

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**LUIZ HENRIQUE SCHROEDER**

**TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO DE EFLUENTE DE  
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2016**

LUIZ HENRIQUE SCHROEDER

**TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO POR  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO DE EFLUENTE DE  
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Claudia Regina Xavier

CURITIBA  
2016

## RESUMO

SCHROEDER, Luiz H. **Tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação de efluente de indústria de celulose**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

A indústria de celulose utiliza em média 30 m<sup>3</sup> de água para cada tonelada de celulose produzida, o que gera grandes volumes de efluente. O efluente apresenta altas concentrações de matéria orgânica em termos de demanda química de oxigênio (DQO) (de 760 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>) e sólidos suspensos (SS), além de cor e toxicidade. O efluente oriundo das prensas após o processo de lavagem da polpa contribui significativamente no efluente global com DQO de 1750 a 4300 mg.L<sup>-1</sup>. O efluente gerado em indústria do setor de celulose e papel é formado por compostos orgânicos originados da degradação das moléculas de lignina, um dos constituintes básicos da madeira, além de outros contaminantes. A concentração de lignina e demais contaminantes no efluente varia de acordo com o processo de polpação utilizado para produção de celulose, matéria-prima e quantidade de água empregada. Visando tratamento do efluente descentralizado e com ênfase no reuso no processo, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação para efluente oriundo das prensas do processo de produção de celulose de polpação kraft. A fim de verificar uma possível reutilização do efluente tratado na planta industrial, foi coletado uma amostra de água industrial com potencial para a mistura com o efluente obtido do tratamento físico-químico. Devido à alta variação da carga de poluentes do efluente, o tratamento foi aplicado à um efluente de 1750 mg.L<sup>-1</sup> de DQO com fibras (E<sub>1</sub>), 4300 mg.L<sup>-1</sup> de DQO com fibras (E<sub>2a</sub>) e 4300 mg.L<sup>-1</sup> de DQO sem fibras (E<sub>2b</sub>). As melhores condições de tratamento foram encontrados para o Experimento E<sub>1</sub> foi o pH 8,0, concentração de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e tempo de sedimentação (Ts) de 60 minutos. Para os experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> o pH 4,0, [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] de 1000mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos foram mais adequados, mas seus resultados não superaram os do Experimento E<sub>1</sub>. Nas melhores condições, obteve-se eficiência de remoção de DQO em 54, 56 e 62%, compostos fenólicos totais (CFT) em 79, 61 e 73%, cor em 94 e 86%, turbidez em 88, 71 e 56%, compostos lignínicos e aromáticos 84 e 75% e compostos lignosulfônicos 76, 80 e 72% respectivamente. O modelo matemático criado de previsões de remoção de cada parâmetro foi validado, onde o modelo proposto para os parâmetros dos Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> foram de melhor ajuste e validação. O efluente resultante da melhor condição de E<sub>1</sub> apresentou características para reuso total, mas a melhor condição de E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> apresentaram características de reuso parcial no processo de lavagem da polpa.

**Palavras-chave:** Águas residuárias. Sulfato de alumínio. Kraft.

## RÉSUMÉ

SCHROEDER, Luiz H. **Traitement physico-chimique par coagulation-floculation-décantation d'effluents d'une industrie des pâtes de cellulose.** 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

L'industrie des pâtes utilise en moyenne  $30 \text{ m}^3$  d'eau par tonne de patê de cellulose produite, ce qui génère de gros volumes d'effluents. L'effluent a des concentrations élevées de matière organique en termes de demande chimique en oxygène (DCO) (de  $760$  à  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$ ), les matières en suspension (MES), la couleur et la toxicité. L'effluent provenant de la presse après le processus de lavage de la pâte contribue de manière significative à l'effluent DCO entre  $1.750$  à  $4300 \text{ mg L}^{-1}$ . Le effluent global dans l'industrie des pâtes de cellulose et papiers est formé par des composés organiques dérivés de la dégradation des molécules lignine, les constituants de base du bois, et d'autres contaminants. La concentration de lignine et d'autres contaminants dans l'effluent varie en fonction du procédé de mise en pâte utilisé pour leur production, de charge et de la quantité d'eau utilisée. Visant le traitement des eaux usées et la décentralisation en mettant l'accent sur la réutilisation dans le processus, cette étude visait à évaluer la performance de traitement physico-chimique par coagulation-floculation-décantation des effluents résultant du processus de la mise en pâte presses de production de pâte kraft. Afin de vérifier une éventuelle réutilisation de l'effluent traité à partir de l'installation industrielle, un échantillon d'eau industrielle avec un potentiel pour le mélange avec l'effluent provenant du traitement physico-chimique a été recueillie. En raison d'une forte variation de la charge polluante de l'effluent, le traitement a été appliqué à un effluent de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$  de DCO avec des fibres ( $E_1$ ),  $4300 \text{ mg.L}^{-1}$  de DCO sans fibres ( $E_{2a}$ ) et  $4300 \text{ mg.L}^{-1}$  de DCO avec des fibres ( $E_{2b}$ ). Les meilleures conditions de traitement ont été trouvées pour l'essai  $E_1$ , où le pH était de  $8,0$ , et la concentration de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  et le temps de stabilisation ( $T_s$ ) de  $60$  minutes. Pour les expériences  $E_{2a}$  et  $E_{2b}$  le pH de  $4,0$ ,  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$  de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $T_s$  de  $60$  minutes ont été suffisantes, mais les résultats ne sont pas supérieurs à ceux de l'expérience  $E_1$ . Dans meilleures conditions, l'efficacité d'élimination de DCO a été obtenue à  $54$ ,  $56$  et  $62\%$ , au total des composés phénoliques (CFT) à  $79$ ,  $61$  et  $73\%$  de Couleur  $94$  et  $86\%$  de trouble à  $88$ ,  $71$  et  $56\%$  des composés ligniniques et des composés aromatiques  $84$  à  $75\%$  et les composés lignosulfoniques  $76$ ,  $80$  et  $72\%$ , respectivement. Le modèle mathématique créé pour chaque prévisions de suppression des paramètres validés où le modèle proposé pour les paramètres des Expériences  $E_{2a}$  et  $E_{2b}$  étaient meilleur ajustement et de validation. L'effluent issu de la meilleure condition  $E_1$  présente des caractéristiques de réutilisation complète, mais la meilleure condition  $E_{2a}$  et  $E_{2b}$  présentait des caractéristiques de réutilisation partielle du processus de lavage de la pâte de cellulose.

**Mots-clés:** Eaux résiduaires. Sulfate d'aluminium. Kraft.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção brasileira de celulose – 1.000 toneladas.....	15
Figura 2. Estrutura química da celulose. ....	16
Figura 3. Esquema simplificado das etapas do processamento da celulose kraft para a fabricação de papel. ....	18
Figura 4. Ilustração esquemática do conceito do modelo do Potencial Zeta.....	23
Figura 5. Desenho experimental fatorial dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em Jar Test. ....	26
Figura 6. Equipamento de Jar test no experimento E <sub>1</sub> e a disposição dos jarros quanto aos fatores estudados.. ....	31
Figura 7. Equipamento de Jar test e a disposição dos jarros quanto aos fatores estudados após Ts de 60 minutos.....	32
Figura 8. Remoção dos parâmetros analisados. a) Experimento E <sub>1</sub> pH 4;.....	33
Figura 9. Gráfico de remoção da turbidez. ....	34
Figura 10. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de DQO.....	36
Figura 11. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de CFT. ....	37
Figura 12. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de Cor. ....	38
Figura 13. Gráfico de contorno das respostas de remoção de DQO, com os parâmetros CCo <i>versus</i> pH com Ts de 30 minutos. ....	39
Figura 14. Gráfico de contorno das respostas de remoção de CFT, com os parâmetros CCo <i>versus</i> pH com Ts de 30 minutos. ....	40
Figura 15. Gráfico de contorno das respostas de remoção de Cor, com os parâmetros CCo <i>versus</i> pH com Ts de 30 minutos. ....	41
Figura 16. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro DQO. ....	48
Figura 17. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro CFT. ...	49
Figura 18. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro Cor. ...	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de análise físico-química. ....	24
Tabela 2 - Variáveis do tratamento físico-químico. ....	25
Tabela 3 - Planejamento experimental fatorial do tratamento físico-químico. ....	26
Tabela 4 - Caracterização do efluente de celulose Kraft e da água de reuso. ....	29
Tabela 5 - Condições de efluente bruto setorial de celulose Kraft. ....	30
Tabela 6 - Equações resultantes da regressão linear e $R^2$ de cada parâmetro estudado no tratamento físico-químico.....	42
Tabela 7 - Desenho experimental e resultados experimentais e previstos das remoções dos parâmetros avaliados.....	45
Tabela 8 - Tabela de resultados das melhores condições dos Experimentos E <sub>1</sub> , E <sub>2a</sub> e E <sub>2b</sub> em comparação com a água industrial coletada com fins de reuso. ....	51

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

% - por cento

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – Sulfato de alumínio

NaOH – Hidróxido de sódio

APHA – American Public Health Association

DQO – Demanda química de oxigênio

$\text{DBO}_5$  – Demanda bioquímica de oxigênio

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – Ácido sulfúrico

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – Dicromato de potássio

L – litro

mL – mililitro

$\text{m}^3$  – Metro cúbico

°C – grau Celsius

LATAR – Laboratório de Tratamentos de Águas Residuárias

$\text{mg.L}^{-1}$  – miligrama por litro

pH – Potencial hidrogeniônico

rpm – Rotação por minuto

t – Tonelada

$\text{ton.h}^{-1}$  – tonelada por hora

$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  – metro cúbico por hora

CCo – Concentração de coagulante

Ts – Tempo de sedimentação

SS – Sólidos suspensos

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

PIB – Produto interno bruto

Al – Alumínio

Fe – Ferro

PCN – *Precipitation Charge Neutralisation*

UNT – Unidade de turbidez

$\text{UV}_{215}$  – Comprimento de onda no ultravioleta – 215 nm – medida de compostos fenólicos totais

$\text{UV}_{280}$  – Comprimento de onda no ultravioleta – 280 nm – medida de compostos lignínicos

$\text{UV}_{254}$  – Comprimento de onda no ultravioleta – 254 nm – medida de compostos aromáticos

$\text{UV}_{346}$  – Comprimento de onda no ultravioleta – 346 nm – medida de compostos lignosulfônicos

$\text{VIS}_{440}$  – Comprimento de onda no visível – 440 nm – medida de cor

C. – Compostos

min – Minutos

Exp. – Experimental

Prev. – Previstos

C. Arom. – Compostos aromáticos

C. Lignos. – Compostos lignosulfônicos

CFT – Compostos fenólicos totais

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	JUSTIFICATIVA.....	11
3	OBJETIVOS.....	13
	<b>3.1 Objetivo geral</b> .....	13
	<b>3.2 Objetivos específicos</b> .....	13
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
	<b>4.1 Indústria de celulose e papel no Brasil</b> .....	14
	<b>4.2 Características da madeira</b> .....	15
	4.2.1 Celulose.....	16
	4.2.2 Hemicelulose.....	16
	4.2.3 Lignina.....	17
	4.2.4 Extrativos.....	17
	<b>4.3 Processo de produção de celulose kraft</b> .....	18
	4.3.1 Efluente gerado na indústria de celulose kraft.....	20
	4.3.2 Processos empregados para o tratamento do efluente de celulose.....	21
	<b>4.4 Tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação</b> .....	21
5	METODOLOGIA.....	24
	<b>5.1 Efluente</b> .....	24
	<b>5.9 Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação</b> .....	25
	<b>5.10 Análise estatística</b> .....	27
	<b>5.11 Reuso</b> .....	28
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
	<b>6.1 Caracterização do efluente de celulose kraft e água de reuso</b> .....	29
	<b>6.2 Tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação</b> .....	30
	<b>6.3 Análise de remoções</b> .....	32
	<b>6.4 Análise estatística</b> .....	35
	6.4.1 Diagrama de Pareto.....	36
	6.4.2 Gráfico de contorno.....	38
	6.4.3 Regressão linear.....	41
	6.4.4 Validação dos Modelos.....	43
	<b>6.5 Reuso</b> .....	51
7	CONCLUSÕES.....	53
9	REFERÊNCIAS.....	54
10	APÊNDICE.....	59



## 1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material orgânico composto basicamente por carbono, oxigênio e hidrogênio. Além do nitrogênio, alguns elementos inorgânicos como o sódio, potássio, cálcio, magnésio e silício, que são essenciais e estão envolvidos no metabolismo das células durante formação e crescimento da madeira, estão presentes em menor quantidade. De maneira geral, a estrutura da madeira é composta principalmente pela combinação destes elementos que formam macromoléculas, isto é, polímeros, de celulose, hemicelulose e lignina. Em menor quantidade, possui substâncias de baixa massa molecular, chamadas de extrativos (SIXTA, 2008). Sendo assim, os processos de polpação tem como objetivo a separação das fibras da madeira utilizando energia química e/ou mecânica.

A produção da polpa de celulose gera quantidade considerável de poluentes caracterizados pela  $DBO_5$  (150 a 250  $mg.L^{-1}$ ),  $DQO$  (760 a 1000  $mg.L^{-1}$ ), sólidos suspensos (SS), toxicidade e cor (CHAMORRO *et al.*, 2010; VANZETTO, 2012; KO *et al.*, 2009). Tal efluente possui coloração marrom devido à presença de compostos derivados da lignina, que possui estrutura aromática heterogênea complexa formada por ligações químicas de difícil degradação. A lignina é conhecida como um dos principais poluentes orgânicos não degradáveis (KO *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2011). A característica predominante do efluente depende principalmente do tipo de processo de polpação utilizado e também da matéria-prima.

