	mg.L <sup>-1</sup>	2058
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	mg.L <sup>-1</sup>	820
Sólidos suspensos totais (SST)	mg.L <sup>-1</sup>	1310

UpH: unidade de potencial hidrogeniônico; UNT: unidade nefelometria de turbidez. Valores médios.

Foram determinadas as seguintes variáveis nos efluentes tratados pelo sistema de lodos ativados e no permeado do BRM: a demanda química de oxigênio solúvel (DQOs), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), sólidos suspensos totais (SST), cor, pH, turbidez, condutividade elétrica (CE), coliformes totais, *Escherichia coli* (*E. coli*), metais (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, N, Na, e P totais), dureza de Ca, dureza de Mn e cloretos. As análises seguiram

os protocolos recomendados pelos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) (APHA/AWWA/WEF, 2017), TAPPI T266 om-02 (TAPPI, 2006) e o método 4500-Cl<sup>-</sup> Chlorine (SMEWW 4500-Cl, 2000).

As amostragens foram realizadas diariamente, de segunda a sexta-feira, com coleta composta ao longo do dia do tratado por lodos ativados e por BRM, com quatro repetições para as variáveis CE, DQOs, pH, turbidez e SST. As demais variáveis (coliformes totais, cor, DBO<sub>5</sub>, *E. coli*, metais (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Mg, N, Na, e P totais), dureza de Ca e Mn e cloretos) foram monitoradas semanalmente por meio de coletas pontuais com quatro repetições para os dois efluentes.

## 2.2 Operação do sistema BRM, em escala piloto

A planta piloto do sistema foi composta por um tanque de 5 m<sup>3</sup>, simulando o reator aeróbio, cujo efluente e lodo foram direcionados para membrana de ultrafiltração (UF), simulando um sistema integrado de biorreator de membranas (BRM)

A operação do sistema piloto de BRM foi conduzida por 30 dias consecutivos, durante o expediente administrativo da empresa, sendo interrompida em feriados e durante as paradas operacionais da fábrica. A performance das membranas foi monitorada por meio de medições horárias manuais de vazão e de pressão de entrada e saída da UF, visando manter condições operacionais estáveis e identificar a necessidade de intervenções de limpezas.

O sistema de ultrafiltração foi composto por membrana de fibra oca, fabricadas em politetrafluoretileno (PVDF), modelo UF<sup>1</sup>IB160, com área de filtração de 20 m<sup>2</sup>, comprimento de 1.100 mm, largura de 160 mm e diâmetro médio de poros de 0,012 µm. As vazões de alimentação registrada na entrada do módulo UF foram de até 3.000 L/h, com média operacional de 1.433 L/h, e pH do sistema variando entre 5,0 e 9,0.

As limpezas automáticas com água limpa foram realizadas diariamente, e a retrolavagem (*backwash*) ocorreu a cada 25 minutos. As limpezas químicas (*Clean in Place – CIP*) na UF foram realizadas manualmente em dias alternados ou quando necessário, com duração de 25 minutos, devido ao aumento de pressão operacional. O procedimento de CIP envolveu a seguinte sequência de químicos: submersão no ácido nítrico 53% por 10 minutos, enxague com água por dois minutos, submersão em solução de hidróxido de sódio a 50% por 10 minutos, seguida de enxague com água por três minutos.

O fluxo do permeado (J) em L/m<sup>2</sup>.h foi calculado com a Equação 01

$$J \text{ (L/m}^2\text{.h)} = Q / A$$

Equação 01

Onde A é a área da membrana (m<sup>2</sup>) e Q a vazão de permeado (L/h).

A taxa de recuperação de permeado (RP%) foi calculada com a Equação 02

$$RP (\%) = Q / Q_e \times 100 \quad \text{Equação 02}$$

Onde Q é a vazão de permeado (L/h) e Q<sub>e</sub> a vazão de entrada (L/h)

O fator de concentração (FC) foi calculado com a Equação 03

$$FC = Q_{\text{conc.}} / Q_e \quad \text{Equação 03}$$

Onde Q<sub>conc.</sub> É a vazão do concentrado (L/h) e Q<sub>e</sub> a vazão de entrada (L/h)

Um maior valor de FC indica maior recuperação do permeado.

### 2.3 Água da Estação de Tratamento de Água (ETA)

O processo da estação de tratamento de água (ETA) foi composto por um sistema primário de tratamento físico-químico, envolvendo as etapas de coagulação, floculação e decantação, seguido por filtração em leitos de areia e carvão. A água bruta utilizada na ETA foi captada de um rio. Os mesmos parâmetros, orgânicos e inorgânicos, do permeado da BRM foram caracterizados para a água bruta e tratada da ETA, com quatro repetições.

### 2.4 Simulação computacional

A carga aplicada de produtos químicos e as condições do branqueamento foram fornecidas pela empresa e variaram com a alvura final da polpa (75% ISSO). O diagrama de blocos simulado no software Aspen-Plus® (Figura 1) consistiu em um estágio de branqueamento com consistência da polpa de 28%, tempo de reação de 2 h à 80°C, adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético). As suas reações químicas do branqueamento, que acontecem de forma simultâneas, são apresentadas a seguir.

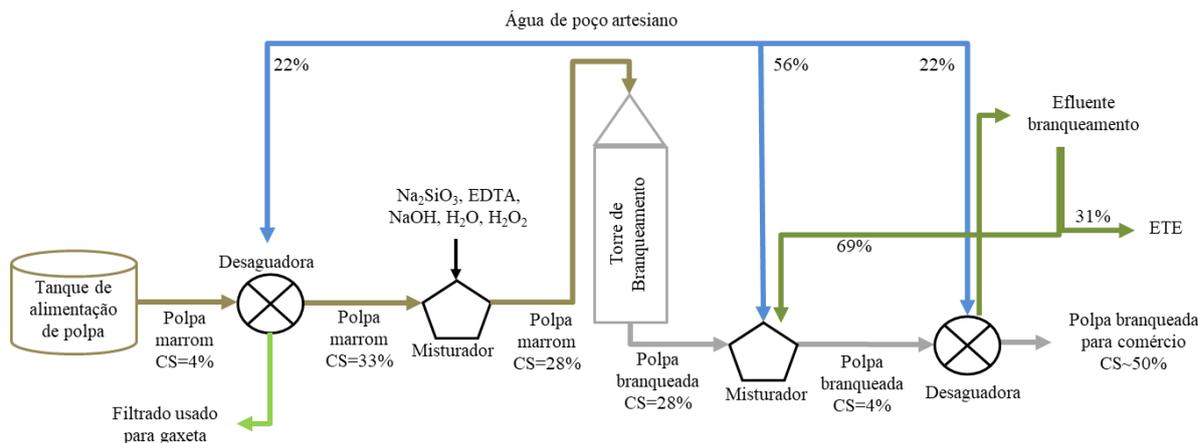
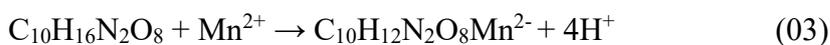


Figura 1. Fluxograma da planta de branqueamento.

Reação 1 – Reação de quelação: o quelante ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ) reage com os metais de transição (Fe, Cu e Mn) e neutraliza os mesmos (reação 1:1).



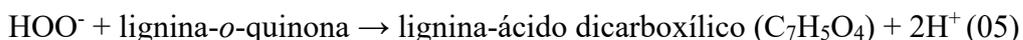
O EDTA atua como agente quelante removendo seletivamente metais de transição (Fe, Cu e Mn) e preservando na polpa os cátions benéficos, principalmente o magnésio ( $Mg^{2+}$ ). O Mg inibe a decomposição do peróxido de hidrogênio, por ter maior afinidade com cátions de carga maior (Colodette and Gomes, 2015).

Reação 2 – Reação de formação do ânion perhidroxila: O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), em meio alcalino (NaOH), forma o ânion perhidroxila ( $HOO^-$ ), que é um forte oxidante.



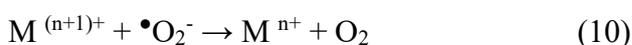
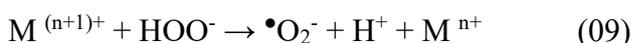
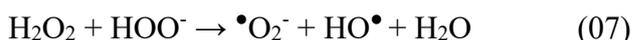
Reação 3 – Reação de alveamento da polpa: O ânion perhidroxila ( $HOO^-$ ) reage com os grupos cromóforos da lignina e dos extrativos quebrando os anéis aromáticos e promovendo o alveamento da polpa. Como a lignina possui elevado coeficiente de absorção de luz, sua contribuição para a cor é muito maior que a dos extrativos cuja influência é considerada mínima nesse processo (Colodette and Gomes, 2015). Por esse motivo, o modelo de reação contempla apenas a interação da lignina entre o perhidroxila e não dos extrativos. O cromóforo *orto*-quinona ( $C_7H_6O_2$ ) foi considerado por ser o mais representativo na polpa de eucalipto, dentre

os cinco tipos formados pela polimerização de três 161lcoois: coumaril (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), coniferil (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) e sinapil (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) que estão ligados a lignina, gerando a cor na polpa.

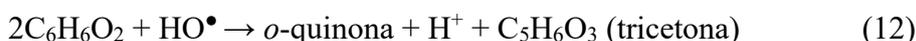


Reação 4 – Reação da celulose e da hemicelulose: Apesar de representarem uma elevada porcentagem de carboidratos na madeira, a celulose e a hemicelulose não participam das reações de alveamento, uma vez que apresentam coloração quase totalmente branca e possuem baixos coeficientes de absorção de luz (Colodette and Gomes, 2015; Rajendran et al., 2014).