Diferentes opções de tratamentos são capazes de remover os contaminantes de efluentes tais como coagulação e floculação química, processos biológicos aeróbios e anaeróbios, eletrodialise, adsorção, oxidação avançada e filtração por membranas (KO *et al.*, 2009). Entretanto, devido aos altos custos, poucos são instalados nas fábricas, principalmente os tratamentos terciários e avançados. O principal processo de tratamento utilizado em celulose e papel é a decantação primária para a separação dos sólidos, que é sucedida por tratamento biológico (THOMPSON *et al.*, 2001).

O método de coagulação-floculação-sedimentação para tratamento de águas residuárias é bem conhecido na remoção de  $DQO$ ,  $DBO_5$  e cor e na literatura apresenta inúmeros trabalhos de pesquisa e relatórios sobre as aplicações desta

tecnologia (IRFAN *et al.*, 2013; BUZZINI *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2008; GARG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011; KIM, 2016)

Sais de alumínio e ferro são amplamente utilizados como coagulantes no tratamento de águas, águas residuárias e em algumas outras aplicações. Eles são eficazes na remoção de uma grande variedade de impurezas da água, incluindo partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas (DUAN e GREGORY, 2003). O mecanismo de ação dos coagulantes depende de fatores tais como pH, concentração de coagulante (CCo) e tempo de sedimentação (Ts) (AHMAD *et al.*, 2007).

Neste trabalho foi avaliado o tratamento de efluente oriundo das prensas do processo de produção de celulose de polpação kraft com processo físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação com sulfato de alumínio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Foram consideradas as variáveis: pH, CCo e Ts. A avaliação foi feita por meio de análises de demanda química de oxigênio (DQO), compostos fenólicos totais (CFT), Cor, teor de compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos em amostras reais. Foi desenvolvido um modelo matemático através de análise estatística a fim de prever o comportamento de remoção das variáveis com a modificação das variáveis. Também foi avaliado as possibilidades de reuso do efluente tratado segundo suas características.

## 2 JUSTIFICATIVA

O rápido aumento da população e da procura de estabelecimentos industriais para atender o sempre crescente padrão de vida criaram problemas como a sobre-exploração dos recursos disponíveis, levando ao aumento do estresse ambiental (KO *et al.*, 2009). Como consequência, foi gerado um aumento da pressão global para melhoria da qualidade do ambiente, o que exigiu a implementação de estratégias de tratamento robustos de águas residuárias antes da disposição final de efluentes em cursos d'água naturais ou a sua reciclagem e reutilização (GARG, MISHRA e CHAND, 2010).

A crescente escassez de água obriga as indústrias a adotar formas de minimizar a captação de água potável, sendo uma prática comum, o reuso da água dentro da unidade industrial. Esta medida é influenciada por fatores como a cobrança pelo uso e descarte da água e efluentes e as exigências da legislação, que são cada vez mais severas quanto à emissão e disposição de efluentes no ambiente (MEYER, 2012).

A indústria de fabricação de celulose e papel é uma das maiores consumidoras de água potável e ocupa o terceiro lugar no mundo, ficando apenas depois das mineradoras e das indústrias químicas no consumo deste recurso. A fabricação de papel gera quantidades significativas de efluente, tão alta quanto 60 m<sup>3</sup> por tonelada de papel produzido (THOMPSON *et al.*, 2001).

Isto implica que a indústria tem de ter uma estação de tratamento de efluentes compatível para tratamento deste volume de águas residuárias. Uma planta de tratamento de águas residuárias que comporte este volume geralmente não é economicamente viável devido ao alto consumo de energia e alto custo de manutenção. Atualmente, existe uma necessidade de recuperar e de reciclar o efluente tratado, a fim de reduzir o consumo de água potável e de diminuir a necessidade de uma estação de tratamento de águas residuais de alta capacidade (AHMAD *et al.*, 2007).

Muitos dos compostos de interesse nestes efluentes são pouco solúveis em água, resistentes à degradação biológica, e que podem exercer toxicidade significativa para as comunidades microbianas mistas dentro de sistemas de tratamento biológico. As mesmas características que tornam estes compostos alvos

resistentes ao tratamento biológico, os tornam passíveis de remoção através de precipitação química (STEPHENSON e DUFF, 1996).

Há processos na indústria de celulose e papel que geram efluentes contaminantes com altas concentrações de material orgânico dissolvido ou em suspensão, como é o caso do processo de prensagem da polpa de celulose, após a lavagem. Para estes processos, podem ser utilizados tratamentos setoriais de pequenas dimensões para reduzir os impactos na estação de tratamento de efluentes global, favorecendo sua eficiência e a recirculação da água tratada, melhorando assim, o fechamento do circuito e a redução do consumo de água potável.

Por estes aspectos, os resultados deste trabalho buscou contribuir com a gestão das águas residuárias na indústria de celulose, com a diminuição da demanda de água de captação, diminuição da carga de efluente enviada ao tratamento global da indústria gerando assim redução no consumo de energia aplicada para tratamento e facilitando a adequação do efluente para lançamento no corpo hídrico. Também contemplou-se avaliar os possíveis reusos na indústria para o efluente tratado.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação para efluente oriundo das prensas do processo de produção de celulose de polpação kraft.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente oriundo das prensas do processo e a água de reuso por meio de análises de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), DQO, CFT, Cor, turbidez, teor de compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos;
- Realizar o tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação com sulfato de alumínio  $Al_2(SO_4)_3$  para remoção de DQO, CFT, Cor, turbidez, teor de compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos;
- Propor a melhor condição de remoção em função da variação do pH, CCo e Ts;
- Avaliar os efeitos destas variáveis no tratamento e os modelos preditivos de remoção de DQO, CFT, Cor, turbidez, teor de compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos;
- Avaliar as possibilidades de reuso do efluente tratado segundo suas características.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Indústria de celulose e papel no Brasil

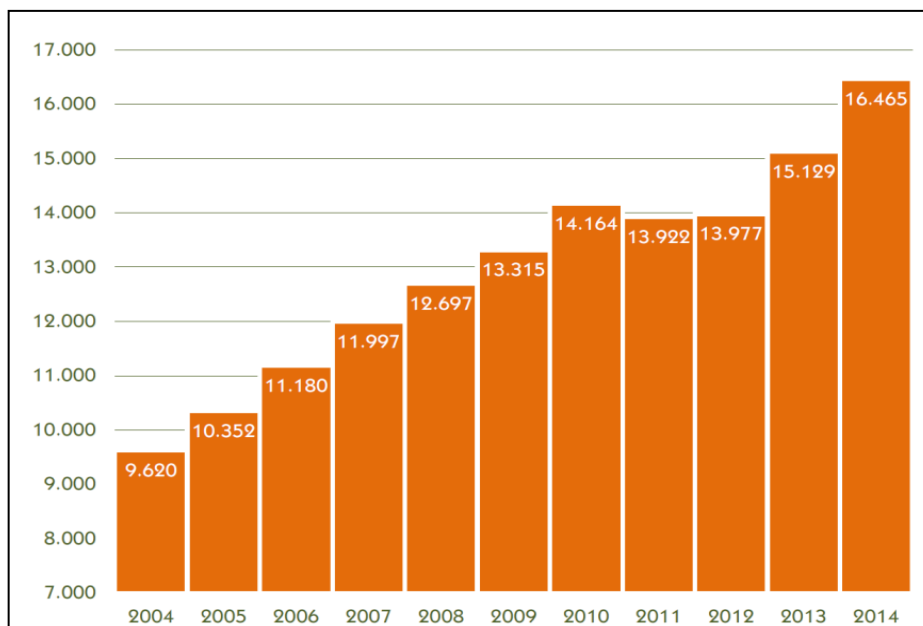
No Brasil a indústria da madeira que engloba a produção de painéis de madeira, pisos laminados, celulose, papel, florestas energéticas, em 2014, teve uma receita bruta que totalizou R\$ 60,6 bilhões, o que representa 5,5% do Produto Interno Bruto (PIB) Industrial (IBÁ, 2015).

O Brasil apresenta diversas características que são favoráveis para estes segmentos e que geram vantagens em relação à outros países. No setor de celulose e papel se destacam as condições climáticas que são favoráveis ao plantio de eucalipto, a alta tecnologia nas atividades de manejo florestal que permite uma elevada produtividade e o uso de eucalipto reflorestado (MARCOVITCH, 2009).

Dos 7,74 milhões de hectares de árvores plantadas de eucalipto, pinus e demais espécies (acácia, araucária, paricá e teca), o setor de celulose e papel detêm cerca de 34% desse total (IBÁ, 2015).

Vários fatores tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década. Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA)\*, o desenvolvimento econômico do Brasil e altos investimentos na indústria, fizeram com que o segmento praticamente dobrasse o volume de celulose tendo um crescimento médio de 6,5% ao ano como pode ser observado na Figura 1, que mostra o crescimento da produção brasileira de celulose em toneladas nos últimos dez anos.

\* ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. BRACELPA. Evolução da Produção Brasileira de Celulose. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/?q=node/139>>. Acesso em: 10 dez. 2015.



**Figura 1. Evolução da produção brasileira de celulose – 1.000 toneladas.**  
**Fonte: IBÁ (2015)**

A produção de celulose nos próximos anos ainda tendem a aumentar pois, os projetos de investimento das empresas, em andamento ou previstos, que visam ao aumento dos plantios, ampliação de fábricas e novas unidades, são da ordem de R\$ 53 bilhões de 2014 a 2020 (IBÁ, 2015).

#### **4.2 Características da madeira**

A quase totalidade das pastas celulósicas é obtida a partir da madeira, sendo uma pequena parte derivada de outras fontes como: sisal, linho, bambu e bagaço da cana e algodão (IBÁ, 2015).

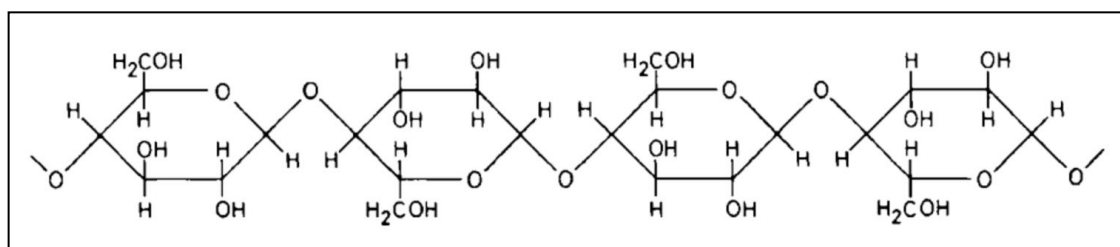
No Brasil são produzidos dois tipos básicos de pastas: fibra curta branqueada e fibra longa. A celulose de fibra curta que é proveniente de madeira dura como eucalipto, é mais utilizada para a fabricação de papéis sanitários e papéis especiais. Outras espécies de árvores de madeira dura são: carvalho, álamo, bétula e acácia. Já a celulose de fibra longa se origina de árvores de madeira macia, como o pinus, onde a sua principal característica é a maior resistência, se comparada à de fibra curta. Assim, ela é mais utilizada para fabricação de papéis que necessitam de uma resistência maior (MARCOVITCH, 2009).

A madeira é constituída por diferentes substâncias, sendo composta por celulose (40%), hemicelulose (entre 20 e 30%), lignina (entre 19 e 35%) e extrativos (5%) (TUOMELA *et al.*, 2000; DIEZ *et al.*, 2002).

#### 4.2.1 Celulose

A celulose pode ser descrita como um homopolissacarídeo linear, com uma estrutura de cadeia uniforme composto por unidades de glucose que estão unidas por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), que são resultado da perda de uma molécula de água entre os seus grupos hidroxila no carbono 1 e no carbono 4, como observado na Figura 2 (FENGEL e WEGENER, 1989).

A celulose apresenta uma tendência de estabelecer ligações hidrogênio intra e intermolecular, ocasionando uma estrutura micro cristalina com regiões altamente ordenadas, chamadas regiões cristalinas, e também regiões não ordenadas, com baixo nível de organização, chamadas de regiões não cristalina (NAVARRO, 2011).



**Figura 2. Estrutura química da celulose.**  
Fonte: Fengel e Wegener (1989)

A celulose é o componente químico majoritário na madeira, cuja função é estrutural (ANDRADE, 2006).

#### 4.2.2 Hemicelulose

Hemicelulose é o termo usado para denominar grupos distintos de polissacarídeos. No caso da hemicelulose, é um heteropolissacarídeo que contém pelo menos dois tipos de monossacarídeos em sua estrutura primária, que podem ser pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (PERISSOTTO e RAMOS, 2002; CARVALHO *et al.*, 2009)



A hemicelulose possui cadeia polimérica mais curta que a celulose, embora ambos exerçam a mesma função estrutural, sendo que a proporção dos componentes encontrados nas hemiceluloses variam grandemente de acordo com a espécie, e são majoritariamente amorfas, sendo atingidas muito mais facilmente pelos agentes químicos do que a celulose (PERISSOTTO e RAMOS, 2002).

#### 4.2.3 Lignina

A lignina é um componente integrante da parede celular, amorfo, que proporciona a planta força e resistência à degradação microbiana, onde é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo e enrijecendo as paredes celulares (TUOMELA *et al.*, 2000; DIEZ *et al.*, 2002; ANDRADE, 2006). Além da rigidez da parede celular da fibra, ela funciona como um agente permanente de ligação entre as células, resultando em uma estrutura resistente ao impacto, à compressão, à dobra e também para selar a parede contra fugas de água (HON e SHIRAISHI, 2001; MORAIS, 2006).

#### 4.2.4 Extrativos

Além da celulose, hemicelulose e lignina, a madeira também possui diversas outras substâncias vegetais que variam entre as diferentes espécies. Os extrativos geralmente são caracterizados por terpenos, compostos alifáticos e compostos fenólicos, sendo que estão presentes em pequena quantidade na madeira e são extraídos mediante a sua solubilização em solventes (ANDRADE, 2006).