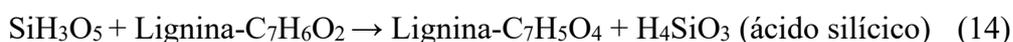
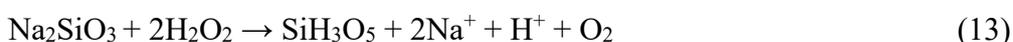
Reação 5 – Reação de decomposição do peróxido de hidrogênio: Nesta etapa, os metais de transição (M) sequestram e degradam o peróxido de hidrogênio impossibilitando a formação de ânions perhidroxila necessários ao alveamento da polpa:



Reação 6 – Reação de escurecimento da polpa: Os fenóis livres, presentes na lignina, são incolores (leucocromóforos) e reagem com os oxidantes eletrolíticos gerados na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio formando os grupos cromóforos, reação conhecida como escurecimento da polpa. Os fenóis livres siringol, catecol e guaiacol se destacam entre aqueles da lignina de eucalipto de polpa TMP. O catecol é o mais representativo com a fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Os oxidantes eletrolíticos  $\bullet\text{O}_2^-$  e  $\text{HO}\bullet$  resultam da reação de decomposição:



Reação 7 - Reação de formação do peroxissilicato: Os aditivos (geralmente o silicato de sódio - Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), adicionados, opcionalmente, ao processo de branqueamento reagem com o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) formando o peroxissilicato (SiH<sub>3</sub>O<sub>5</sub>). Esse composto, um alvejante melhor que o peróxido de hidrogênio, reage com os grupos cromóforos alvejando a polpa:



Reação 8 - Reação de sequestro dos metais pelos aditivos: Aditivos como o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) atuam como agentes quelantes, removendo metais de transição e evitando a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Além disso, reagem com o peróxido de hidrogênio formando um oxidante, ainda, mais forte que o ânion perhidroxila. O aditivo silicato de sódio é quelante e seletivo à metais com maior carga catiônica para a troca com o sódio:

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{MSiO}_3 \text{ (precipita)} + 2\text{Na}^+ \quad (15)$$

Para que o alvejamento da polpa termomecânica seja eficaz, a reação de branqueamento deve se sobressair sobre as reações de escurecimento da polpa e de decomposição do peróxido de hidrogênio (Colodette and Gomes, 2015).

Para avaliar o efeito do reuso de permeado de ultrafiltração (UF) no branqueamento, foram simulados quatro cenários, no software ASPEN PLUS®, versão 40.0, atualizada no ano de 2024 (Dogbe et al., 2018): substituição de 0%, 50%, 75% e 100% da água tratada da ETA pelo permeado da UF. Em todos os casos, a dosagem de quelante, aditivo e oxidante foram as mesmas. O efeito na concentração máximas após o estado estacionário e estabilização de Fe, Cu e Mn foi verificado por cenário. Para a simulação computacional, foram compilados dados de vazão, massa, temperatura e pressão de cada equipamento, bem como a composição química da polpa e as possíveis reações em cada etapa de branqueamento. Os componentes químicos ausentes no banco de dados do Aspen Plus® foram desenhados suas estruturas e adicionados no software. Os pacotes termodinâmicos utilizados foram o Solids, NRTL e SRK simulando as fases líquido-sólido.

O fluxograma de processos (PFD), montado na simulação do branqueamento (Figura 2), foi composto por três misturadores dinâmicos (Mixer Triangle), três divisores de fluxos (ICON2) e dois reatores para a quelação e o branqueamento (RStoic ICON1) com diferentes correntes de fluxo (Tabela 2). No primeiro um misturador (MIX-1), as correntes de efluente (EFL---50) e de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) foram combinadas nas proporções 0/100, 50/50, 75/25 e 100/0%, gerando o fluxo S1. Esse fluxo (S1) foi então direcionado ao divisor (DESAG-1), onde aumentou a consistência da pasta ao remover apenas a fração líquida, resultando na pasta PAST-C, que seguiu para o reator de quelação (QUELAÇÃO), com adição de EDTA. O fluxo de saída (S2) seguiu para o segundo misturador (MIX-2), onde se incorporaram soda, peróxido de hidrogênio e silicato de sódio (S3), originando o fluxo (S4) que alimentou a torre de branqueamento (BRANQUEA). A pasta branqueada (S5) seguiu para o terceiro misturador (MIX-3), para lavagem, onde teve a adição de efluente (EFLU-50) e água (S6) nas proporções de substituição, produzindo o fluxo S7. Este fluxo seguiu para o segundo divisor (DESAG-2),

onde parte da água foi recirculada como H<sub>2</sub>O-RR para o terceiro misturador (MIX-3), enquanto a pasta (S8) seguiu para divisor final (SEP), que separou o efluente destinado à ETE (EFLUENTE) da polpa branqueada final (PASTA-B).

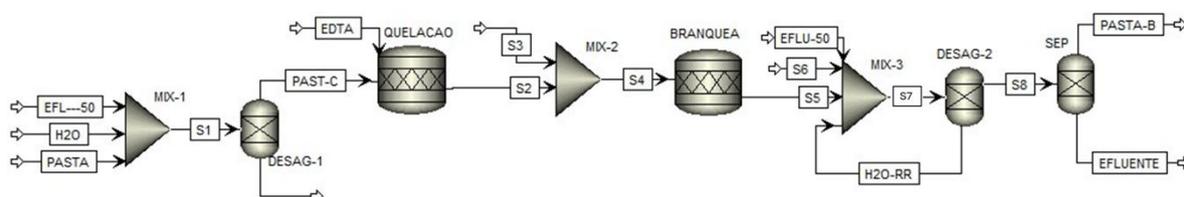


Figura 2. Diagrama de fluxo de processos (PFD) do branqueamento de polpa em indústria termomecânica no programa Aspen-Plus®.

Tabela 2. Equipamento, pressão (Pr.), temperatura (Temp.), tempo (T), fases de equilíbrio (Fases) e modelo termodinâmico (Modelo) dos componentes utilizados no fluxograma de simulação

Equipamento	Pr.	Temp.	T	Fases	Modelo
Tanque de Quelação	1 atm	25°C*	-	Líquido-sólido	Solids
Divisores	1 atm	25°C*	-	Líquido	Solids
Misturadores	1 atm	25°C*	-	Líquido-sólido	Solids
Torre de branqueamento	1 atm	80°C	2 h	Líquido-sólido	Solids

\*Temperatura próxima a do ambiente.

Os dados do balanço de massa e energia do processo de reuso do efluente no simulador Aspen Plus são apresentados como material complementar.

## 2.5 Análise Estatística

Os resultados foram submetidos ao teste de normalidade de “*Shapiro Wilk*”, à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de *Tukey* em nível de 5% de probabilidade de erro com o *software* Anova do SISVAR versão 5,8.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Efluente tratado no sistema de lodos ativados e do permeado da UF de sistema BRM em escala piloto

A qualidade do efluente, tratado pelo sistema industrial de lodos ativados e do permeado de ultrafiltração (UF) de um biorreator de membrana (BRM) em escala piloto foi avaliada e comparada segundo os parâmetros previamente, definidos (Tabela 3). O processo convencional de lodos ativados normalmente atende os parâmetros legais de lançamento, removendo eficazmente cargas orgânicas e inorgânicas ao longo da ETE industrial. Em comparação, os valores dos parâmetros do permeado da UF foram, em geral, menores que os do sistema convencional de efluente tratado, resultado esperado, em função do menor diâmetro de poros das membranas, que retém tanto partículas inorgânicas quanto matéria orgânica (Silva et al. 2023). A adoção da tecnologia de BRM aumenta a eficiência de remoção de poluentes, eliminando a necessidade de clarificação secundária e, conseqüentemente, de espaço adicional nas instalações com sistemas convencionais (Raham et al., 2023). Além disso, efluentes de sistemas de biorreatores de membrana (BRM) podem ser melhores e reutilizados para diversos fins (Jijingi et. al, 2024).

Tabela 3. Parâmetros unidades (Unid.), efluente tratado em lodos ativados (Tratados LA) e permeado da ultrafiltração do BRM (Permeado) em relação ao efluente de entrada (Saída anaeróbio) e suas eficiências (Efic.) de remoção

Parâmetros	Unid.	Saída anaeróbio	Tratados LA	Efic. (%)	Permeado	Efic. (%)
pH	UpH	7,30	8,38±0,08a	-	8,72±0,14a	-
CE	mS/cm	5,25	5,13±0,25b	-	3,69±0,08a	-
Turbidez	UNT	476	74,33±24,23b	84,4	1,77±1,31a	99,6
DQOs	mg.L <sup>-1</sup>	2058	903,00±48,94b	56,1	181,00±22,81a	91,2
DBO <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	820	78,20±90,32a	90,5	10,20±3,51a	98,8
SST	mg.L <sup>-1</sup>	1310	178,75±67,35a	86,4	24,50±15,81a	98,1
Alumínio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	26,82±11,77a	-	16,84±15,42a	-
Cálcio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	30,91±2,50b	-	10,20±4,22a	-
Cobre total	mg.L <sup>-1</sup>	-	0,0220±0,0118a	-	0,0075±0,0038a	-
Ferro total	mg.L <sup>-1</sup>	-	4,28±4,08a	-	0,47±0,26a	-
Fósforo total	mg.L <sup>-1</sup>	-	10,78±6,25a	-	3,34±3,47a	-
Magnésio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	27,58±5,05a	-	19,40±5,87a	-

Manganês total	mg.L <sup>-1</sup>	-	2,51±1,39a	-	0,45±0,09a	-
Nitrogênio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	10,63±1,78b	-	5,51±1,20a	-
Potássio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	136,11±66,20a	-	135,31±65,42a	-
Sódio total	mg.L <sup>-1</sup>	-	271,74±216,81a	-	232,25±136,50a	-
Dureza de Ca	mg.L <sup>-1</sup>	-	155,00±121,13a	-	48,25±25,53a	-
Dureza de Mg	mg.L <sup>-1</sup>	-	40,33±25,33a	-	30,72±26,85a	-
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	-	561,55±29,04a	-	525,62±23,27a	-
Coliformes totais	NMP/100m L	-	133253,00±11514,96b	-	67,30±63,33a	-
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100m L	-	444,28±309,63b	-	3,53±2,88a	-
Cor	UC	-	4028,40±515,79b	-	661,90±72,59a	-

UpH: unidade de potencial hidrogeniônico; CE: condutividade elétrica; UNT: unidade nefelometria de turbidez; DQOs: demanda química de oxigênio solúvel; DBO<sub>5</sub>: demanda bioquímica de oxigênio; SST: sólidos suspensos totais; NMP: número mais provável; UC: unidade de cor. Médias e erro padrão seguidas de mesma letra, por linha, não diferem pelo teste de *Tukey* em nível de 5% de probabilidade de erro.

O pH do efluente tratado por lodos ativados (8,38) mostrou-se próximo ao do permeado da UF (8,72). Em contraste, a condutividade elétrica (CE) do permeado da UF (3,69 mS/cm) foi inferior àquela do efluente tratado convencionalmente (5,13 mS/cm). Inicialmente não era esperado essa diferença, pois os poros da membrana de ultrafiltração são em geral, maiores do que os íons metálicos, permitindo sua passagem junto ao permeado. Contudo, a ligação de aditivos a íons metálicos aumenta o seu tamanho diâmetro efetivo, conseqüentemente, elevando sua retenção pela membrana UF (Qasem et al., 2021). Resultados de CE próximos a 4,10 mS/cm em efluentes tratados de indústria de polpa celulósica TMP após a nanofiltração (NF), já foram apontados como compatíveis com o reuso no processo fabril (Caldeira et al. 2023; Caldeira et al. 2021). Resultados de pH de 6,2, condutividade elétrica de 1180 µS/cm e turbidez de 430 UNT foram encontrados em efluentes de indústria de polpa celulósica termomecânica que testaram membranas de ultrafiltração seguida de nanofiltração (NF) para recuperar lignina do efluente (Villain-Gambier et al., 2020). O pH influencia a seletividade da membrana e conseqüentemente seu fluxo de recuperação de permeado com o uso de membranas tubulares

cerâmicas de MF, UF e NF em efluentes de polpação termomecânica para recuperação de lignina (Courbalay et al., 2021).

Após a ultrafiltração, a turbidez do permeado foi de 1,77 UNT, correspondendo a uma redução de 98% em relação ao efluente tratado por lodos ativados, que apresentava 74,33 UNT. Este resultado era esperado, pois a filtração com membranas de UF retêm sólidos suspensos que nem sempre o sistema de decantação em lodos ativados alcança e, conseqüentemente, reduz a sua turbidez (Tang et al., 2022; Zheng et al., 2025). A melhoria também ficou evidente nos sólidos suspensos totais (SST), com valores do permeado da UF de 24,50 mg/L versus 178,75 mg/L no efluente convencionalmente (86% de redução). Vale ressaltar que a remoção de SST pela UF da BRM poderia ser ainda maior, mas isto pode ser devido ao desenvolvimento de bactérias e a degradação da matéria orgânica biodegradável residual, mesmo com o correto armazenamento da amostra. Na literatura, a eficiência de remoção de turbidez por membranas UF variam de 80% a 91%, enquanto a de SST situa-se entre 83% e 94% em efluentes de branqueamento de fábricas de celulose *kraft* (Filho et al. 2022). As concentrações de sólidos suspensos, turbidez, DQO e DBO do permeado de microfiltração (MF) após sistema de lodos ativados de uma fábrica de celulose químico-termomecânica (CTMP) foram consideravelmente menores do que aquelas do efluente do clarificador de lodos ativados (Luonsi et al., 2002). O desempenho de três membranas de ultrafiltração (UF) hidrofílicas para recuperação e purificação de hemiceluloses foi avaliado para águas de processo de fábricas de celulose termomecânica obtendo no permeado valor de pH entre 4,4 e 5,2, turbidez entre 1,9 e 6,2 UNT e DQO entre 908 e 1521 mg/L (Bokhary et al., 2018).

A concentração de DQO solúvel, representando a matéria orgânica biodegradável e não biodegradável no permeado da UF, foi de 181 mg/L, comparada a 903 mg/L no efluente tratado nos lodos ativados, uma redução de 80%. A concentração de DBO<sub>5</sub> caiu de 78,2 mg/L para 10,2 mg/L, 87% de redução, do permeado da UF versus tratado por convencionalmente, indicando que os valores de DQO estão associados à fração de matéria orgânica não biodegradável presentes na madeira como a lignina e extrativos (Colodette & Gomes, 2015). Em aplicações farmacêuticas, biorreatores de membrana acoplados a coagulação química para o tratamento de águas residuárias, alcançaram remoções de DQO entre 85% e 95,8% (Esteki et. al, 2024). Já um sistema híbrido de coagulação com dosagem de 900 mg/L de PAC seguido de BRM removeu 98% da DQO de águas residuárias orgânicas (Chen e Liu, 2012). De modo geral, os resultados de biorreatores de membrana (BRMs) demonstram ser mais promissores para remoção de orgânicos e micropoluentes do que sistemas convencionais de lodos ativados (Khan et. al, 2020). Em ensaios com biorreator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente

acoplado a UF (UASB-BRM), foi observado remoções de cerca de 98% tanto de DQO quanto de DBO<sub>5</sub> em águas residuárias de produção de farinha e aletria de arroz, operando com concentrações de lodo entre 1 e 7 g/L (Sridang et. al, 2024). Em um sistema combinado de leito móvel e membrana (MBBR-BRM) para efluentes têxteis, as eficiências máximas de remoção atingiram 92% de DQO, 95% de DBO, 87% da cor, 100% dos SST e 96% da turbidez (Uddin et. al, 2024). Concentração de DQO do permeado de ultrafiltração (UF) abaixo de 250 mg/L, o que é adequado para o reuso de água nas correntes do processo, foi encontrada em estudos com pré-tratamento químico da membrana com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio em efluente tratados do processo termomecânico da indústria de papel (Singh et al., 2012). O uso de um biorreator de membrana de microfiltração (MF) aeróbica submersa termofílica integrada (TSAMBR) e tecnologia de oxidação eletroquímica (EO) foram desenvolvidos para o tratamento de efluentes de polpação termomecânica de uma fábrica de celulose e papel com o objetivo de fechamento do sistema. O TSAMBR foi capaz de atingir uma eficiência de remoção de DQO de 88,6 a 92,3% e com o uso do EO, obteve-se uma descoloração completa e a eficiência de remoção de DQO aumentou para 96,2 a 98,2%, o que permitiu que esse efluente seja reutilizado como água de processo para fechamento de sistemas em fábricas de celulose e papel.

A concentração de coliformes totais e a de *E. coli*, no permeado de UF foi significativamente inferior à do efluente tratados por lodos ativados, reduzindo-se de 133253,00 para 67,30/100mL (99,95%) e de 444,28 para 3,53 NMP/100mL (99,21%), respectivamente. Resultados semelhantes foram observados em efluentes domésticos de uma estação de tratamento de águas residuárias municipal, com remoções de 88 % de coliformes totais e 93 % de *E. coli* por membranas de UF (Pikl et. al, 2024). Além disso, a cor do permeado UF de BRM apresentou redução de 84%, atingindo 661,90 UC, valor menor que os 4028,40 UC do efluente de lodos ativados, porém próximo aos 86% de remoção relatados para branqueamento da extração oxidativa aprimorada com peróxido e oxigênio, em indústrias kraft (Quezada et al. 2015), provavelmente devido à adsorção de compostos orgânicos (Hong et al. 2007).

A concentração dos compostos inorgânicos, exceto cálcio, foram semelhante nos efluentes permeados da UF e no efluente tratado por lodos ativados. Os valores médios (permeado / tratado) foram respectivamente: alumínio: 16,84 / 26,82 mg/L, cálcio: 10,20 / 30,91 mg/L, cobre: 0,0075 / 0,0220 mg/L, ferro: 0,47 / 4,28 mg/L, fósforo: 3,34 / 10,78 mg/L, magnésio: 19,40 / 27,58 mg/L, manganês: 0,45 / 2,51 mg/L, nitrogênio total: 5,51 / 10,63 mg/L, potássio: 135,31 / 136,11 mg/L, sódio: 232,25 / 271,74 mg/L, dureza de cálcio: 48,25 / 155,00 mg/L, dureza de magnésio: 30,72 / 40,33 mg/L e cloretos totais:

525,62 / 561,55 mg/L. Esses resultados corroboram com eficiências de remoção de metais pesados, maior que 85%, incluindo zinco (Zn), chumbo (Pb), cromo (Cr) e ferro (Fe) observadas em sistemas de biorreator combinado de leito móvel-biorreator a membrana (MBBR-BRM) para tratamento de efluentes têxteis (Uddin et. al, 2024).

Processos conjuntos biológico aeróbios e anaeróbios, com o objetivo de superar suas deficiências e atingir exigências mais altas de descarga, tem sido utilizados no tratamento de efluentes utilizando BRM em diferentes países (Tabela 4). Todos os estudos atingiram altas eficiências para a remoção de DQO e DBO para efluentes de diferentes ramos industriais e para o doméstico, mostrando a viabilidade dessa aplicação. Em alguns estudos, também avaliaram a remoção de óleos e graxas, com bons resultados e o uso do BRM com vários outros processos de tratamentos de efluentes.

Tabela 4. Processos de tratamento (Proc.) de efluentes (Efl.) de águas residuárias municipais (ARM), de fábrica de óleo de palma (FOP), água produzida (AP) e de mandioca (AM) e água de desperdício têxtil (ADT), concentrações (Conc.), principais resultados (Resul.) e eficiência de remoção (Rem.) nos países (Pa) China (Ch), Indonésia (In), Malásia (Ma), México (Me), Nigéria (Ni), Tailândia (Ta) e Turquia (Tu) com sistema BRM aeróbico (BRMae.), BRM anaeróbico termofílico (BRMat.), SBRM com homogeneizador (SBRMh), SBRM com filtro cerâmico composto (SBRMfc.), BRM anaeróbico (BRMan.)