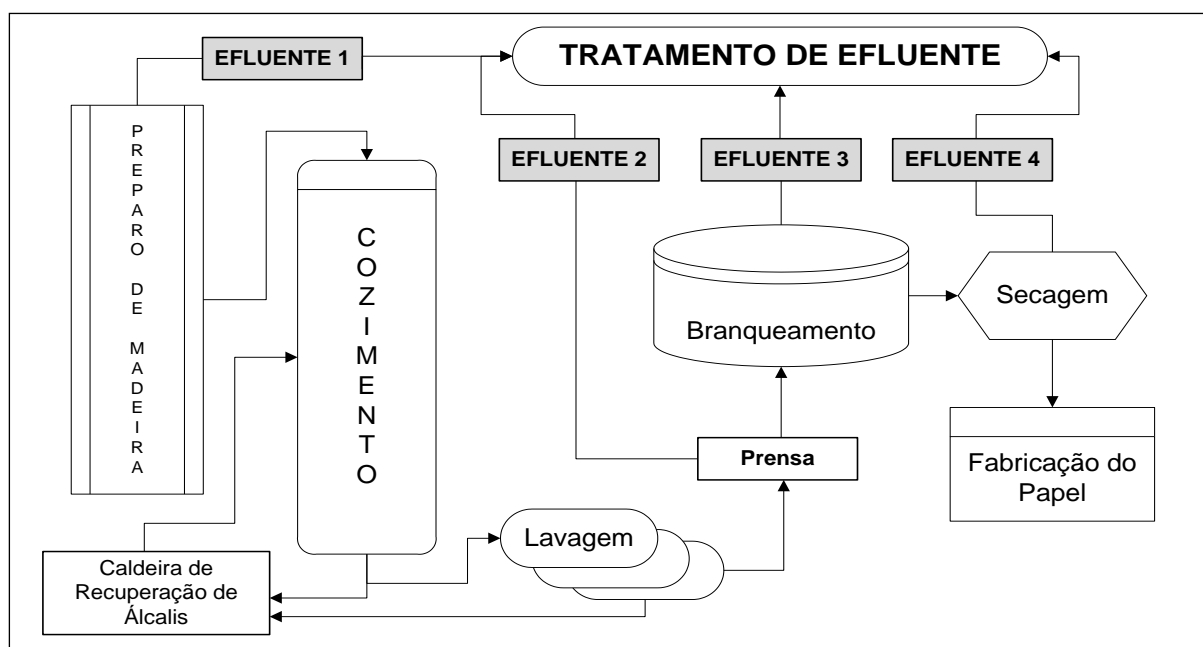
Os extrativos podem reagir e consumir os reagentes utilizados para a deslignificação no momento do cozimento da madeira. A maioria dos extrativos são dissolvidos durante o cozimento podendo incrustar em diversos equipamentos, dificultar a depuração e branqueamento da polpa celulósica e gerar manchas no papel produzido (FENGEL e WEGENER, 1989; MIMMS, 1993).

### 4.3 Processo de produção de celulose kraft

Para a preparação da pasta celulósica, utiliza-se a madeira como matéria-prima, que é formada por múltiplas camadas de fibras ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina, que proporciona rigidez à madeira (SMOOK, 1990; CUNHA, 2005).

A fim de separar essas fibras, é necessário dispensar uma certa quantidade de energia química e/ou mecânica, onde a qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida dependem da quantidade de energia aplicada (SMOOK, 1990).

Um exemplo de processo químico para a separação das fibras, é o método kraft, cujas etapas são apresentadas de maneira simplificada na Figura 3. Neste processo, na etapa de cozimento do cavaco, é utilizado o licor branco que consiste de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, sob altas temperaturas (~ 170 °C), a fim de separar as fibras e realizar a designificação da madeira (SMOOK, 1990; PERISSOTTO e RAMOS, 2002; XAVIER, 2006).



**Figura 3. Esquema simplificado das etapas do processamento da celulose kraft para a fabricação de papel.**

**Fonte: Adaptado de MORAIS (2006)**

No preparo de madeira ocorre o descascamento e a lavagem das toras recebidas, gerando Efluente 1 que segue para a planta de tratamento de efluentes. As toras descascadas e lavadas são direcionadas ao picador, onde são transformadas em cavacos (pequenos pedaços de madeira), de modo aumentar a superfície de contato na etapa de cozimento (GAUTO e ROSA, 2013).

O processo de cozimento (deslignificação), que ocorre dentro de um digestor, constitui-se basicamente de três fases (HAKAMAKI e KOVASIN, 1991):

- *A primeira etapa*, a etapa inicial, que é intensa e rápida e a temperatura é de aproximadamente 140 °C, ocorre o consumo de 60% de álcali em reações de neutralização, dissolução de carboidratos. A dissolução da lignina é pequena (20-25%) e 80% da madeira permanece crua.
- *A segunda etapa*, a etapa principal, que é onde ocorre a deslignificação da madeira, a temperatura é de 170 °C e a dissolução da lignina é grande, cerca de 60%.
- *A terceira etapa*, a residual ou final, é uma etapa lenta e pouco seletiva, ocorre a dissolução de 10 a 13% da lignina original e a diminuição do conteúdo de carboidratos.

Após a deslignificação da madeira (polpação), a polpa é separada do licor de cozimento (licor negro). O licor negro é enviado para recuperação, onde passa por um processo de evaporação e depois a combustão da matéria orgânica dissolvida na caldeira de recuperação, para reutilização dos álcalis no processo (SHREVE e BRINK JR, 1997). A polpa segue para o processo de lavagem, que consiste na separação da parte fibrosa da polpa e do restante dos componentes (lignina e outros componentes da madeira) que se encontra, em parte, dissolvidos no licor de cozimento residual. Esta mistura heterogênea de um fluido e partículas sólidas são separadas por um meio filtrante que permite a passagem do fluido, mas retém as partículas de sólidos (MOKFIENSKI, 2002). A água de lavagem é bombeada contracorrente ao fluxo da polpa, sendo que no último equipamento de lavagem a polpa é tratada com água limpa e quente. A água utilizada neste processo, segue para a caldeira de recuperação, para a recuperação dos álcalis.

Após a lavagem, a polpa segue para a etapa de prensagem, de modo extrair o licor negro residual ainda presente na fibra. Este processo gera o Efluente 2, que é direcionado para a planta de tratamento de efluentes.

Na sequência, a polpa segue para a etapa de branqueamento, onde é tratada por agentes branqueadores, que variam dependendo do grau de branqueamento desejado, sendo esta etapa geradora do Efluente 3. Depois, a polpa diluída em água passa pelo processo de secagem, onde passa por prensas e trocadores de calor para retirar a água residual (Efluente 4), obtendo a polpa branqueada em fardos, encerrando o processo de produção de celulose. A etapa seguinte é a fabricação do papel (GAUTO e ROSA, 2013).

#### 4.3.1 Efluente gerado na indústria de celulose kraft

O volume e a carga de poluente do efluente gerado em uma indústria de celulose e papel dependem da tecnologia de produção, a natureza e limpeza da matéria-prima, o uso de aditivos, a extensão da reutilização e a eficiência da reciclagem da água (ŽARKOVIĆ, TODOROVIĆ e RAJAKOVIĆ, 2011).

O efluente oriundo do processo kraft gera uma quantidade considerável de poluentes caracterizados pela DBO (150 a 250 mg.L<sup>-1</sup>), DQO (760 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>), sólidos suspensos (SS), toxicidade e Cor, com pH entre 7,0 e 9,0 (KHANSORTHONG E HUNSOM, 2009; KO *et al.*, 2009; CHAMORRO *et al.*, 2010; VANZETTO, 2012), devido às altas concentrações de materiais lignocelulósicos, fenóis e compostos de enxofre. A presença de material em suspensão, coloidal e dissolvido é que confere ao efluente cor e alta demanda química de oxigênio (DQO) (AHMAD *et al.*, 2007; GARG, MISHRA e CHAND, 2010).

O licor negro oriundo da deslignificação é considerado o principal resíduo da indústria papeleira, mais especificamente da classe de rejeitos químicos inerentes ao processo de produção da celulose. É constituído por parte orgânica (representada principalmente pelos denominados % de sólidos secos) e inorgânica (componentes químicos adicionados ao longo do processo), também conhecida como “smelt” (CUNHA, 2005).

As etapas de lavagem e de branqueio da polpa geram um grande volume de efluente fortemente colorido, devido principalmente à presença da lignina e compostos organoclorados de alto e baixo pesos moleculares.

A lignina que é extraída durante a deslignificação, é recuperada juntamente com os compostos químicos (ALMEIDA *et al.*, 2004), mas parte dela se une ao

efluente durante a lavagem das fibras de celulose (RODRIGUES, 2004; VIDAL *et al.*, 2007).

Lignina e seus derivados são difíceis de degradar naturalmente por causa das fortes ligações dentro da sua estrutura molecular, especialmente do tipo bifenil carbono para ligações de carbono (KREETACHAT *et al.*, 2007).

#### 4.3.2 Processos empregados para o tratamento do efluente de celulose

Os principais processos de tratamento utilizados nas fábricas de celulose e papel são tratamento primário (sedimentação e flotação), tratamento biológico (processo de lodos ativados ou digestão anaeróbia) e / ou processos terciários (processos de membrana como ultrafiltração) (KHANSORTHONG e HUNSOM, 2009).

Sistemas biológicos têm sido usados para tratamento de efluentes de indústria de celulose, a fim de remover compostos orgânicos, Cor e toxicidade. No entanto, existem vários problemas com estes processos. Neles se produz lodos com propriedades de colonização de bactérias muito variáveis, sendo sensível à carga de choque e toxicidade e além disso, sua capacidade de remover as substâncias tóxicas pouco biodegradáveis é limitado (KHANSORTHONG e HUNSOM, 2009).

Embora os processos de tratamento biológico convencionais sejam eficazes na diminuição da matéria orgânica nos efluentes, eles têm pouco efeito na descoloração dos efluentes (KREETACHAT *et al.*, 2007).

#### 4.4 Tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação

O efluente de indústria de celulose e papel contém fibras. A maioria dos sistemas de separação sólido/líquido tem dificuldades operacionais para a produção de água de alta qualidade e para remover elevadas quantidades de fibras. Coagulação química, seguido por sedimentação é uma técnica utilizada para o tratamento de águas residuais de elevada quantidade de sólidos suspensos, especialmente aquelas formadas por materiais coloidais. Aplicações práticas demonstraram que a coagulação como tratamento primário, reduz a carga de poluição dos efluentes de celulose e papel, gerando uma adequada recuperação da água (AHMAD *et al.*, 2007).

Para a maioria das fábricas de papel, o tratamento primário de efluentes não é considerada como uma técnica isolada, mas como um pré-tratamento realizado antes do tratamento biológico, a fim de facilitar e melhorar o processo de tratamento (ŽARKOVIĆ, TODOROVIĆ e RAJAKOVIĆ, 2011).

A coagulação é induzida principalmente por sais de metais inorgânicos, por exemplo de alumínio e de sulfatos e cloretos férrico. Os polieletrólitos de várias estruturas, por exemplo poliacrilamidas, quitosana, polissacarídeos, polivinila e muitos outros são normalmente utilizados como auxiliares de coagulantes para melhorar a formação do floco, a fim de aumentar a taxa de sedimentação (AHMAD *et al.*, 2007).

Assim, sais de alumínio e ferro são amplamente utilizados como coagulantes em água e tratamento de efluentes e em algumas outras aplicações. A eficiência relativa dos mecanismos de ação depende de fatores tais como pH e a dose de coagulante (DUAN e GREGORY, 2003; AHMAD *et al.*, 2007).

A um pH praticamente neutro tanto Al (III) e Fe (III), têm solubilidade limitada, por causa da precipitação de um hidróxido amorfo, que podem desempenhar um papel muito importante nos processos de coagulação e de floculação (DUAN e GREGORY, 2003).

Segundo o modelo do Potencial Zeta (*Precipitation Charge Neutralisation - PCN*), que foi introduzido por DENTEL (1991) para explicar a coagulação por hidrólise de sais de metais (alumínio ou ferro), ela ocorre em três etapas como descrito por Duan e Gregory (2003):

1. A desestabilização começa após a adição de uma dose de coagulante que excede o limite de solubilidade operacional de hidróxido de alumínio (ou ferro).
2. As espécies de hidróxido alumínio ou de ferro são em seguida depositadas sobre superfícies coloidais, que pode acabar em superfícies de partículas por vários caminhos possíveis, como mostrado na Figura 4.

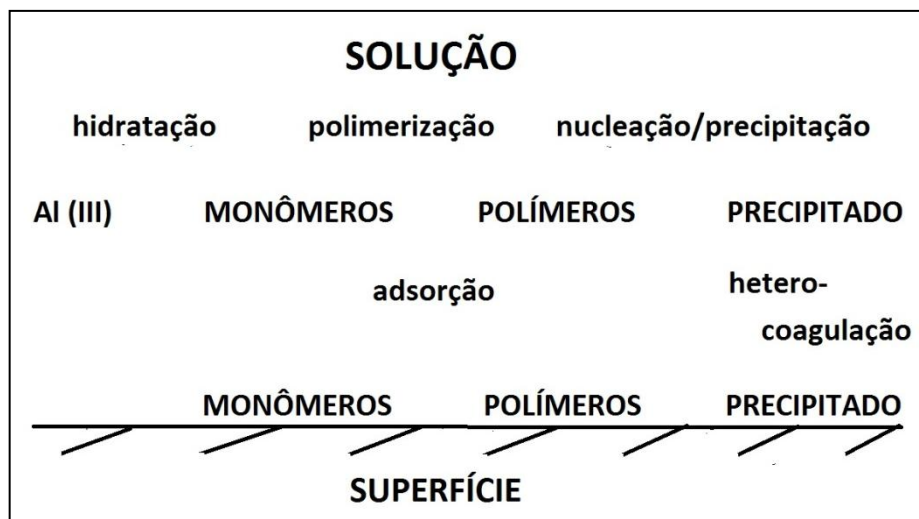


Figura 4. Ilustração esquemática do conceito do modelo do Potencial Zeta.  
Fonte: Adaptado de DUAN e GREGORY (2003)

3. Sob condições típicas, hidróxido do metal está carregado positivamente, enquanto que as partículas coloidais estão carregadas negativamente. Assim, o processo de deposição pode resultar na neutralização da carga ou inversão de carga das partículas coloidais em certas doses.

Ahmad *et al.* (2008) avaliaram a eficiência do tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose por coagulação-floculação-sedimentação. Os melhores resultados foram obtidos com uma dosagem do coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  a pH 6,0, e Ts de 30 minutos, que gerou uma redução da turbidez de 99,8%, redução de sólidos suspensos totais de 99,4% e uma redução da DQO de 91,0%.

Para Garg *et al.* (2010) a eficiência do tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose por coagulação-floculação-sedimentação se deu com uma dosagem do coagulante  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  a pH 5,0, e Ts de 60 minutos, que gerou uma redução de cor de 90,0% e uma redução da DQO de 63,0%.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Efluente

Foram realizadas duas coletas do processo de lavagem da polpa de uma indústria de papel e celulose da região de Curitiba, Paraná – Brasil, uma quando o efluente apresentava carga de poluentes mais baixa chamado de AF<sub>1</sub>, e outro com uma carga alta chamada de AF 2. O teor de fibras foi aplicado apenas para o AF<sub>2</sub>. As amostras coletadas foram armazenadas em recipientes plásticos e preservadas a 4 °C, na ausência de luz (ABNT,1987).

Na Tabela 1, pode-se verificar a listagem dos métodos utilizados na caracterização dos efluentes de entrada e tratados.

**Tabela 1 - Métodos de análise físico-química.**

<b>Análise</b>	<b>Método</b>	<b>Descrição</b>
Sólidos suspensos totais e voláteis	2540 (APHA, 2005)	Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos fixos Voláteis
Teor de fibras	Peneira Mesh 80 (AHL 9, 2002)	Teor de fibras em efluente setorial
Demanda química de oxigênio (DQO)	5220 D (APHA, 2005)	Refluxo fechado, método colorimétrico.
Compostos fenólicos totais	UV <sub>215</sub> (FIELD, LETTINGA, GEURTS, 1987; LAGOS et al., 2009)	Curva de concentração para determinação da concentração (leitura em UV <sub>215</sub> )
Cor	VIS <sub>440</sub> (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância VIS <sub>440</sub>
Turbidez	(APHA, 2005)	Leitura em turbidímetro
Compostos lignínicos	UV <sub>280</sub> (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância UV <sub>280</sub>
Compostos Aromáticos	UV <sub>254</sub> (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância UV <sub>254</sub>
Compostos lignosulfônicos	UV <sub>346</sub> (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância UV <sub>346</sub>



## 5.9 Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação

A fim de avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros anteriormente citados, os experimentos de coagulação-floculação-sedimentação foram realizados em Jar Test de seis jarros, utilizando 1000 mL de efluente em cada jarro.

A otimização do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação foi realizada através de planejamento fatorial 2k, onde k é o número de variáveis (fatores) (JURAN, *et al.*, 1951). Adaptando a metodologia utilizada por Grötzner (2014) e Stephenson e Duff (1996), foram considerados como fatores o pH, CCo e Ts. Cada fator foi avaliado em dois níveis: um nível superior (+), um nível inferior (-), além do ponto central (0) em triplicata, como mostrado nas Tabelas 2 e 3, representando os parâmetros variados para cada ensaio de Jar Test. Os níveis escolhidos foram baseados em pesquisas sobre processos de coagulação-floculação-sedimentação (WANG *et al.*, 2011; KIM, 2016).

**Tabela 2 - Variáveis do tratamento físico-químico.**

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	4,0	7,0	8,0
Concentração de coagulante (mg.L <sup>-1</sup> )	200	600	1000
Tempo de sedimentação (min)	15	30	60

O desenho experimental fatorial dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em Jar Test é apresentado na Figura 5, no qual é mostrada a combinação dos três fatores no nível superior (+) e no nível inferior (-), não sendo representado o nível intermediário (0) (WANG *et al.*, 2011; KIM, 2016).

Tabela 3 - Planejamento experimental fatorial do tratamento físico-químico.

Experimento	Fator 1 - pH	Fator 2 - Concentração de coagulante	Fator 3 - Tempo de sedimentação
<i>a</i>	-	-	-
<i>b</i>	+	-	-
<i>c</i>	-	+	-
<i>d</i>	+	+	-
<i>e</i>	-	-	+
<i>f</i>	+	-	+
<i>g</i>	-	+	+
<i>h</i>	+	+	+
Z	0	0	0

Nota: (-) menor valor da variável, (+) maior valor da variável e (0) nível intermediário para estimativa do coeficiente de variação dos desvios.

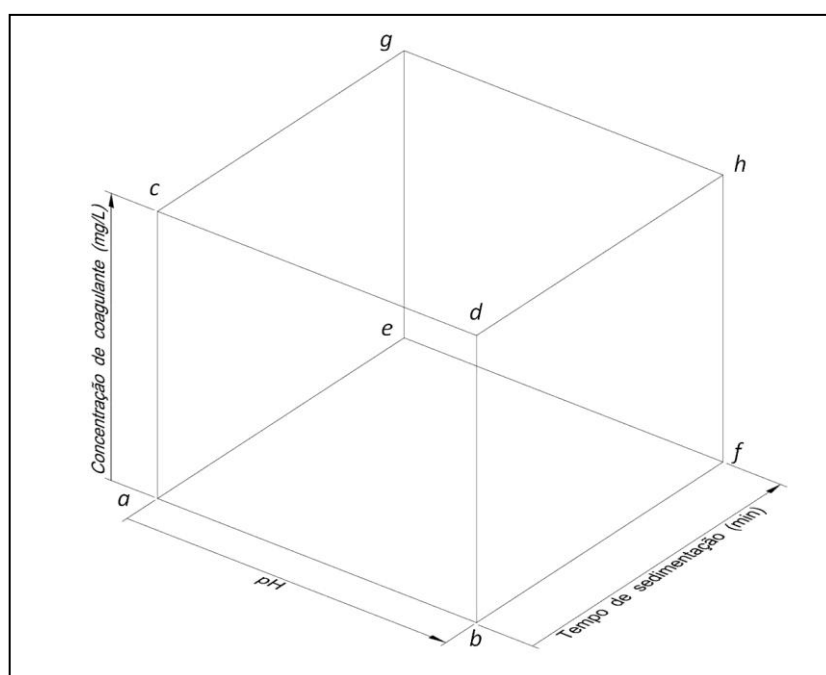


Figura 5. Desenho experimental fatorial dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em Jar Test.

Primeiro foi ajustado o pH com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Após ajuste do pH, foram adicionadas as concentrações do

coagulante sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), sendo na sequência o efluente agitado a 120 rpm por 1 minuto com posterior agitação lenta a 20 rpm por 15 minutos (GRÖTZNER, 2014). Ao terminar a agitação lenta, foi coletado o efluente tratado após os tempos de sedimentação. Todas as variáveis foram definidas pelo planejamento fatorial (JURAN, *et al.*, 1951).

Em cada Ts, foram coletados cerca de 200 mL de amostra de cada jarro para as análises DQO, CFT, Cor, turbidez, compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos.

Para os parâmetros analisados para efluentes de entrada e saída do tratamento físico-químico foram calculadas as taxas de remoção conforme a Equação 1 (GRÖTZNER, 2014).

$$\% \text{ de remoção} = \frac{P_{\text{Inicial}} - P_{\text{Final}}}{P_{\text{Inicial}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que:

$P_{\text{Inicial}}$  – valor inicial do parâmetro medido para afluente (entrada);

$P_{\text{Final}}$  – valor do parâmetro medido para o efluente tratado (saída).

### 5.10 Análise estatística

Todos os parâmetros foram analisados estatisticamente por diagrama de Pareto, gráfico de contorno e regressão linear, onde para validação do método se utilizou os gráfico de valores de remoção previstos (%) *versus* valores de remoção observados (%) e a análise de resíduos.

A análise estatística foi desenvolvida separadamente para cada parâmetro avaliado no tratamento físico-químico, onde foi utilizado o programa STATISTICA® versão 10.0 para elaborar os diagramas de Pareto, gráficos de contorno e os gráficos de validação dos modelos gerados. O programa Minitab® versão 1.7 foi usado para aplicação da regressão linear e obter as matrizes de correlação,

### 5.11 Reuso

A fim de verificar uma possível reutilização do efluente tratado na planta industrial, foi coletado uma amostra de água industrial com potencial para a mistura com o efluente obtido do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação para verificar suas características.

A água coletada é utilizada com fins de reuso no processo de uma indústria de papel e celulose da região de Curitiba, Paraná - Brasil, que foi armazenada em recipiente plástico e preservada a 4 °C, na ausência de luz (ABNT,1987) e caracterizada em relação aos mesmos parâmetros que o efluente (Tabela 1), exceto teor de fibras, SST e SSV.

Com base nas características da água industrial se buscou definir qual a proporção de mistura que poderia produzir uma água com a mesma qualidade, para ser usado no processo de lavagem das fibras.

Este estudo teve como objetivo definir se o efluente tratado poderia ser reutilizado, observando as características necessárias para tal e se o reuso poderia ser feito total ou parcial.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do efluente de celulose kraft e água de reuso

A caracterização do efluente coletado e da água de reuso estão apresentadas na Tabela 4, de acordo com seus respectivos parâmetros.

**Tabela 4 - Caracterização do efluente de celulose Kraft e da água de reuso.**

Parâmetros	AF <sub>1</sub>	AF <sub>2</sub> **	Água de reuso
SST (mg.L <sup>-1</sup> )	210,0 ± 4,2	1110,0 ± 1,4	-
SSV (mg.L <sup>-1</sup> )	29,0 ± 0,1	337,0 ± 9,9	-
Teor de fibras (mg.L <sup>-1</sup> )	-	270,0 ± 0,1	-
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	1751,54 ± 64,17	4296,53 ± 328,38	837,63 ± 33,09
C. Fenólicos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )	1036,82 ± 1,17	2546,52 ± 304,50	176,11 ± 12,09
Cor VIS <sub>440</sub>	1,20 ± 0,01	3,37 ± 0,71	0,17 ± 0,01
Turbidez (UNT)*	222,00 ± 1,41	110,85 ± 11,10	122,00 ± 2,65
C. Lignínicos UV <sub>280</sub>	15,75 ± 0,05	38,98 ± 1,69	1,99 ± 0,01
C. Aromáticos UV <sub>254</sub>	17,72 ± 0,03	47,75 ± 4,23	2,30 ± 0,01
C. Lignosulfônicos UV <sub>346</sub>	4,87 ± 0,08	17,37 ± 2,58	0,64 ± 0,01
pH	9,80 ± 0,26	10,06 ± 0,26	7,98 ± 0,26

\* UNT – Unidade de turbidez

\*\*O afluente 2 teve um n = 2 para o mesmo efluente analisado em tempos diferentes

O efluente estudado, por se tratar de um efluente setorial, apresenta características bem distintas, dependendo das variações que ocorrem no processo, por isso a escolha de testar cargas de poluentes diferentes no tratamento físico-químico. É possível notar na Tabela 4 que a amostra não tratada possui teor de SST que varia de 210 a 1110 mg.L<sup>-1</sup>, que é, de forma geral, quase 3 vezes maior do que o valor obtido de efluente de processo Kraft (POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004). Através da análise de SSV, verifica-se que entre 70 e 86% dos sólidos são de origem orgânica.

Conforme indicado na Tabela 4, o efluente setorial em estudo contém alto valor de DQO quando comparado a efluentes globais de processo Kraft (STEPHENSON, DUFF, 1996; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004). Foi possível

constatar também que o efluente possui um alto teor de compostos recalcitrantes, o que é confirmado pelas maiores concentrações de compostos fenólicos, lignínicos, Cor e da DQO.

Devido o efluente ser oriundo de processo de lavagem da polpa de celulose, a matéria orgânica e a recalcitrância são provenientes principalmente da quebra de moléculas da lignina, que ficam dissolvidas no meio e são removidas pelo contato em contracorrente da suspensão de polpa de celulose e um filtrado mais limpo. (GRÖTZNER, 2014).

Foram testadas três condições de efluente bruto setorial no tratamento físico-químico para visualizar os efeitos de cada fator operacional sobre as respostas, apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5 - Condições de efluente bruto setorial de celulose Kraft.**

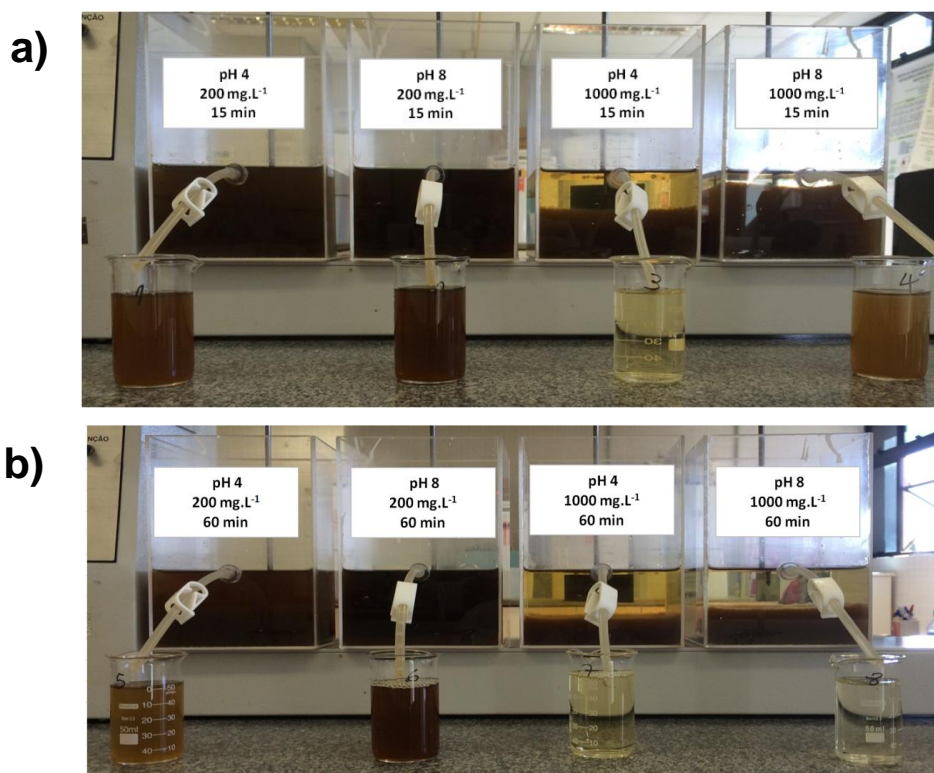
Experimento	Efluente utilizado	Condição	DQO
E <sub>1</sub>	AF <sub>1</sub>	Com fibras	1751,54 ± 64,17
E <sub>2a</sub>	AF <sub>2</sub>	Sem Fibras	4296,53 ± 328,38
E <sub>2b</sub>	AF <sub>2</sub>	Com Fibras	4296,53 ± 328,38

Foi realizado tratamento físico-químico com o efluente com fibras e uma carga de poluentes menor (E<sub>1</sub>), efluente sem fibras e uma carga de poluentes alta (E<sub>2a</sub>) e efluente com fibras e uma carga de poluentes alta (E<sub>2b</sub>).