Pa	Proc.	Efl.	Conc.	Resul.	Rem.
Ch	BRMan.	ARM	DQO:277-348 mg/L	Rendimento de metano:0,25 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg CODr	DQO:89%
In	SBRMh.	AP	DQO:2600 mg/L Óleo/graxa:1750 mg/L	DQO:261.82 mg/L Óleo/Graxa:71 mg/L	DQO:90% Óleo/Graxa:96%
Ma	BRMae.	FOP	DQO:910 mg/L	DQO:634 mg/L	DQO:30%
Ma	BRMae.	FOP	DBO:1039 mg/L DQO:2258 mg/L	DBO:415 mg/L DQO:867 mg/L	DBO:60% DQO:61%
Me	BRMan.	ARM	DQO:646 mg/L	DQO:91 mg/L	DQO:86%
Ni	BRMae.	ARM	–	DBO:4,14 mg/L DQO:16,03 mg/L	–
Ta	BRMat.	FOP	DBO:42.670 mg/L		DQO:93%-98%.

			DQO:60.000 mg/L	DQO: Rendimento de metano:0,56 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /kg CODr	
Ni	BRMae.	AP	DQO:1200 mg/L Óleo/Graxa:450 mg/L	DQO:60 mg/L Óleo/graxa:22,5 mg/L	DQO:95% Óleo/Gordura:95%
Ni	SBRMfc.	AM	DBO:1837 mg/L DQO:32.000 mg/L HCN:0,46 mg/L	DBO:387 mg/L DQO:535 mg/L HCN:0,20 mg/L	DBO:79% DQO:98% HCN:37%
Tu	BRMae	ADT	DBO:455 mg/L DQO:1411 mg/L	DBO:15 mg/L DQO:37 mg/L	DBO:97% DQO:97%

Fonte: adaptado de Jijingi et. al., 2024

### 3.2 Operação da UF do sistema de BRM

Durante o período de operação, o fluxo de permeação da planta piloto de BRM variou entre 5,0 e 20,0 L/h.m<sup>2</sup>. O fluxo médio, recuperação (RP) e fator de concentração (FC) do permeado da UF da BRM foram, respectivamente, de 12,17 L/m<sup>2</sup>.h, 42,9% e 0,571. A formação da camada de torta foi o mecanismo dominante de incrustação da membrana. Torna necessário aumentar a RP para 85,0 a 90,0% reduzindo a taxa de rejeito e viabilizando a aplicação desta tecnologia em escala industrial. A formação de uma camada de deposição de partículas próximas à superfície das membranas, conhecida como processo de colmatção, favorece a adesão de microrganismos e reduz o desempenho de filtração (Silva et al. 2023). Embora a adoção de múltiplos estágios de filtração, possa aumentar a RP, isso tende a elevar o FC em cada estágio seguinte e a reduzir o fluxo permeado (Silva et al. 2023). No entanto, incrustações na membrana e redução do fluxo dificultam a adoção de sistemas BRM (Wang et al, 2023), mas retrolavagens e limpezas químicas (CIP) podem reduzir e, mesmo, evitar tais problemas. A caracterização aprofundada de incrustações permite selecionar condições de membrana apropriadas (Courbalay et al., 2021). O aumento da velocidade do fluxo cruzado produz um aumento de fluxo (Singh et al., 2012).

Microfiltração (MF) com membranas foi testada em escala laboratorial e piloto após sistema de lodos ativados de uma fábrica de celulose químico-termomecânica (CTMP) para comparação da qualidade do permeado e performance das membranas. Um fluxo de 140 L/m<sup>2</sup>.h foi obtido e limpezas eficazes das membranas com o uso de ultrassom e ácido nítrico foram

encontrados (Luonsi et al., 2002). O uso de microfiltração seguida de ultrafiltração (UF) foi considerada uma combinação adequada para a recuperação de moléculas de hemicelulose em água do processo de polpa quimiotermomecânica (CTMP) atingindo um alto fluxo médio de 260 e 115 L/m<sup>2</sup>.h e uma baixa tendência à incrustação (Krawczyk, et al., 2013). Um biorreator de membrana anaeróbica submersa de fibra oca (SAnMBR) foi usado para tratamento de efluentes de polpação termomecânica e uma eficiência de remoção de DQO de 83% foi alcançada. A formação da camada de torta foi o mecanismo dominante de incrustação da membrana. Um aumento na taxa de aspersão de biogás mitigou ativamente o acúmulo e a deposição de lodo sobre o módulo da membrana, favorecendo assim o aumento do fluxo da membrana e uma operação eficiente a longo prazo (Gao et al., 2016).

As limpezas químicas foram eficazes para retornar os fluxos de permeação, na manutenção da pressão durante a operação e foram realizadas em cerca após 24 a 48 horas de filtração. Limpezas químicas restauram o desempenho da membrana devido à sua incrustação reversível (Singh et al. 2022). Pré-tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio em membranas de ultrafiltração (UF) para o uso em efluente tratados do processo termomecânico da indústria de papel são considerados boas opções para a limpeza, onde mantém um fluxo de permeado mais estável e melhora a eficiência do tratamento aumentando o tempo de trabalho da membrana (Singh et al., 2012).

### **3.3 Custos do BRM versus do processo de lodos ativados**

O sistema BRM apresenta várias vantagens, entre as quais se destacam alta eficiência de tratamento, reduzida necessidade de área, melhor controle do processo, maior retenção de lodo, possibilidade de reutilização de água, resistência a variações, recuperação de energia e menor geração de lodo (Xu et. al, 2023). Embora a elevada concentração de lodo biológico aeróbio possa provocar colmatação das membranas, as despesas de capital (CAPEX) necessário para implementar o BRM corresponde a apenas, 62% do exigido por um sistema convencional de lodos ativados e a 21% do aplicado em processos baseados em biofilme. A economia de espaço compensa essa diferença de investimento.

Adicionalmente, entre 2010 e 2020, os custos operacionais (OPEX) com membranas com diminuíram em 71% e o consumo de eletricidade em 10,71%. Sistemas de BRM também minimizam a produção de lodo, reduzem os custos de tratamento e riscos de descartes de resíduos (He et al., 2024).

### 3.4 Possibilidade de reuso do permeado da BRM

A qualidade do efluente permeado da UF do BRM, em escala piloto, e da água de entrada e saída da Estação de Tratamento de Água (ETA) foram semelhantes na maioria dos parâmetros orgânicos e inorgânicos (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros, unidades (Um.), efluente permeado da ultrafiltração do BRM (Perm. BRM) e da água de entrada e saída da estação de tratamento de água (ETA)

Parâmetros	Um.	E. ETA	S. ETA	Perm. BRM
pH	UpH	7,18±0,65	7,35±0,33	8,72±0,14
CE	mS/cm	0,07±0,02	0,04±0,01	3,70±0,08
Turbidez	UNT	13,44±4,40	6,01±0,95	1,77±1,31
DQOs	mg.L <sup>-1</sup>	16,25±4,30	8,50±3,93	181,00±22,81
DBO <sub>5</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	3,89±1,50	3,76±2,21	10,23±3,51
SST	mg.L <sup>-1</sup>	20,25±11,22	6,56±7,44	24,50±15,81
Alumínio total	mg.L <sup>-1</sup>	5,42±3,52	6,56±0,80	16,84±15,42
Cálcio total	mg.L <sup>-1</sup>	7,77±1,17	3,27±0,00	10,21±4,22
Cobre total	mg.L <sup>-1</sup>	0,0028±0,0010	0,0030±0,0013	0,0075±0,0038
Ferro total	mg.L <sup>-1</sup>	0,52±0,07	0,52±0,03	0,47±0,26
Fósforo total	mg.L <sup>-1</sup>	0,15±0,10	0,11±0,15	3,34±3,17
Magnésio total	mg.L <sup>-1</sup>	1,29±0,25	0,88±0,01	19,40±5,87
Manganês total	mg.L <sup>-1</sup>	0,01±0,00	0,02±0,29	0,45±0,09
Nitrogênio total	mg.L <sup>-1</sup>	1,86±0,35	1,17±0,61	5,51±1,20
Potássio total	mg.L <sup>-1</sup>	3,86±0,66	4,25±0,94	136,11±65,42
Sódio total	mg.L <sup>-1</sup>	9,56±1,43	3,35±0,01	232,25±136,50
Dureza de cálcio	mg.L <sup>-1</sup>	5,00±0,00	5,00±0,00	48,25±25,53
Dureza de magnésio	mg.L <sup>-1</sup>	5,00±0,00	5,00±0,73	40,33±26,85
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	2,24±0,11	3,16±6,11	525,62±23,27
Coliformes Totais	NMP/100mL	34,50±22,45	14,52±2,86	67,30±63,33
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100mL	66,00±63,16	3,58±6,83	3,53±2,88
Cor	UC	43,41±6,25	53,00±1,45	661,89±72,59

UpH: unidade de potencial hidrogeniônico; UNT: unidade nefelometria de turbidez; CE: Condutividade elétrica; DQOs: demanda química de oxigênio solúvel; DBO<sub>5</sub>: demanda bioquímica de oxigênio; SST: Sólidos suspensos totais; NMP: número mais provável; UC: unidade de cor. Médias e erro padrão por linha.

O pH do permeado da UF, da água de entrada e de saída da ETA, foram de 8,72, 7,18 e 7,35, respectivamente. A condutividade elétrica (CE) da água de entrada e saída na ETA, foram de 0,07 mS/cm e 0,04, respectivamente, valores inferiores da CE ao do permeado da UF da BRM, que atingiu 3,70 ms/cm. Essa diferença reflete a maior concentração de sais dissolvidos e metais no permeado de UF (Caldeira et al., 2023), o que é esperado verificando o processo de produção da polpa e de tratamento na ËTE com o uso de produtos químicos.

Após a UF, a turbidez caiu para 1,77 UNT, comparada a 13,44 UNT e 6,01 UNT na água de entrada e saída da ETA, respectivamente, devido à retenção dos sólidos pelos poros da membrana BRM (Tang et al., 2022; Zheng et al., 2025). Contudo, de forma não esperada, pois os sólidos suspensos totais (SST) estão diretamente relacionados com a turbidez, apresentaram valores semelhantes: 24,50 mg/L no permeado UF, 20,25 mg/L na água bruta e 6,56 mg/L na água tratada.