## 6.2 Tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação

Na etapa de tratamento de coagulação-floculação-sedimentação para determinação da melhor condição de tratamento foi realizado conforme o apresentado na Figura 5 do item 5.9.

Em E<sub>1</sub> se observou que para um Ts de 15 minutos, a condição com um pH igual a 4 e CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> foi a que apresentou uma maior clarificação, com uma boa sedimentação dos flocos, como mostrado na Figura 6a. Mas, para um Ts maior, de 60 minutos, se verifica que o pH de 8 e CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> apresenta uma maior clarificação do efluente, como mostrado na Figura 6b.



**Figura 6. Equipamento de Jar test no experimento E<sub>1</sub> e a disposição dos jarros quanto aos fatores estudados. a) Coleta após o Ts de 15 minutos; b) Coleta após Ts de 60 minutos.**

Em geral, a diminuição do pH a partir dos níveis alcalinos para níveis quase neutros tem um forte efeito positivo sobre a redução /eliminação da turbidez, SST e DQO (AHMAD *et al.*, 2007).

No experimento E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub>, se observou que apenas a condição com o pH 4, CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos apresentou uma boa clarificação do efluente, como mostrada na Figura 7.

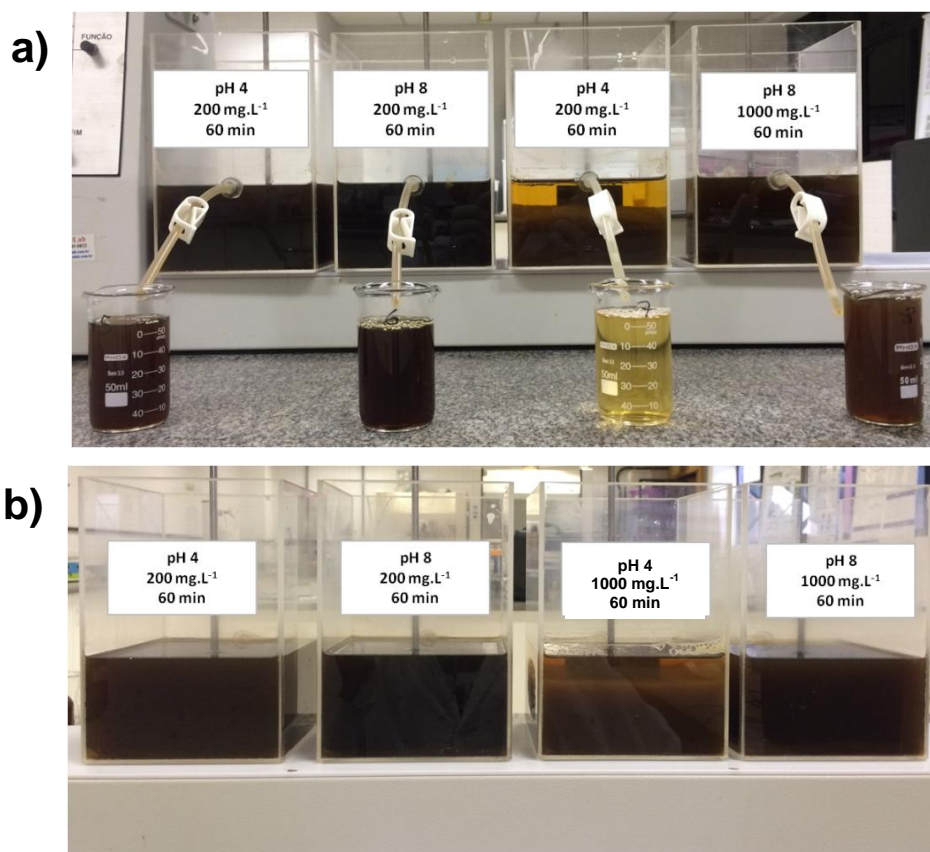


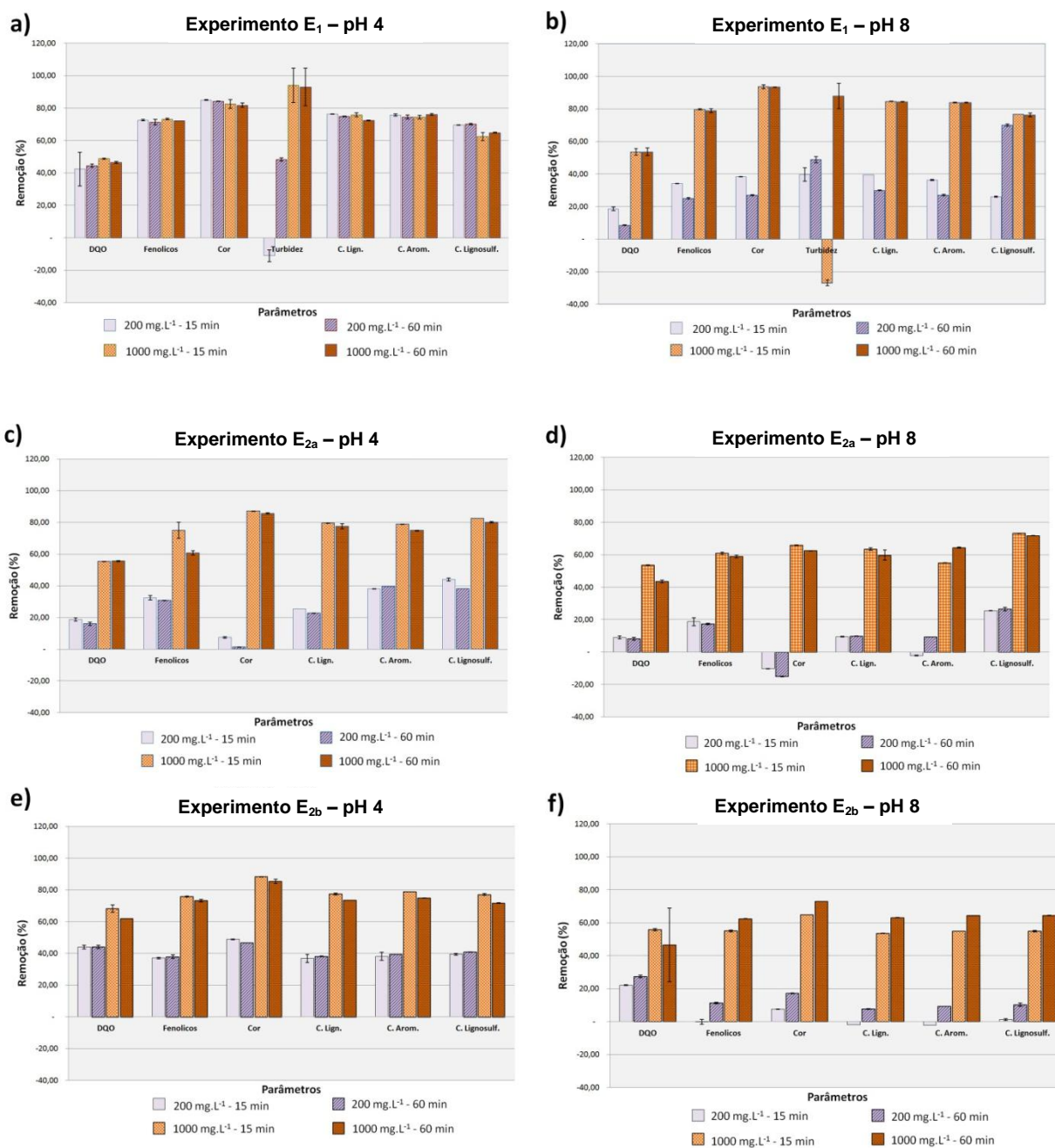
Figura 7. Equipamento de Jar test e a disposição dos jarros quanto aos fatores estudados após Ts de 60 minutos. a) Experimento E<sub>2a</sub>; b) Experimento E<sub>2b</sub>.

Como visto neste experimento, o pH desempenha papel predominante entre os vários parâmetros que afetam o desempenho de coagulação quando coagulantes são adicionados ao efluente. Coagulação em condições ácidas é relatado como tendo várias vantagens, dentre elas os flocos, que têm melhor estrutura e são mais estáveis (KIM, 2016). Srivastava *et al.* (2005), Garg *et al.* (2010) e Grötzner (2014) constataram que para uma alta carga de poluentes (DQO de 2000 a 4000 mg.L<sup>-1</sup>) no tratamento de efluentes, uma faixa de pH entre 3 e 5 foi a que apresentou melhor eficiência de tratamento.

### 6.3 Análise de remoções

Na Figura 8 são apresentados os valores das remoções dos parâmetros analisados do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação do efluente setorial de celulose Kraft.





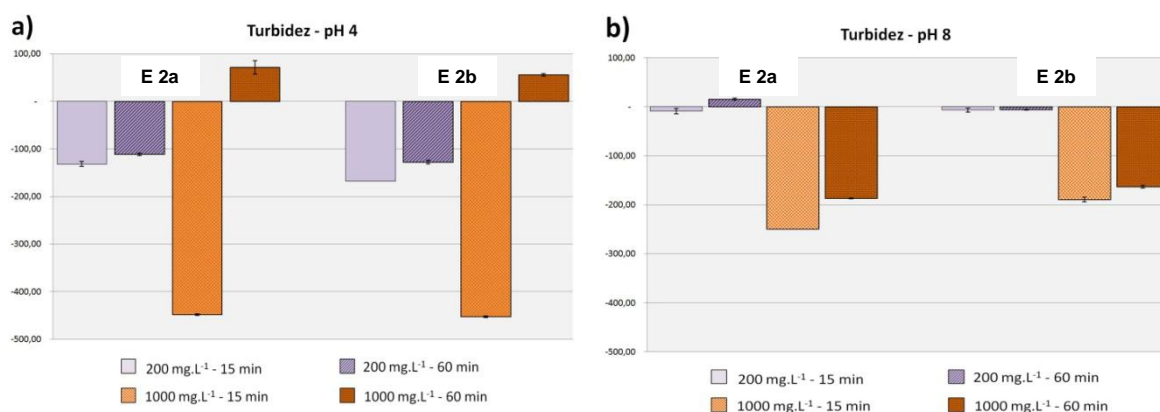
**Figura 8. Remoção dos parâmetros analisados. a) Experimento E<sub>1</sub> pH 4; b) Experimento E<sub>1</sub> pH 8; c) Experimento E<sub>2a</sub> pH 4; d) Experimento E<sub>2a</sub> pH 8; e) Experimento E<sub>2b</sub> pH 4; f) Experimento E<sub>2b</sub> pH 8.**

Observou-se no gráfico da Figura 8a que no experimento E<sub>1</sub> para pH igual a 4, não houve diferença significativa na remoção dos parâmetros independente da CCo e Ts, com exceção apenas da turbidez que para a CCo de 200 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 15 minutos apresentou acréscimo de 11%, devido à formação dos flocos de sólidos suspensos que não tiveram tempo suficiente para sedimentar.

Para um pH de 8, mostrado na Figura 8b, o efeito da CCo fica mais evidente, onde uma CCo de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  apresentam melhores resultados de remoção. Se observa na maioria dos parâmetros que o Ts não altera significativamente os valores de remoção com exceção também da turbidez, que para a CCo de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e Ts de 15 minutos apresentou acréscimo de 27%.

O que se observa, comparando a Figura 8a e 8b é que para  $E_1$ , os melhores resultados de remoção se deram no pH 8, CCo  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e Ts de 60 minutos.

Quando se trata de um efluente com uma carga maior de poluentes, como é o caso dos experimentos  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$ , as Figuras 8c, 8d, 8e e 8f mostram que quando se utiliza um pH de 4, os parâmetros apresentam maiores valores de remoção, se comparados com o pH 8, e que a CCo é o fator que mais influencia na resposta. O Ts não influi significativamente na resposta.



**Figura 9. Gráfico de remoção da turbidez.**  
**a) Experimento  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  pH 4; b) Experimento  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  pH 8.**

Com relação a turbidez, os experimentos  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  tiveram 0% de remoção, onde apenas no pH 4, CCo de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e Ts de 60 minutos, apresentou remoção significativa de turbidez de 71 e 56% respectivamente, como visto na Figura 9a. Para este parâmetro, a CCo, o pH e o Ts influem na remoção.

Analisando  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  não se verifica uma influência significativa das fibras no tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação, pois o perfil de remoção dos parâmetros ficaram muito próximos, indicando que a melhor condição de tratamento se dá no pH 4, CCo de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e 60 minutos de Ts.

A partir dos resultados descritos, pode-se inferir que quando o efluente possui uma carga alta de poluentes (DQO de 4296 mg.L<sup>-1</sup>), a redução máxima de DQO na presença de sulfato de alumínio pode ser conseguida no pH ótimo de 4,0 CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos, que está de acordo com trabalhos anteriores, onde a melhor condição de remoção foi encontrada em pH ácido (BEULKER, JEKEL, 1993; ECKENFELDER, 2000; GARG *et al.*, 2010; IRFAN *et al.*, 2013; GRÖTZNER, 2014). Quando o efluente possui carga de poluentes mais baixa (DQO de até 1900 mg.L<sup>-1</sup>), o perfil de tratamento muda, onde os melhores valores de remoção foram encontrados no pH de 8,0, CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos, comportamento também observado em outros trabalhos, onde as melhores condições foram encontradas em pH mais próximo da neutralidade (AHMAD *et al.*, 2007; SUBRAMONIAN, *et al.*, 2015).

Apesar dos níveis de remoção estarem satisfatórios para este tipo de tratamento, comparando com os valores dos parâmetros encontrados na água de reuso, o efluente resultante dos Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> não atingiram as características necessárias para a sua utilização total com fins de reuso mas podem ser utilizadas parcialmente, como apresentados em Anexo, nas Tabelas A e B.

#### 6.4 Análise estatística

Para análise estatística foram escolhidos três parâmetros principais avaliados no tratamento físico-químico: DQO (indica o valor de matéria orgânica global), fenol (um dos indicadores de toxicidade) e Cor (parâmetro analisado para fins de reuso), cujos resultados foram apresentados no item 6.3. Com base nos resultados experimentais, o modelo linear foi utilizado para representar o desempenho de cada fator no processo de coagulação-floculação-sedimentação. Destes parâmetros, fez-se uma análise estatística por diagrama de Pareto, gráfico de contorno e regressão linear, onde para validação do método se utilizou os gráficos de valores previstos *versus* valores observados e a análise de resíduos.

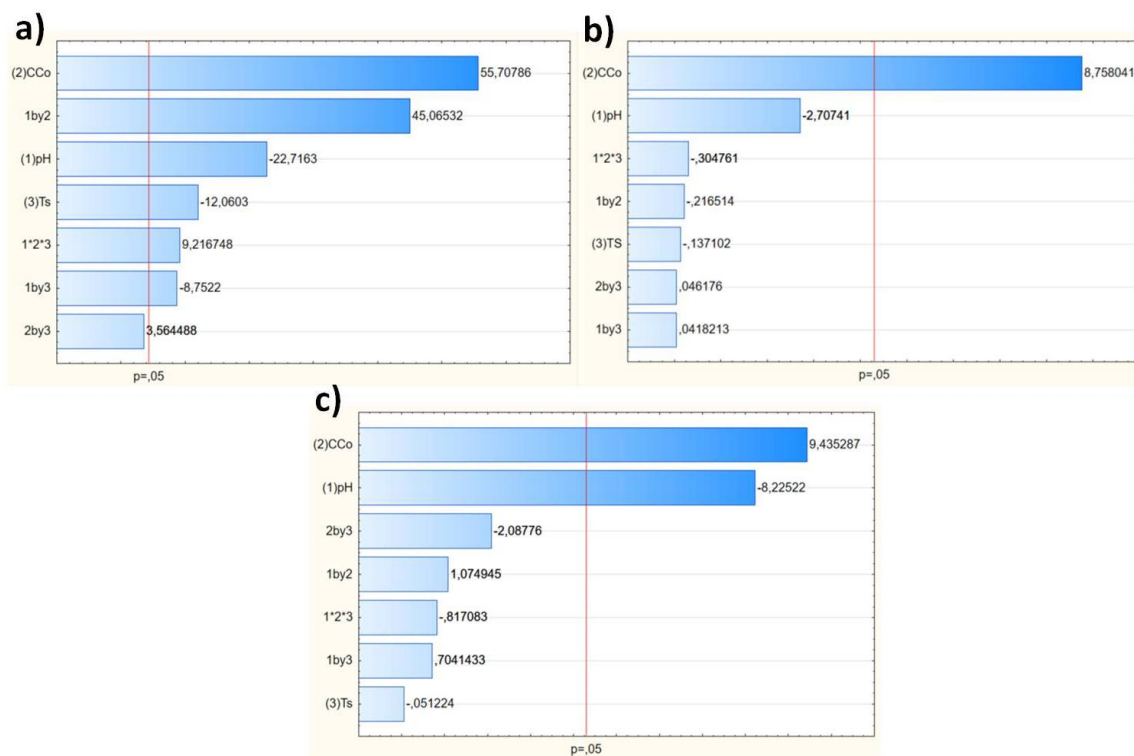
Para todos os parâmetros, estabeleceu-se uma relação entre a eficiência de remoção medida, em função dos fatores: pH, CCo e Ts.

### 6.4.1 Diagrama de Pareto

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentados os diagramas de Pareto dos parâmetros escolhidos, que mostram os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ( $p=0,05$ ) são considerados os mais relevantes no modelo matemático (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

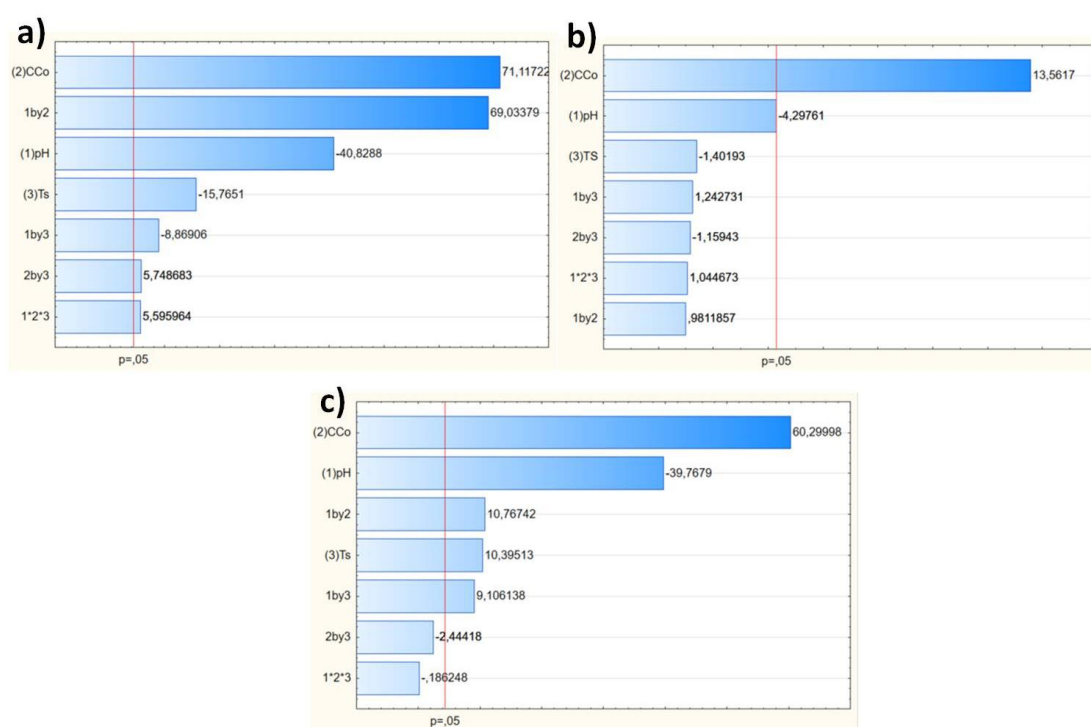
Analisando o diagrama de Pareto para a DQO (Figura 10), se observa que para os Experimentos  $E_1$ ,  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$ , a concentração de coagulante (CCo) é o fator com maior impacto na resposta de remoção do tratamento físico-químico. Para o experimento  $E_1$  (Figura 10a) também é relevante a interação da CCo e pH, que influi positivamente nos valores de remoção mas, se levado em conta apenas o pH, o seu aumento impacta negativamente na resposta, diminuindo os valores de remoção.

Analisando as respostas dos Experimentos  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  (Figura 10a e 10b), se constata que quando há fibras no efluente, o pH influi muito mais negativamente na resposta de remoção.



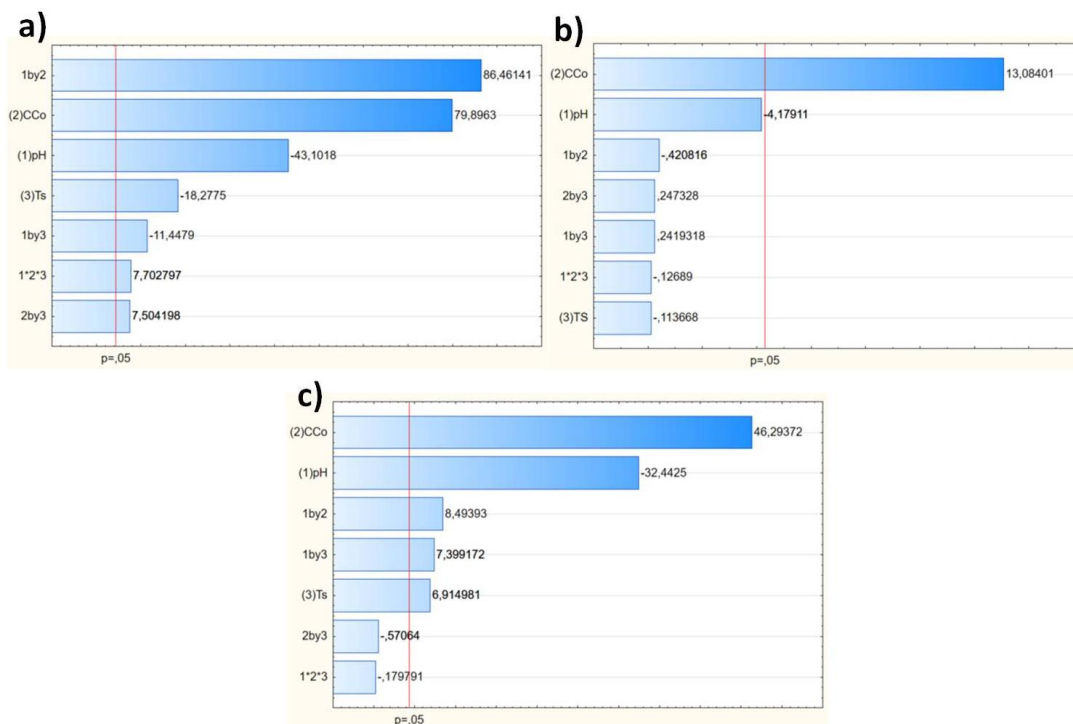
**Figura 10. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de DQO.**  
**a) Experimento  $E_1$ ; b) Experimento  $E_{2a}$ ; c) Experimento  $E_{2b}$ .**

No diagrama de Pareto para CFT (Figura 11), se observou que a concentração de coagulante também é o fator mais relevante para a remoção deste parâmetro, apresentando um comportamento semelhante à remoção de DQO, com a diferença que no Experimento E<sub>2b</sub>, o Ts e as interações da CCo com o pH e com o Ts passam a ser relevantes para a resposta, mas em menor proporção se comparado à concentração de coagulante e ao pH isoladamente.



**Figura 11. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de CFT.**  
**a) Experimento E<sub>1</sub>; b) Experimento E<sub>2a</sub>; c) Experimento E<sub>2b</sub>.**

Na Figura 12 que apresenta o diagrama de Pareto das remoções de Cor, para o Experimento E<sub>1</sub>, se observa que a interação da CCo com o pH é o fator que mais influi na resposta, seguido pela CCo e pH separadamente. Mais uma vez, se analisar só o pH, o seu aumento impacta negativamente na resposta, diminuindo os valores de remoção.



**Figura 12. Diagrama de Pareto das respostas de remoção de Cor. a) Experimento E<sub>1</sub>; b) Experimento E<sub>2a</sub>; c) Experimento E<sub>2b</sub>.**

Quando se analisa o diagrama de Pareto de Cor dos Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> (Figura 12a e 12b), se observa que eles apresentam comportamento semelhante ao diagrama de Pareto de CFT, com a diferença de que no E<sub>2b</sub>, o tempo de sedimentação apresenta uma queda da sua significância na resposta de remoção.