A de DQO solúvel e a cor foram maiores no permeado da UF (181 mg/L e 661,9 CU) do que na água de entrada (16,25 mg/L e 43,40 CU) e saída na ETA (8,50 mg/L e 53 CU). Em contraste, os valores de DBO<sub>5</sub> mostraram pequena variação: 10,23 mg/L no permeado de UF, 3,89 mg/L na água de entrada e 3,76 mg/L na água tratada. Para efeito de comparação, efluentes da indústria termomecânica após nanofiltração apresentaram 48 mg/L de DQOs, 5 mg/L de DBO<sub>5</sub>, 23 mg/L de SST e 2,3 CU de cor (Caldeira et al. 2021).

Por fim, as contagens de coliformes totais e de *E. coli* foram de, respectivamente, 34,50 e 66,00 NMP/100 mL na água de entrada da ETA, 14,52 e 3,58 NMP/100 mL na água tratada e 67,30 e 3,53 NMP/100 mL no permeado de UF. A presença de coliformes totais na água de entrada da ETA pode ser devido ao contato com solo e minerais ao longo do corpo hídrico e de *E. coli* indica contaminação bacteriológica de intestinos humanos ou de animais mamíferos (Pikl et. al, 2024).

A concentração dos compostos inorgânicos, exceto magnésio, manganês, nitrogênio e cloreto, foi semelhante nos efluentes permeados da UF e nas duas águas da ETA. Alumínio, cálcio, cobre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, nitrogênio, potássio, sódio totais, dureza de cálcios, dureza de magnésio e cloretos na água de entrada e tratada na ETA e no permeado da UF da BRM foram, respectivamente:

- Água de entrada da ETA: 5,42; 7,77; 0,0028; 0,52; 0,15; 1,29; 0,01; 1,86; 3,86; 9,56; 5,00; 5,00; 2,24 mg/L;
- Água tratada da ETA: 6,56; 3,27; 0,0030; 0,52; 0,11; 0,88; 0,02; 1,17; 4,25; 3,35; 5,00; 5,00; 3,16 mg/L;

- Permeado da UF da BRM: 16,84; 10,21; 0,0075; 0,47; 3,34; 19,40; 0,45; 5,51; 136,11; 232,25; 48,25; 40,33; 525,62 mg/L.

Para comparação, em efluentes tratados de indústria de polpa celulósica TMP após nanofiltração (NF), foram observados os seguintes valores: 0,58 mg/L de Fe, 6,29 mg/L de Cu, 0,03 mg/L de Ca, 0,03 mg/L de Mn, 12,3 mg/L de Mg, 483 mg/L de Na, 59,3 mg/L de K e 3,4 mg/L de Cl. Esses valores permitiram o reuso da água no processo industrial sem restrições (Caldeira et al. 2023; Caldeira et al. 2021). Dessa forma, o permeado da BRM apresenta qualidade compatível com a água de entrada e saída da ETA, podendo também ser reutilizado.

### 3.4 Simulação por meio do programa ASPEN PLUS®

As concentrações dos metais Fe, Cu e Mn simuladas no ASPEN PLUS® representaram os valores máximos possíveis considerando o reciclo contínuo do efluente ao longo do tempo. Observou-se um aumento nas concentrações de Mn e Cu, em razão do acúmulo desses elementos nas correntes, enquanto a concentração de Fe reduziu com o aumento do volume de reciclo do efluente tratado (Tabela 6). Esses resultados eram esperados, visto que as concentrações de Mn e Cu na água de entrada e saída da ETA são menores em relação ao permeado da UF, enquanto a concentração de Fe foi maior. Os respectivos valores para Mn, Cu e Fe foram: 0,01, 0,02 e 0,45 mg/L, 0,0028, 0,0030 e 0,0075 mg/L e 0,52, 0,52 e 0,47 mg/L, respectivamente, para a água de entrada e saída da ETA e permeado da UF (Tabela 4).

Ao simular o reuso do permeado da UF substituindo 0%, 50%, 75% e 100% da água tratada (Tabela 6), as concentrações de Mn foram de 0,110, 11,885, 19,132 e 25,681 kg/h, Fe 3,049, 2,990, 2931 e 2738 kg/h e Cu 0,017, 0,369, 0,445 e 0,521 kg/h, respectivamente. O aumento nas concentrações dos metais Mn e Cu pode implicar maior consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou de quelantes no processo de branqueamento da polpa mecânica (Colodette and Gomes, 2015), para atingir a alvura necessária, deixando o processo mais oneroso. No branqueamento de polpa mecânica, a seletividade dos quelantes e aditivos segue a ordem: metais trivalentes, seguidos de bivalentes e por fim os monovalentes (Caldeira et al. 2023).

Tabela 6. Concentração (Conc.) e unidades (Uni.) dos metais Fe, Cu e Mn na água tratada da ETA (0%) e no efluente de entrada na ETE nas proporções de reciclo (50%, 75% e 100%) na simulação computacional através do Aspen Plus® em kg/h e kmol/h

Conc.	Uni.	Efluente de entrada na ETE	Uni.	Efluente de entrada na ETE
-------	------	----------------------------	------	----------------------------

		0%	50%	75%	100%		0%	50%	75%	100%
Mn <sup>2+</sup>	Kg/h	0,110	11,885	19,132	25,681	Kmol/h	0,0020	0,2163	0,3483	0,4675
Fe <sup>3+</sup>	Kg/h	3,049	2,990	2,931	2,738	Kmol/h	0,0546	0,0535	0,0525	0,0490
Cu <sup>2+</sup>	Kg/h	0,017	0,369	0,445	0,521	Kmol/h	0,0003	0,0058	0,0070	0,0082

Na simulação no ASPEN PLUS® para o fechamento de circuito de água em fábrica termomecânica, utilizando 100% permeado após nanofiltração (NF), foram encontrados concentrações de Mn, Fe e Cu de 0,00145, 0,023595 e 0,000948 kmol/h, respectivamente, o que demonstrou a viabilidade do reuso (Caldeira et al. 2023). Esses valores são inferiores aos encontrados nessa simulação para 100% de reuso, que foram de 0,4675, 0,0490 e 0,0082 kmol/h, respectivamente. A remoção de manganês e cobre da água pode ser realizada por meio de tratamentos físico-químicos, como adsorção, oxidação e filtração (Hong et al., 2007).

Sendo assim, com base no aumento das concentrações de Mn e Cu com o reuso dos efluentes tratados, com o risco do aumento do uso de químicos no processo produzido e modificação da qualidade da polpa final, recomenda-se que o permeado seja retornado para a entrada da ETA e não para a saída dela, pois com o processo de tratamento na ETA é possível remover compostos presentes no permeado, principalmente esses metais, por decantação físico-química.

#### 4 CONCLUSÃO

A qualidade inorgânica e orgânica do permeado obtido da ultrafiltração (UF) no sistema BRM foi melhor à observada no processo convencional e apresentou características semelhantes às da água de entrada e saída na ETA, indicando sua viabilidade para reuso parcial ou total.

Simulações realizadas no ASPEN PLUS® com o reciclo de 0%, 50%, 75% e 100% do permeado da UF para a entrada da demonstraram que os elementos não processuais (ENP) atingiram níveis máximos em regime estacionário. Observou-se aumento das concentrações de Mn e Cu à medida que se intensificava o reuso do permeado da UF em substituição da água tratada da ETA no processo de branqueamento de pasta termomecânica, o que pode comprometer a eficiência do processo produtivo.

Dessa forma, recomenda-se que o permeado da UF seja direcionado para a entrada da ETA, em vez de ser aplicado diretamente no processo produtivo. É essencial que parâmetros de qualidade da água, após o tratamento do permeado na ETA, com as porcentagens de mistura

com o permeado, sejam monitorados regularmente, a fim de evitar quaisquer problemas no produto ou processo. Além disso, o reuso do permeado pode ser viabilizado em outras finalidades, como controle de poeira em pátios industriais, uso em sanitários, lavagem de pisos e em irrigação.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Os autores agradecem às agências brasileiras “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES–Código Financeiro 001)”, “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)”, “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)”, “Sociedade de Investigações Florestais (SIF)”, “Universidade Federal de Viçosa (UFV)” e a divisão florestal da “Companhia Melhoramentos”.

## REFERENCES

- APHA/AWWA/WEF, 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23RD Edition. [https://doi.org/ISBN 9780875532356](https://doi.org/ISBN%209780875532356)
- Banti, D.C., Tsangas, M., Samaras, P., Zorpas, A., 2020. LCA of a membrane bioreactor compared to activated sludge system for municipal wastewater treatment, *Membranes*, 10, 421. <https://doi.org/10.3390/membranes10120421>
- Bokhary, A., Maleki, E., Liao, B., 2018. Ultrafiltration for hemicelluloses recovery and purification from thermomechanical pulp mill process waters. *Desalination and Water Treatment*, 118, 103–112. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22641>
- Bon, D.C., Okada, D.Y., Coneglian, C.M.R., 2020. Benefits of biological additive inoculation in the treatment of effluent from the paper recycling industry. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103269. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103269>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Colodette, J.L., Rodrigues, F.A., Da Mata, R.A., Menezes, K.S., Vieira, J.C., Zanuncio, A.J.V., 2021. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of the Total Environment*, 63, 142996. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142996>
- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Rodrigues, F.de A., Colodette, J., Zanuncio, A.J.V., 2023. Aspen Plus simulation for effluent reuse in thermomechanical pulp mills. *Water Science and Technology* 88 (3), 751–762. <https://doi.org/10.2166/wst.2023.242>