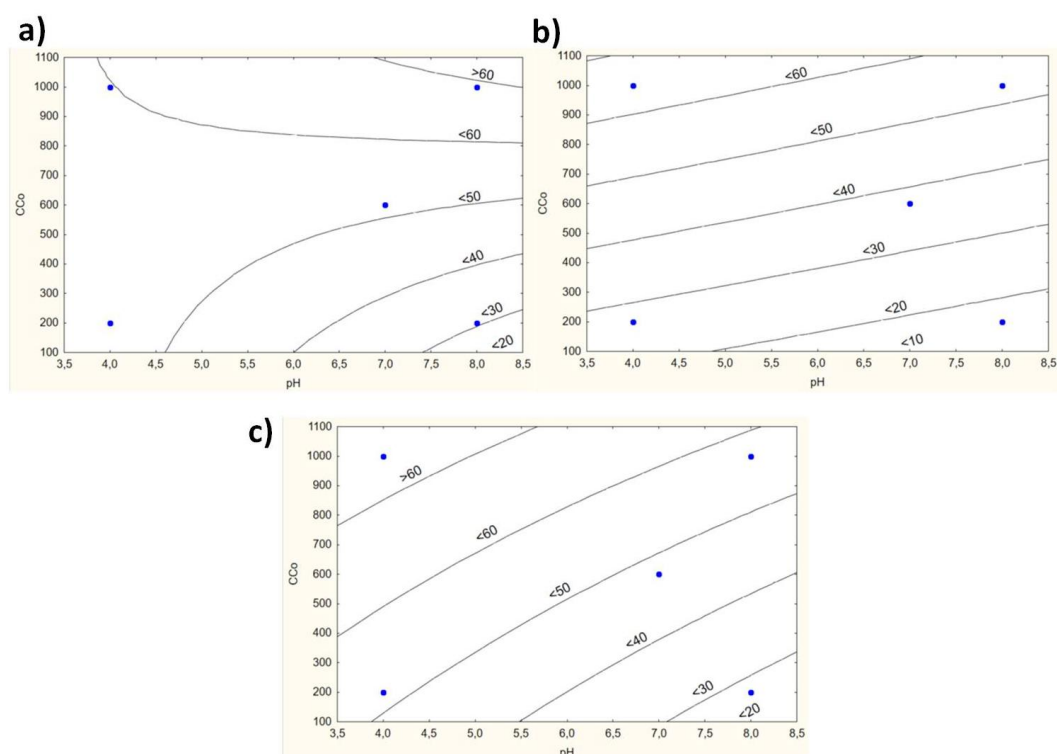
#### 6.4.2 Gráfico de contorno

As curvas de nível obtidas nas Figuras 13, 14 e 15 fornecem uma análise da tendência de resposta de remoção de cada parâmetro. Cada linha tem um mesmo valor da variável de resposta. Quando essas linhas não tem curvatura, pode-se dizer que não há efeito de interação entre os parâmetros colocados nos eixos (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Os gráficos de contorno apresentam a CCo *versus* pH, com um Ts fixo em 30 minutos (tempo médio estudado), pois os diagramas de Pareto das respostas de cada experimento indicaram majoritariamente que os fatores que mais influenciam nos valores de remoção são a CCo e o pH ou uma interação deles.

A Figura 13a mostra que o Experimento E<sub>1</sub>, no parâmetro DQO, apresenta-se um perfil de remoção diferente dos outros experimentos, indicando através de suas curvas que há uma forte influência da interação dos dois fatores. Os melhores valores de remoção para este experimento são encontrados na região onde a CCo é entre 1000 e 1100 mg.L<sup>-1</sup> e o pH varia entre 7,0 e 8,5.

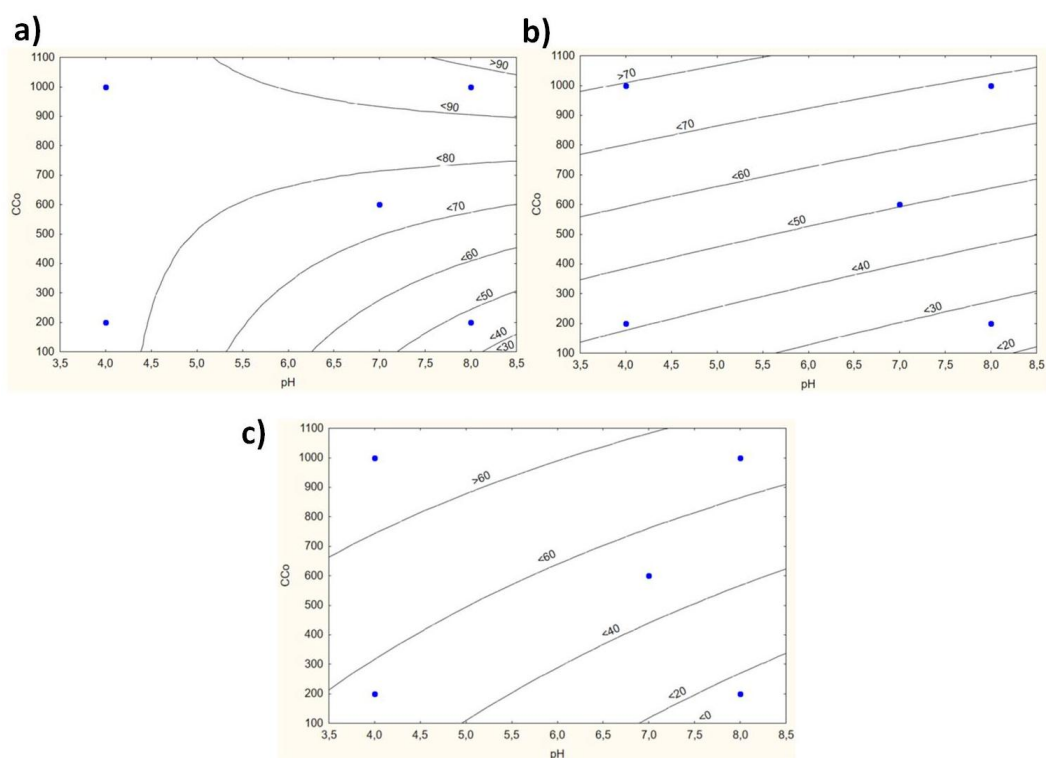
Os Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> (Figura 13b e 13c) apresentam um perfil semelhante para a DQO quando se compara as regiões onde os melhores valores de remoção são encontrados, sendo na região de alta CCo e um pH ácido, diferindo que o Experimento E<sub>2a</sub> a CCo variou de 875 a 1100 mg.L<sup>-1</sup> e o pH de 3,5 a 6,0, e no Experimento E<sub>2b</sub> a variação foi de 775 a 1100 mg.L<sup>-1</sup> e o pH de 3,5 a 5,5.



**Figura 13. Gráfico de contorno das respostas de remoção de DQO, com os parâmetros CCo versus pH com Ts de 30 minutos. a) Experimento E<sub>1</sub>; b) Experimento E<sub>2a</sub>; c) Experimento E<sub>2b</sub>.**

Para o CFT e Cor, o gráfico de contorno da CCo em relação ao pH teve um comportamento semelhante ao gráfico de contorno de DQO, onde as condições ótimas para CFT foram quando a CCo variou de 1150 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 7,6 a 8,5 para E<sub>1</sub> (Figura 14a), CCo de 990 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3,5 a 5,5 para E<sub>2a</sub>

(Figura 14b), CCo de 680 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3,5 a 7,0 para E<sub>2b</sub> (Figura 14c). As condições ótimas para remoção de Cor se apresentaram na região onde a CCo variou de 930 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 6,5 a 8,5 para E<sub>1</sub> (Figura 15a), CCo de 950 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3,5 a 6,0 para E<sub>2a</sub> (Figura 15b), CCo de 850 a 1110 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 3,5 a 5,5 para E<sub>2b</sub> (Figura 15c).



**Figura 14.** Gráfico de contorno das respostas de remoção de CFT, com os parâmetros CCo versus pH com Ts de 30 minutos. a) Experimento E<sub>1</sub>; b) Experimento E<sub>2a</sub>; c) Experimento E<sub>2b</sub>.



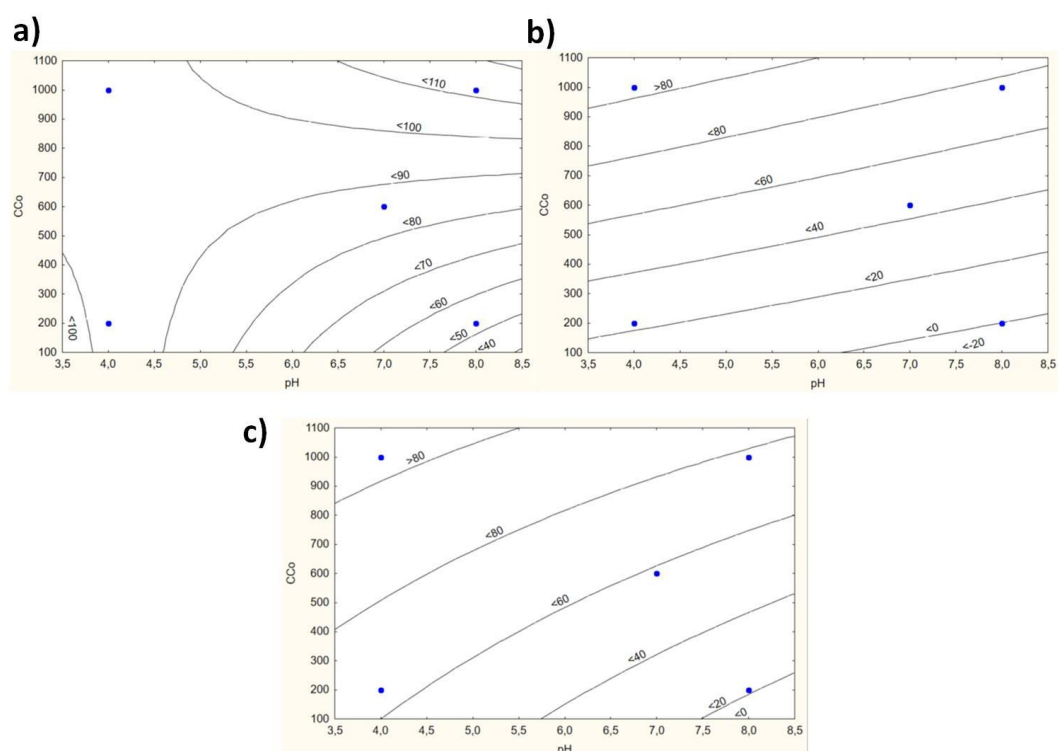


Figura 15. Gráfico de contorno das respostas de remoção de Cor, com os parâmetros CCo versus pH com Ts de 30 minutos. a) Experimento E<sub>1</sub>; b) Experimento E<sub>2a</sub>; c) Experimento E<sub>2b</sub>.

Uma diferença que se observa nos gráficos de contorno é que enquanto para o parâmetro DQO todos os experimentos apresentaram uma remoção máxima média entre 60 e 70%, concordando com Garg *et al.* (2010), os outros parâmetros CFT e Cor apresentaram valores distintos entre os experimentos sendo >90 e >110% para o E<sub>1</sub>, >70 e >80% para o E<sub>2a</sub> e >60 e >80% para E<sub>2b</sub> respectivamente.

Valores elevados de remoção de Cor têm sido observados por outros autores variando de 90 a 95% , o que está de acordo com este trabalho (Garg *et al.*, 2010; IRFAN *et al.*, 2013).

#### 6.4.3 Regressão linear

Foi aplicado a regressão linear para todos os parâmetros estudados, onde obtiveram-se as equações e a correlação ( $R^2$ ) demonstradas a seguir na Tabela 6.

**Tabela 6 - Equações resultantes da regressão linear e  $R^2$  de cada parâmetro estudado no tratamento físico-químico.**

	Parâmetro	$R^2$ *	Equação de Regressão Linear
E <sub>1</sub>	DQO	53,24%	DQO = 43,2 - 2,17 pH + 0,0277 CCo - 0,106 Ts
	Fenólicos	50,42%	Fen = 73,9 - 3,49 pH + 0,0316 CCo - 0,124 Ts
	Cor	44,13%	Cor = 84,7 - 3,80 pH + 0,0366 CCo - 0,148 Ts
	Turbidez	27,32%	Turb = 14,5 - 1,61 pH + 0,0382 CCo + 0,832 Ts
	C. Lign.	45,19%	Lign = 75,1 - 2,83 pH + 0,0302 CCo - 0,138 Ts
	C. Arom.	47,87%	Arom = 74,9 - 3,31 pH + 0,0327 CCo - 0,110 Ts
	C. Lignos.	39,47%	Lignos = 68,6 - 3,53 pH + 0,0316 CCo - 0,121 Ts
E <sub>2a</sub>	DQO	95,32%	DQO = 19,37 - 2,788 pH + 0,04653 CCo - 0,0127 Ts
	Fenólicos	95,33%	Fen = 35,07 - 3,020 pH + 0,04890 CCo - 0,0875 Ts
	Cor	93,56%	Cor = 8,5 - 6,15 pH + 0,0993 CCo - 0,015 Ts
	Turbidez	46,42%	Turb = -224 + 15,3 pH - 0,180 CCo + 3,28 Ts
	C. Lign.	97,35%	Lign = 28,63 - 4,395 pH + 0,06652 CCo - 0,0169 Ts
	C. Arom.	97,04%	Arom = 33,04 - 4,113 pH + 0,06393 CCo - 0,0101 Ts
E <sub>2b</sub>	C. Lignos.	96,19%	Lignos = 42,39 - 3,471 pH + 0,05421 CCo - 0,0211 Ts
	DQO	79,40%	DQO = 55,1 - 5,03 pH + 0,02972 CCo - 0,002 Ts
	Fenólicos	85,10%	Fen = 42,1 - 7,23 pH + 0,0563 CCo + 0,172 Ts
	Cor	83,75%	Cor = 55,1 - 8,15 pH + 0,0597 CCo + 0,159 Ts
	Turbidez	44,38%	Turb = -292 + 22,7 pH - 0,138 CCo + 3,06 Ts
	C. Lign.	84,70%	Lign = 43,4 - 7,82 pH + 0,0584 CCo + 0,174 Ts
C. Arom.	84,67%	Arom = 44,5 - 7,92 pH + 0,0589 CCo + 0,183 Ts	
C. Lignos.	84,04%	Lignos = 45,4 - 7,39 pH + 0,0551 CCo + 0,155 Ts	

\* $R^2$  apresentado como porcentagem de explicação do comportamento segundo o modelo aplicado

Os resultados mostram que um bom ajuste linear foi alcançado para a maioria dos modelos onde os valores de  $R^2$  foram próximos a 100%, com exceção do parâmetro turbidez para todos os Experimentos, e do Experimento E<sub>1</sub>, o que denota um ajuste satisfatório do modelo linear aos dados experimentais. Deve-se considerar que um valor de  $R^2$  acima de 75% indica um melhor ajuste do modelo ao fenômeno observado (SRINU NAIK e PYDI SETTY, 2014).

Segundo equações preditivas calculadas (Tabela 6), se observou que o aumento do pH em geral diminui o valor de remoção obtido, exceto para a turbidez, onde a presença de grupos OH<sup>-</sup> favorece o fenômeno de varredura melhorando a remoção de turbidez (GRÖTZNER, 2014)

A CCo contribuiu positivamente para a remoção, ou seja, seu aumento melhorou o desempenho do tratamento como mostrado nos diagramas de Pareto (Figura 10, 11 e 12). Novamente a exceção foi para a turbidez, que com o aumento da CCo implicou em menor desempenho na remoção deste parâmetro.