- Caldeira, D.C.D., Silva, C.M., Zanuncio, A.J.V., Filho, J.R.R.C., 2023. Fertirrigation with nanofiltration retentate from thermomechanical pulp mill effluents. *Industrial Crops and Products*, 199, 116713. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116713>
- Chen, W. & Liu, J., 2012. The possibility and applicability of coagulation-MBR hybrid system in reclamation of dairy wastewater, *Desalination*, 285, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.007>
- Colodette, J.L., Gomes, F.J.B., 2015. Branqueamento de Polpa Celulósica, da produção da polpa marrom ao produto acabado. vol. 1. Ed. UFV, Viçosa, Brazil
- Courbalay, M., Villain-Gambier, M., Klem, A., Ziegler-Devin, I., Dumarcay, S., Trébouet, D., 2021. Influence of pH and fouling characterization during membrane process for lignin recovery from the process water of thermomechanical pulping. *Separation and Purification Technology*, 275, 119162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119162>
- Dogbe, E.S., Mandegari, M.A., Görgens, J.F., 2018. Exergetic diagnosis and performance analysis of a typical sugar mill based on Aspen Plus® simulation of the process. *Energy* 145, 614–625. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.134>
- Esteki, S., Karsaz, M., Ghofrani, B., Yegani, R., Majidi, S., 2024. Combination of membrane bioreactor with chemical coagulation for the treatment of real pharmaceutical wastewater: Comparison of simultaneous and consecutive pre-treatment of coagulation on MBR performance. *Journal of Water Process Engineering*, 60, 105108. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105108>
- Filho, J.R.R.C., Silva, C.M., Caldeira, D.C.D.C., Dalvi, L.C., Nascimento, D.A., Leite, R.S., Veloso, M.V.G., Agostinho, L.L.F., Timbalari, G., Cappon, H., Viola, Z.G.G.V., Maria, M.A., 2022. Ultrafiltration and reuse opportunities of sectorial effluents from a kraft pulp mill in Brazil. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 38(1), 171–179. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0030>
- Gao, W. J., Han, M. N., Xu, C. C., Liao, B. Q., Hong, Y., Cumin, J., Dagneu, M., 2016. Performance of submerged anaerobic membrane bioreactor for thermomechanical pulping wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 13, Pages 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.05.004>
- Giron, H.I., Ruiz, L.M., Perez, J.I., Gomez, M.A., 2023. Influence of discontinuous on-line ultrasonic irradiation applied in ultrafiltration MBR systems over the physical-chemical and biological characteristics of the activated sludge. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 193, 109527. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109527>

- He, J., Zhang, Z., Cui, F., Tan, X., Zheng, X., Cheng, R., 2024. Global techno-economic analysis of MBR for hospital wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 956, 177172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177172>
- Hong, Y.-S., Zhou, H., Zytner, R.G., 2007. Combining ultrafiltration process with coagulation pretreatment for pulp mill wastewater treatment. *Environmental Technology*, 28(9), 995–1006. DOI: 10.1080/09593332808618860
- Jijingi, H. E., Yazdi, S.K., Abakar, Y.A., Etim, E., 2024. Evaluation of membrane bioreactor (MBR) technology for industrial wastewater treatment and its application in developing countries: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100886. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100886>
- Khan, N.A., Khan, S.U., Ahmed, S., Farooqi, I.H., Yousefi, M., Mohammadi, A.A., Changani, F., 2020. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging pollutants- a critical review, *TRAC Trends in Analysis Chemistry*, 122, 115744. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>
- Krawczyk, H., Oinonen, P., Jönsson, A. S., 2013. Combined membrane filtration and enzymatic treatment for recovery of high molecular mass hemicelluloses from chemithermomechanical pulp process water. *Chemical Engineering Journal*, 225, Pages 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.089>
- Krzeminski, P., Iglesias-Obelleiro, A., Madebo, G., Garrido, J.M., Van der Graaf, J.H.J.M., Van Lier, J.B., 2012. Impact of temperature on raw wastewater composition and activated sludge filterability in full-scale MBR systems for municipal sewage treatment. *Journal of Membrane Science*, 423–424, 348–361. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.032>
- Luonsi, A., Laitinen, N., Beyer, K., Levben, E., Poussade, Y., Nyström, M., 2002. Separation of CTMP mill-activated sludge with ceramic membranes. *Desalination* 146 (1-3), pag. 399-404. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00522-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00522-2)
- Manskinen, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., 2011. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal*, 166, 954–961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.082>
- Pikl, J.R., Lobnik, A., Ros, M., Khiar, H.E., Uranjek, N., 2024. Microfibres and coliforms determination and removal from wastewater treatment effluent. *Cleaner Engineering and Technology*, (22) 100806. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100806>
- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawa, D.U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water* (36), 4. <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0>

- Quezada, R., Silva, C. M., Hofstedt, C., Berglin, N., Rezende, A. A. P., 2015. Reuse of ultrafiltration membrane permeate and retentate of (EPO) filtrates from a kraft pulp mill. *Appita Journal: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 68(4), 338-343. ISSN:1038-6807. <https://www.researchgate.net/publication/283317293>
- Qu, X., Gao, W. J., Han, M. N., Chen, A., Liao, B. Q., 2012. Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure. *Bioresource Technology*, 116, Pages 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.045>
- Rahman, T.U., Roy, H., Islam, M.R., Tahmid, M., Fariha, A., Mazumder, A., Tasnim, N., Pervez, M.N., Cai, Y., Naddeo, V., Islam, M.S., 2023. The advancement in membrane bioreactor (MBR) technology toward sustainable industrial wastewater management. *Membranes*, 13 (2), 181. <https://doi.org/10.3390/membranes13020181>
- Rajendran, K., Kankanala, H.R., Lundin, M., Taherzadeh, M.J., 2014. A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. *Bioresour. Technol.* 168, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.051>
- Saidi, M., Kadkhodayan, H., 2020. Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103772. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103772>
- Silva, C. M., Morais, I. L. H., Ortiz, I. A. S., 2023. *Separação por membranas o tratamento de água e efluente domésticos e industriais*. 1. Ed. Curitiba. Appris Editora. ISBN 978-65-250-4814-7.
- Singh, S. K., Kraemer, M., Trébouet, D., 2012. Studies on treatment of a thermo-mechanical process effluent from paper industry using ultrafiltration for water reuse. *Desalination and Water Treatment*, 49 (1–3), Pages 208-217. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.719320>
- Souza, L. C.; Zannuncio, A. J. V.; Colodette, J. L. C., 2018. The effects of alkaline filtrate recirculation towards the properties of long fiber pulps with od(epo)ded bleaching sequence. *CERNE*, v. 24, n. 3, p. 233-239.
- Sridang, P., Wongsawan, C., Santisukkasaem, U., Phantaweesub, N., 2024. Performance of up-flow anaerobic sludge blanket-membrane bioreactor (UASB-MBR) for treating rice vermicelli and flour wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100705. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100705>

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW). Method 4500-Cl Chlorine (Residual)\* 4500-Cl A., 56–69, 2000.
- Tang, K., Xie, J.W., Pan, Y.W., Zou, X., Sun, F., Yu, Y., Xu, R., Jiang, W., Chen, C., 2022. The optimization and regulation of energy consumption for MBR process: a critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5) 108406. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108406>
- TAPPI, 2006. TAPPI T 266 om-18. Determination of Sodium, Calcium, Copper, Iron, and Manganese in Pulp and Paper by Atomic Absorption Spectroscopy.
- Uddin, M., Islam, M. K., Dev, S., 2024. Investigation of the performance of the combined moving bed bioreactor-membrane bioreactor (MBBR-MBR) for textile wastewater treatment. *Heliyon*, 10, e31358. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31358>
- Villain-Gambier, M., Courbalay, M., Klem, A., Dumarcay, S., Trebouet, D., 2020. Recovery of lignin and lignans enriched fractions from thermomechanical pulp mill process water through membrane separation technology: Pilot-plant study and techno-economic assessment. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119345. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119345>
- Xu, S., Zhao, H., Xie, L., Wang, K., Zhang, W., 2023. Study on the treatment of refined sugar wastewater by electrodialysis coupled with upflow anaerobic sludge blanket and membrane bioreactor, *Membranes*, 13, 5. <https://doi.org/10.3390/membranes13050527>
- Yan, X., Bilad, M.R., Gerards, R., Vriens, L., Piasecka, A., Vankelecom, I.F.J., 2012. Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater. *Journal of Membrane Science*, 394–395, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.014>
- Yang, Y.Y., Guo, W.S., Ngo, H.H., Zhang, X., Liang, S., Deng, L., Cheng, D., Zhang, H., 2024. Biofloculants in anaerobic membrane bioreactors: a review on membrane fouling mitigation strategies, *Chemical Engineering Journal* (486) 150260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150260>
- Zheng, Z., Si, Q., Wang, P., Sun, W., Liu, M., Xuan, Y., Zhou, X., 2025. The effect of aeration rate on membrane fouling and the efficiency of sewage treatment in an MBR reactor within an integrated sewage treatment system. *Journal of Water Process Engineering* (69) 106773. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106773>
- Wang, K., Ye, Q., Shen, Y., Wang, Y., Hong, Q., Zhang, C., Liu, M., Wang, H., 2023. Biochar addition in membrane bioreactor enables membrane fouling alleviation and nitrogen

removal improvement for low C/N municipal wastewater treatment, *Membranes*, 13, 2.  
<https://doi.org/10.3390/membranes13020194>

## MATERIAL COMPLEMENTAR - Balanço de massa e energia do processo de reuso do efluente

100% treated water + 0% treated effluent																	
Stream Name	Units	EDTA	EFLUENTE	H2O	H2O-2	H2O-RR	PAST-C	PASTA	PASTA-B	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Temperature	C	20	287,4992739	25	25,00000003	101,8651663	25,00000003	25	287,4992739	25,00000003	25	25	25,00000022	70	25	101,8651663	101,8651663
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,0233825	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Enthalpy Flow	kJ/hr	-6,66187E+17	-93366962,69	-976349617,4	-910705435,6	-79950332,39	-78849348,8	-13205166,95	-50155539,36	-989554784,4	-78857595,08	-2769717,032	-81627312,11	-70251099,35	-92183880,27	-242385312	-162577588,3
Mass Flows	kg/hr	20,833333	7866,649297	61789,55045	57405,8924	6035,399079	6730,381225	2346,723177	5101,315836	64136,27363	6751,214505	382,7728599	7133,987365	7133,988844	5833,976289	19003,36421	12967,96513
EDTAFE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	15,94765223	0	15,94765223	0	15,94765223	15,94765223	0	15,94765223	15,94765223
EDTACU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	1,104858489	0	1,104858489	0	1,104858489	1,104858489	0	1,104858489	1,104858489
EDTAMN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	7,478949179	0	7,478949179	0	7,478949179	7,478949179	0	7,478949179	7,478949179
HOO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O-QUINON	kg/hr	0	0	0	0	0	0	187,5	187,5	68,23437777	187,5	187,5	187,5	68,23437777	0	68,23437777	68,23437777
DICARBOX	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	236,628775	0	0	0	0	236,628775	0	236,628775	236,628775
RAD-HO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	kg/hr	0	43,12232433	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43,12232433	0	43,12232433	43,12232433
SI-FE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	70,86154458	0	0	0	0	70,86154458	0	70,86154458	70,86154458
SI-CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SILIC	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTA	kg/hr	20,833333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HYDRO-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	18,25807969	0	0	187,5	187,5	18,25807969	0	18,25807969	18,25807969
SODIU-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130,208333	130,208333	130,208333	0	0	0	0
SODIU-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65,06452693	65,06452693	-6,72952E-09	0	0	-6,72952E-09	0
H2O	kg/hr	0	7396,785867	61755,90583	57405,8924	6033,533445	4352,878013	2,864583	2876,527837	61758,77041	4352,878013	0	4352,878013	4442,514034	5830,79967	16306,84715	10273,3137
P-HYD-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	kg/hr	0	1,484575287	0	0	0	0	0	0	0	0,287255414	0	0,287255414	1,484575287	0	1,484575287	1,484575287
SODIU-03	kg/hr	0	99,35080847	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,35080847	0	99,35080847	99,35080847
MN++	kg/hr	0	0,110202	1,167187	0	0,06472181	1,197343	0,030156	0	1,197343	0	0	0	0	0,110202	0,17492381	0,110202
FE+++	kg/hr	0	3,048925	32,292163	0	1,790638492	32,356278	0,064115	0	32,356278	29,76777676	0	29,76777676	0	3,048925	4,839563492	3,048925
CU++	kg/hr	0	0,017492	0,185268	0	0,010273079	0,199591	0,014323	0	0,199591	0	0	0	0	0,017492	0,027765079	0,017492
OH-	kg/hr	0	26,08784894	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,08784894	0	26,08784894	26,08784894
OXYGE-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	kg/hr	0	41,015625	0	0	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	41,015625	0	41,015625	41,015625
ETHYL-01	kg/hr	0	234,375	0	0	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375
GLUTA-01	kg/hr	0	21,2506292	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21,2506292	0	21,2506292	21,2506292
GLUTA-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	48,46126172	0	0	0	0	48,46126172	0	48,46126172	48,46126172
CELLULOSE	kg/hr	0	0	0	0	0	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875
HEMICELU	kg/hr	0	0	0	0	0	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375
OH--02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Volume Flow	cum/hr	0,004875144	19032,71168	62,08530015	57,71208458	10324,67521	5,948190836	1,574975258	8020,530908	63,66027541	5,960508317	0,261365496	6,221873813	7658,347098	5,861900053	17968,50048	7540,016669

50% treated water + 50% treated effluent																			
Stream Name	Units	EDTA	EFL---50	EFU-50	EFLUENTE	H2O	H2O-2	H2O-RR	PAST-C	PASTA	PASTA-B	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Temperature	C	20	25	25	287,6087801	25	25,00000003	101,8843954	25,00000003	25	287,6087801	25,00000003	25	25	25,00000022	70	25	101,8843954	101,8843954
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,0233825	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Enthalpy Flow	kJ/hr	-6,66187E+17	-487996260,8	-46049884,73	-92750522,61	-488441683,3	-911201565	-79671942,56	-78441545,95	-13205166,95	-50162869,97	-989643111	-78300092,08	-2769710,424	-81069802,51	-69687630,46	-46091940,09	-241501397,8	-161968673,2
Mass Flows	kg/hr	20,833333	30923,33116	2918,095996	7881,267324	30911,59754	57437,16569	6044,374337	6744,486185	2346,723177	5101,910068	64181,65188	6765,31944	382,772333	7148,091773	7148,093252	2916,988145	19027,55173	12983,17739
EDTAFE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTACU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTAMN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,46229185	0	24,46229185	0	24,46229185	24,46229185	0	24,46229185	24,46229185
HOO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O-QUINON	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	187,5	187,5	68,23437777	187,5	187,5	0	187,5	68,23437777	0	68,23437777	68,23437777
DICARBOX	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	236,628775	0	0	0	0	236,628775	0	236,628775	236,628775
RAD-HO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	kg/hr	0	0	0	43,12232434	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43,12232434	0	43,12232434	43,12232434
SI-FE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70,8609707	0	0	0	0	70,8609707	0	70,8609707	70,8609707
SI-CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SIUC	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTA	kg/hr	20,833333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HYDRO-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,25807969	0	0	187,5	187,5	18,25807969	0	18,25807969	18,25807969
SODIU-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130,208333	130,208333	0	0	0	0
SODIU-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65,064	65,064	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	30894,77523	2915,399835	7398,49323	30894,77523	57437,16569	6034,926136	4355,249351	2,864583	2877,191812	61792,41504	4355,249351	0	4355,249351	4444,885373	2915,399835	16310,61118	10275,68504
P-HYD-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	kg/hr	0	0	0	1,484579636	0	0	0	0	0	0	0	0,287255414	0	0,287255414	1,484579636	0	1,484579636	1,484579636
SODIU-03	kg/hr	0	0	0	99,35060999	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,35060999	0	99,35060999	99,35060999
MN++	kg/hr	0	13,827147	1,305516	11,88522032	0,583593	0	6,980208761	14,440896	0,030156	0	14,440896	10,52460332	0	10,52460332	0,055101	18,86542908	11,88522032	
FE+++	kg/hr	0	14,497199	1,36878	3,833103316	16,146082	0	2,251187662	30,707396	0,064115	0	30,707396	30,707396	0	30,707396	0,939860317	1,524463	6,084290978	3,833103316
CU++	kg/hr	0	0,2315846	0,0218655	0,3691531	0,092634	0	0,216804202	0,3385416	0,014323	0	0,3385416	0,3385416	0	0,3385416	0,3385416	0,008746	0,585957302	0,3691531
OH-	kg/hr	0	0	0	26,08784895	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,08784895	0	26,08784895	26,08784895
OXYGE-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	kg/hr	0	0	0	41,015625	0	0	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	41,015625	0	41,015625	41,015625
ETHYL-01	kg/hr	0	0	0	234,375	0	0	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375
GLUTA-01	kg/hr	0	0	0	21,2506292	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21,2506292	0	21,2506292	21,2506292
GLUTA-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	48,46126172	0	0	0	0	48,46126172	0	48,46126172	48,46126172
CELULOSE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875
HEMICELU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375
OH--02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Volume Flow	cum/hr	0,004875144	31,05956212	2,930950026	19040,64237	31,05956212	57,74352467	10268,75046	5,950574823	1,574975258	8023,848914	63,69409949	5,970615567	0,261364982	6,23198055	7668,102707	2,930950026	17916,59492	7546,380943

25% treated water + 75% treated effluent																			
Stream Name	Units	EDTA	EFL---75	EFLU-75	EFLUENTE	H2O	H2O-2	H2O-RR	PAST-C	PASTA	PASTA-B	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Temperature	C	20	25	25	287,6366794	25	25,00000003	101,8940153	25,00000003	25	287,6366794	25,00000003	25	25	25,00000022	70	25	101,8940153	101,8940153
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,0233825	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Enthalpy Flow	kJ/hr	-6,66187E+17	-731994391,1	-69074827,12	-92506550,14	-244220841,4	-911201564,8	-79566880,04	-78218834,69	-13205166,95	-50162555,84	-989420399,5	-78077380,83	-2769710,424	-80847091,25	-69464940,44	-23045970,08	-241152617,7	-161723329
Mass Flows	kg/hr	20,833333	46384,99674	4377,143995	7887,688062	15455,79876	57437,16568	6048,145246	6750,352995	2346,723177	5101,910069	64187,51867	6771,18625	382,772333	7153,958583	7153,960062	1458,494073	19037,74338	12989,59813
EDTAFE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTACU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTAMN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24,46229185	0	24,46229185	0	24,46229185	24,46229185	0	24,46229185	24,46229185
HOO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O-QUINON	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	187,5	187,5	68,23437777	187,5	187,5	0	68,23437777	68,23437777	0	68,23437777	68,23437777
DICARBOX	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	236,628775	0	0	0	0	236,628775	0	236,628775	236,628775	236,628775
RAD-HO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	kg/hr	0	0	0	43,12232434	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43,12232434	0	43,12232434	43,12232434	43,12232434
SI-FE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70,8609707	0	0	0	70,8609707	0	70,8609707	70,8609707	70,8609707
SI-CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AC-SIUC	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTA	kg/hr	20,833333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HYDRO-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18,25807969	0	0	187,5	187,5	18,25807969	0	18,25807969	18,25807969
SODIU-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130,208333	130,208333	0	0	0	0
SODIU-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65,064	65,064	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	46342,16284	4373,099753	7398,493231	15447,38761	57437,16568	6034,926136	4355,24935	2,864583	2877,191812	61792,41503	4355,24935	0	4355,24935	4444,885372	1457,699918	16310,61118	10275,68504
P-HYD-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	kg/hr	0	0	0	1,484579636	0	0	0	0	0	0	0	0,287255414	0	0,287255414	1,484579636	0	1,484579636	1,484579636
SODIU-03	kg/hr	0	0	0	99,35060999	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,35060999	0	99,35060999	99,35060999	99,35060999
MN++	kg/hr	0	20,740721	1,958274	19,13220632	0,291797	0	11,23637514	21,062674	0,030156	0	21,062674	17,14638132	0	17,14638132	0,027551	30,36858146	19,13220632	19,13220632
FE+++	kg/hr	0	21,745798	2,05317	2,930819313	8,073040997	0	1,721274835	29,882954	0,064115	0	29,882954	29,882954	0	29,882954	0,115418313	0,762231	4,652094148	2,930819313
CU++	kg/hr	0	0,347377	0,0327982	0,4451882	0,046317	0	0,261459736	0,408017	0,014323	0	0,408017	0,408017	0	0,408017	0,408017	0,004373	0,706647936	0,4451882
OH-	kg/hr	0	0	0	26,08784895	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26,08784895	0	26,08784895	26,08784895	26,08784895
OXYGE-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	kg/hr	0	0	0	41,015625	0	0	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	41,015625	0	41,015625	41,015625
ETHYL-01	kg/hr	0	0	0	234,375	0	0	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375
GLUTA-01	kg/hr	0	0	0	21,2506292	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21,2506292	0	21,2506292	21,2506292	21,2506292
GLUTA-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	48,46126172	0	0	0	48,46126172	0	48,46126172	48,46126172	48,46126172
CELULOSE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875
HEMICELU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375
OH--02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Volume Flow	cum/hr	0,004875144	46,58934317	4,39642504	19041,50662	15,52978105	57,74352466	10240,03763	5,950574822	1,574975258	8024,259754	63,69409948	5,970615566	0,261364982	6,231980549	7671,12143	1,465475014	17887,89288	7547,536918

0% treated water + 100% treated effluent																	
Stream Name	Units	EDTA	EFL-100	EFLU-100	EFLUENTE	H2O-2	H2O-RR	PAST-C	PASTA	PASTA-B	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S8
Temperature	C	20	25	25	287,7638083	25,00000003	101,8935086	25,00000003	25	287,7638083	25,00000003	25	25	25,00000022	70	101,8935086	101,8935086
Pressure	bar	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,0233825	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Enthalpy Flow	kJ/hr	-6,66187E+17	-975458772,3	-92099769,48	-92323409,68	-910705435,5	-79420241,67	-77958503,75	-13205166,95	-50203500,85	-988663939,3	-77817049,88	-2769717,032	-80586766,91	-69322778,45	-240842789,6	-161541717,1
Mass Flows	kg/hr	20,833333	61813,01769	5836,191993	7821,207485	57405,8924	6050,530098	6753,848469	2346,723177	5172,441178	64159,74087	6774,681723	382,7728599	7157,454583	7157,45667	19044,17876	12993,64866
EDTAFE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTACU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTAMN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	24,46229185	0	24,46229185	0	24,46229185	24,46229185	24,46229185	24,46229185
HOO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O-QUINON	kg/hr	0	0	0	0	0	0	187,5	187,5	90,97917036	187,5	187,5	0	187,5	90,97917036	90,97917036	90,97917036
DICARBOX	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	236,628775	0	0	0	0	236,628775	236,628775	236,628775
RAD-HO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAD-O	kg/hr	0	0	0	31,20313717	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,20313717	31,20313717	31,20313717
SI-FE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	69,17315763	0	0	0	0	69,17315763	69,17315763	69,17315763
SI-CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SI-MN	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	1,676842825	0	0	0	0	1,676842825	1,676842825	1,676842825
AC-SILIC	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PEROX-SI	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EDTA	kg/hr	20,833333	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HYDRO-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	18,25807969	0	0	187,5	187,5	18,25807969	18,25807969	18,25807969
SODIU-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130,208333	130,208333	0	0	0
SODIU-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65,06452693	65,06452693	0	0	0
H2O	kg/hr	0	61755,90583	5830,79967	7396,785867	57405,8924	6033,533445	4352,878012	2,864583	2876,527837	61758,77041	4352,878012	0	4352,878012	4442,514034	16306,84715	10273,3137
P-HYD-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H+	kg/hr	0	0	0	1,296954659	0	0	0	0	0	0	0,287255414	0	0,287255414	1,296954659	1,296954659	1,296954659
SODIU-03	kg/hr	0	0	0	99,35080847	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,35080847	99,35080847	99,35080847
MN++	kg/hr	0	27,654295	2,611032	25,68146369	0	15,08276439	27,684451	0,030156	0	27,684451	23,76815832	0	23,76815832	23,07043169	40,76422809	25,68146369
FE+++	kg/hr	0	28,994398	2,73756	2,73756	0	1,607773333	29,058513	0,064115	0	29,058513	29,058513	0	29,058513	0	4,345333333	2,73756
CU++	kg/hr	0	0,4631693	0,043731	0,5212233	0	0,306115271	0,4774923	0,014323	0	0,4774923	0,4774923	0	0,4774923	0,4774923	0,827338571	0,5212233
OH-	kg/hr	0	0	0	29,25547123	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29,25547123	29,25547123	29,25547123
OXYGE-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-HYD-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	164,0625	0	164,0625	9,21779E-16	9,21779E-16	0
ETHYL-01	kg/hr	0	0	0	234,375	0	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	0	234,375	234,375	234,375	234,375
GLUTA-01	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,17899E-14	2,17899E-14	0
GLUTA-02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	96,92252344	0	0	0	0	96,92252344	96,92252344	96,92252344
CELLULOSE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875	0	1171,875	1171,875	1171,875	1171,875
HEMICELU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375	0	585,9375	585,9375	585,9375	585,9375
OH--02	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Volume Flow	cum/hr	0,004875144	62,08530015	5,861900053	18998,8497	57,71208457	10208,25891	5,948190836	1,574975258	8028,673202	63,66027541	5,96823158	0,261365496	6,229597076	7659,899884	17817,14297	7521,830232

## CONCLUSÕES GERAIS

Com ênfase na aplicação industrial, o presente trabalho comprovou a viabilidade técnica e operacional do reuso de efluentes tratados para o processo de branqueamento na indústria de polpa celulósica termomecânica. Apresentando uma oportunidade concreta de fechamento do circuito hídrico e até mesmo promover uma fábrica de “efluente zero”.

Processos convencionais de tratamento de efluentes atendem a legislação pertinentes para lançamento nos corpos hídricos receptores. Contudo, tratamentos terciários adequados para efluentes industriais de polpa celulósica termomecânica que possibilitam o seu reuso no processo fabril.

A adoção de tecnologias de tratamento de filtração por membranas, apresentou desempenho satisfatório; reforçando seu potencial como estratégia de economia hídrica e redução da captação de água superficial e subterrânea. O tratamento de filtração por membranas obtém uma boa qualidade do permeado, possibilitando seu reuso.

Utilização de efluentes tratados para substituir parcialmente ou totalmente a água de processo mostrou-se segura em termos de qualidade da polpa produzida (alvura e reversão). Contudo esse reuso, deve ser monitorado constantemente devido aos elementos (ENP) que possam ser inseridos no sistema aumentando o consumo de químicos e/ou reduzindo a qualidade da polpa final.

Modelos de simulação computacional, é uma ótima alternativa para prever os elementos que podem ser inseridos no processo produtivo com o reuso de efluentes tratados, pois estimam as concentrações de quaisquer elementos químicos até seu estado estacionário. O *software* Aspen Plus® permitiu modelar o comportamento dinâmico da planta de branqueamento de polpa celulósica termomecânica frente à recirculação de efluentes e assim possibilitar a antecipação de problemas relacionados ao acúmulo de ENPs. Isso mostra que esse *software* pode ser adaptado para outros ramos industriais, além de indústrias petroquímicas.

A outra corrente gerada pelas membranas, o concentrado, que muitas vezes é considerado como um rejeito, sua destinação pode ser realizada de forma ambientalmente correta. A gestão adequada do concentrado gerado constitui-se em ponto interessante para a aplicação em fertirrigação.

Fertirrigação com o uso dos concentrados de membranas é uma alternativa ambientalmente correta, além de trazer benefícios de reposição de micronutrientes para o solo e para a planta, podendo até diminuir o uso de fertilizantes agrícolas e combater a falta de água

para irrigação em regiões de escassez hídrica. Contudo, o seu uso, deve ser rigorosamente monitorado e controlado de acordo com a cultura e tipo de solo.

O uso de biorreatores de membrana (BRM) em substituição aos sistemas convencionais de lodos ativados representa uma oportunidade atrativa, pois traz vários benefícios como a geração de efluentes tratados com melhor qualidade, que pode possibilitar o reuso, redução da necessidade extensa de área para a ETE, além de reduzir até mesmo a geração de lodo biológico.

Concluindo este estudo baseado em políticas públicas, os resultados evidenciam que o reuso de efluentes tratados na produção termomecânica é tecnicamente viável e ambientalmente desejável. No entanto, sua adoção em larga escala ainda encontra barreiras associados à ausência de diretrizes e normativas claras e específicas no cenário brasileiro. Bem como a formulação de políticas públicas nacionais voltadas à regulamentação e incentivo ao reuso de águas residuárias tratadas em processos industriais, como ocorre em modelos internacionais (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)).

É necessário que os instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433/1997) sejam revisadas ou reelaboradas, atualizados e ampliados, incorporando o reuso de efluentes como uma estratégia oficial de gestão da água. Incentivos fiscais, linhas de financiamento específicas e exigências progressivas de racionalização hídrica nas indústrias também devem ser abordadas.

A aplicação segura do concentrado de membranas ou efluentes tratados na agricultura, por meio da fertirrigação, também demanda marcos regulatórios claros, respaldados por avaliações de risco ambiental e benefícios agrônômicos/florestais, promovendo o reaproveitamento de recursos e a redução da dependência de fertilizantes químicos. Levando em consideração as espécies para serem aplicadas, os efeitos para as plantas e o tipo de solo, pois visa atingir na resolução de um problema global de escassez hídrica.

Políticas públicas devem fomentar a capacitação técnica de operadores, engenheiros e gestores ambientais, bem como a integração entre setores público, privado e acadêmico, criando um ambiente propício à inovação e à sustentabilidade industrial.

Com destaque para o desenvolvimento acadêmico e ambiental, novos estudos, devem fomentar a disseminação em larga escala da busca por fábricas de “efluente zero”, resultando em menores impactos ambientais para os corpos hídricos coletores e receptores, assim como a ampliação do uso de efluentes tratados na agricultura, visando a redução de fertilizantes, falta de água e desenvolvimento da planta. Para tais ações, a educação ambiental da população também deve ser trabalhada, para melhor entendimento e aceitação de leigos.