No geral, o aumento no Ts favoreceu a redução da turbidez em  $E_1$ ,  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$ , mas isso não acontece para os demais parâmetros em  $E_1$  e  $E_{2a}$ , sugerindo que o aumento no Ts favorece a resuspensão dos compostos específicos dissolvidos, incrementando a DQO, Cor, CFT, compostos lignínicos, aromáticos e lignosulfônicos, diminuindo assim, o desempenho do tratamento na sua remoção.

Comparando  $E_{2a}$  (amostra sem fibras) e  $E_{2b}$  (amostra com fibras), se verificou um efeito similar quanto a influência do pH e CCo na remoção dos compostos, mas quanto ao Ts, o efluente com fibras ( $E_{2b}$ ), tem um efeito de aumento na remoção quando o Ts aumenta, enquanto o efluente sem fibras ( $E_{2a}$ ) diminui a remoção quando Ts aumenta. Como mostrado nas Figuras 11b, 11c, 12b e 12c. Isso pode estar relacionado a adsorção dos compostos específicos nas fibras que sedimentam, e os mantêm mais seguros que os flocos gerados na ausência destas. A quantificação das fibras é importante para prever como estas participam deste processo e em que quantidade passam a ter esta relevância pois no  $E_1$ , apesar de ter fibras, não se verificou o mesmo efeito de  $E_{2b}$ , visto que a amostra de afluente usada em  $E_1$ , tem 81% menos SST e 91% menos SSV que a amostra de afluente de  $E_{2a}$ .

#### 6.4.4 Validação dos Modelos

O valor de correlação ( $R^2$ ) pode ser considerado como indicador da capacidade do modelo desenvolvido para descrever de forma satisfatória o comportamento do sistema dentro da gama de fatores operacionais (BHANARKAR *et al.*, 2014; SUBRAMONIAN, *et al.*, 2015).

Normalmente, é necessário verificar o modelo ajustado linearmente para confirmar que ele fornece uma aproximação adequada ao sistema real. Aplicando as equações geradas pela regressão linear de cada experimento (Tabela 6) às condições empregadas para a elaboração do modelo, é possível verificar comparativamente se as respostas estão próximas dos valores reais, sendo a

diferença inferior a 10%. Os valores experimentais e os valores previstos de cada experimento e de cada parâmetro estão apresentados na Tabela 7.

Se observa que no Experimento E<sub>1</sub>, que para uma CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts 60 minutos (Teste 7 e 8), o modelo é melhor ajustado mesmo com um R<sup>2</sup> baixo, pois os valores experimentais e previstos não diferem significativamente, mas para as outras condições, a diferença é significativa principalmente no parâmetro turbidez, que possui o menor valor de R<sup>2</sup> deste experimento. Os bons resultados obtidos também no ajuste Teste 7 e 8 (Tabela 7), reafirmam o que foi observado na Figura 6b.

Nos Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub>, o modelo se mostra melhor ajustado, pois a diferença entre os valores experimentais e previstos é baixa para quase todos os parâmetros, mostrando a eficiência do modelo. O modelo do parâmetro turbidez foi o que apresentou o pior desempenho pois, além de possuir um R<sup>2</sup> baixo, os valores previstos deram muito diferentes dos experimentais. Para estes dois Experimentos, as melhores condições se deram no Teste 7.

Tabela 7 - Desenho experimental e resultados experimentais e previstos das remoções dos parâmetros avaliados.

<b>Experimento E<sub>1</sub></b>																	
<b>Teste</b>	<b>Fatores</b>			<b>DQO</b>		<b>Fenólicos</b>		<b>Cor</b>		<b>Turbidez</b>		<b>C. Lign.</b>		<b>C. Arom.</b>		<b>C. Lignos.</b>	
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.
1	4	200	15	42,38	38,47	72,50	64,67	84,90	74,60	-11,11	28,18	76,23	67,75	75,69	66,55	69,47	58,99
2	8	200	15	18,54	29,79	33,98	50,71	38,30	59,40	39,64	21,74	39,47	56,43	36,31	53,31	26,12	44,87
3	4	1000	15	48,86	60,63	73,19	89,95	82,57	103,88	93,99	58,74	75,78	91,91	74,34	92,71	62,41	84,27
4	8	1000	15	53,51	51,95	79,70	75,99	93,62	88,68	-26,88	52,30	84,61	80,59	83,98	79,47	76,77	70,15
5	4	200	60	44,45	33,7	71,34	59,9	84,22	67,94	48,35	65,62	74,87	61,54	74,54	61,60	70,11	53,54
6	8	200	60	8,50	25,02	25,12	45,94	26,96	52,74	48,80	59,18	29,96	50,22	27,03	48,36	13,51	39,42
7	4	1000	60	46,43	55,86	72,13	85,18	81,74	97,22	93,00	96,18	72,38	85,70	76,00	87,76	64,83	78,82
8	8	1000	60	53,64	47,18	78,90	71,22	93,42	82,02	87,91	89,74	84,42	74,38	83,88	74,52	76,28	64,70
9	7	600	30	50,32	41,45	74,54	65,25	88,62	75,62	80,95	51,11	79,39	69,27	78,68	68,05	70,38	59,22
10	7	600	30	50,84	41,45	75,55	65,25	89,64	75,62	88,02	51,11	80,28	69,27	79,72	68,05	72,37	59,22
11	7	600	30	49,72	41,45	75,07	65,25	89,31	75,62	82,28	51,11	79,43	69,27	78,65	68,05	70,49	59,22

<b>Experimento E<sub>2a</sub></b>																	
<b>Teste</b>	<b>Fatores</b>			<b>DQO</b>		<b>Fenólicos</b>		<b>Cor</b>		<b>Turbidez</b>		<b>C. Lign.</b>		<b>C. Arom.</b>		<b>C. Lignos.</b>	
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.
1	4	200	15	18,70	17,33	32,37	31,46	7,38	3,54	-131,72	-149,60	25,47	21,82	31,12	29,22	44,00	39,03
2	8	200	15	8,98	6,18	18,64	19,38	-10,31	-21,07	-8,74	-88,40	9,36	4,24	15,91	12,77	25,50	25,15
3	4	1000	15	55,35	54,56	75,02	70,58	87,10	82,98	-448,54	-293,60	79,50	75,04	82,13	80,37	82,59	82,40
4	8	1000	15	46,39	43,41	60,92	58,50	65,84	58,38	-249,51	-232,40	63,47	57,46	67,76	63,91	73,16	68,52
5	4	200	60	15,96	16,76	30,75	27,52	1,32	2,86	-111,65	-2,00	22,65	14,21	28,49	28,77	38,17	38,08

**Experimento E<sub>2a</sub>**

Teste	Fatores			DQO		Fenólicos		Cor		Turbidez		C. Lign.		C. Arom.		C. Lignos.	
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.
6	8	200	60	8,20	5,61	17,31	15,44	-15,18	-21,74	15,40	59,20	9,83	-3,37	15,55	12,32	26,40	24,20
7	4	1000	60	55,60	53,99	60,68	66,64	85,58	82,30	71,29	-146,00	77,50	67,43	80,53	79,91	80,00	81,45
8	8	1000	60	43,40	42,83	58,92	54,56	62,43	57,70	-187,38	-84,80	59,72	49,85	65,23	63,46	71,79	67,57
9	7	600	30	19,76	27,39	37,74	40,65	5,08	24,58	-79,29	-126,50	33,15	32,71	38,30	42,30	44,59	49,99
10	7	600	30	30,35	27,39	40,83	40,65	21,10	24,58	-80,91	-126,50	36,62	32,71	41,06	42,30	47,88	49,99
11	7	600	30	20,13	27,39	32,75	40,65	7,73	24,58	-111,65	-126,50	26,91	32,71	31,62	42,30	42,20	49,99

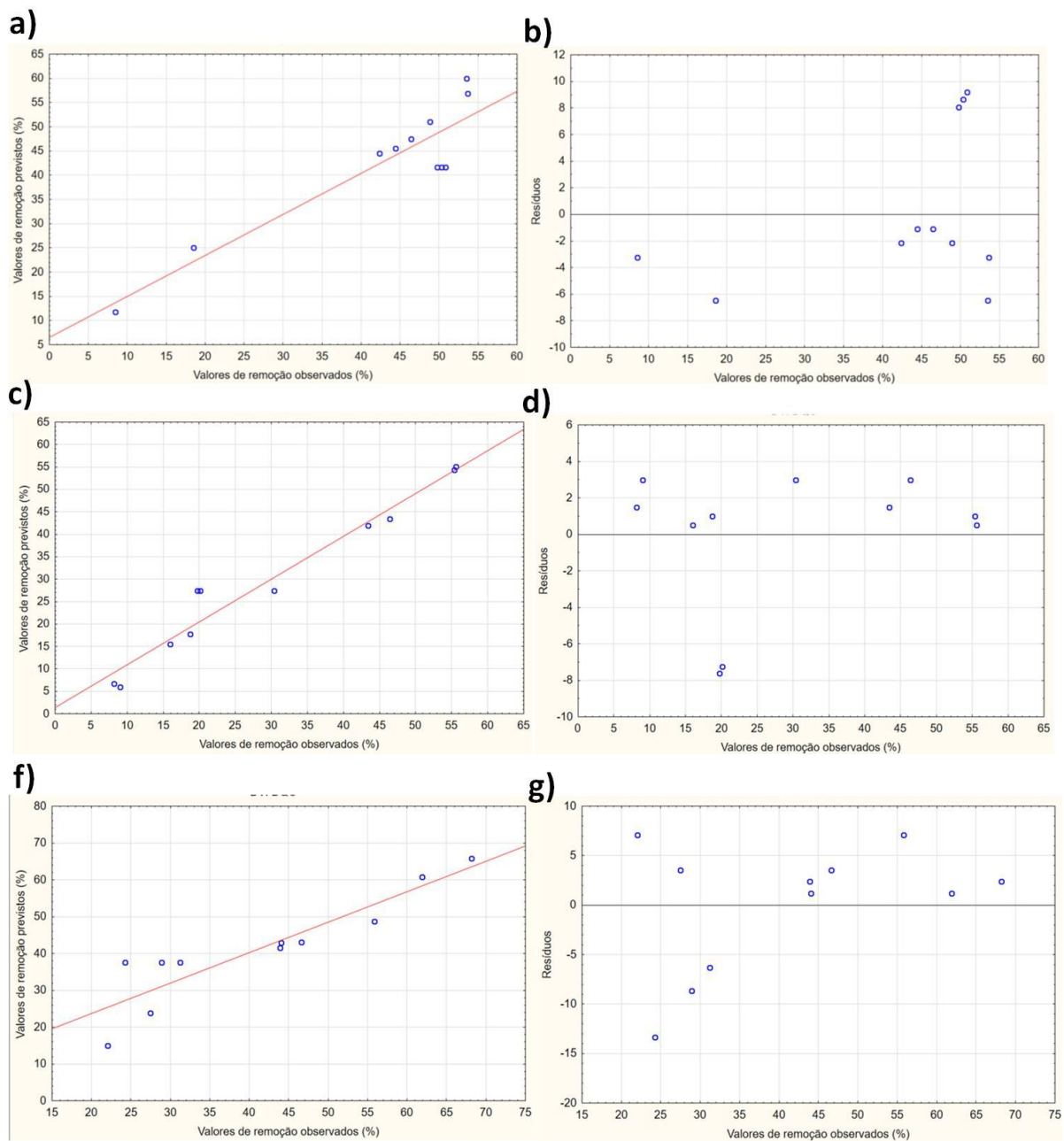
**Experimento E<sub>2b</sub>**

Teste	Fatores			DQO		Fenólicos		Cor		Turbidez		C. Lign.		C. Arom.		C. Lignos.	
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.	Exp.	Prev.
1	4	200	15	43,91	40,89	37,02	27,02	48,84	36,83	-167,70	-182,90	36,74	26,41	38,02	27,35	39,50	29,19
2	8	200	15	22,03	20,77	-0,04	-1,90	7,52	4,23	-6,74	-92,10	-2,00	-4,87	-2,20	-4,34	1,21	-0,37
3	4	1000	15	68,18	64,67	75,73	72,06	88,27	84,59	-452,81	-293,30	77,34	73,13	78,78	74,47	77,05	73,27
4	8	1000	15	55,83	44,55	55,05	43,14	64,86	51,99	-189,33	-202,50	53,60	41,85	54,92	42,79	54,87	43,71
5	4	200	60	44,04	40,80	37,90	34,76	46,75	43,98	-127,81	-45,20	38,13	34,24	39,37	35,58	40,79	36,16
6	8	200	60	27,44	20,68	11,34	5,84	17,17	11,38	-6,18	45,60	7,67	2,96	9,26	3,90	10,25	6,60
7	4	1000	60	61,90	64,58	73,24	79,80	85,37	91,74	55,65	-155,60	73,47	80,96	74,84	82,70	71,68	80,24
8	8	1000	60	46,61	44,46	62,50	50,88	72,97	59,14	-163,20	-64,80	63,13	49,68	64,37	51,02	64,48	50,68
9	7	600	30	28,88	37,66	15,56	30,43	21,46	38,64	-100,84	-124,10	11,91	28,92	13,58	29,89	19,21	31,38
10	7	600	30	31,22	37,66	16,53	30,43	22,83	38,64	-97,19	-124,10	14,08	28,92	14,08	29,89	13,12	31,38
11	7	600	30	24,22	37,66	17,67	30,43	24,38	38,64	-100,84	-124,10	16,92	28,92	17,99	29,89	21,83	31,38

A adequação do modelo também pode ser avaliada através de gráficos de diagnóstico, tais como gráfico de valores previstos em relação aos valores observados experimentalmente e o gráfico de resíduos.

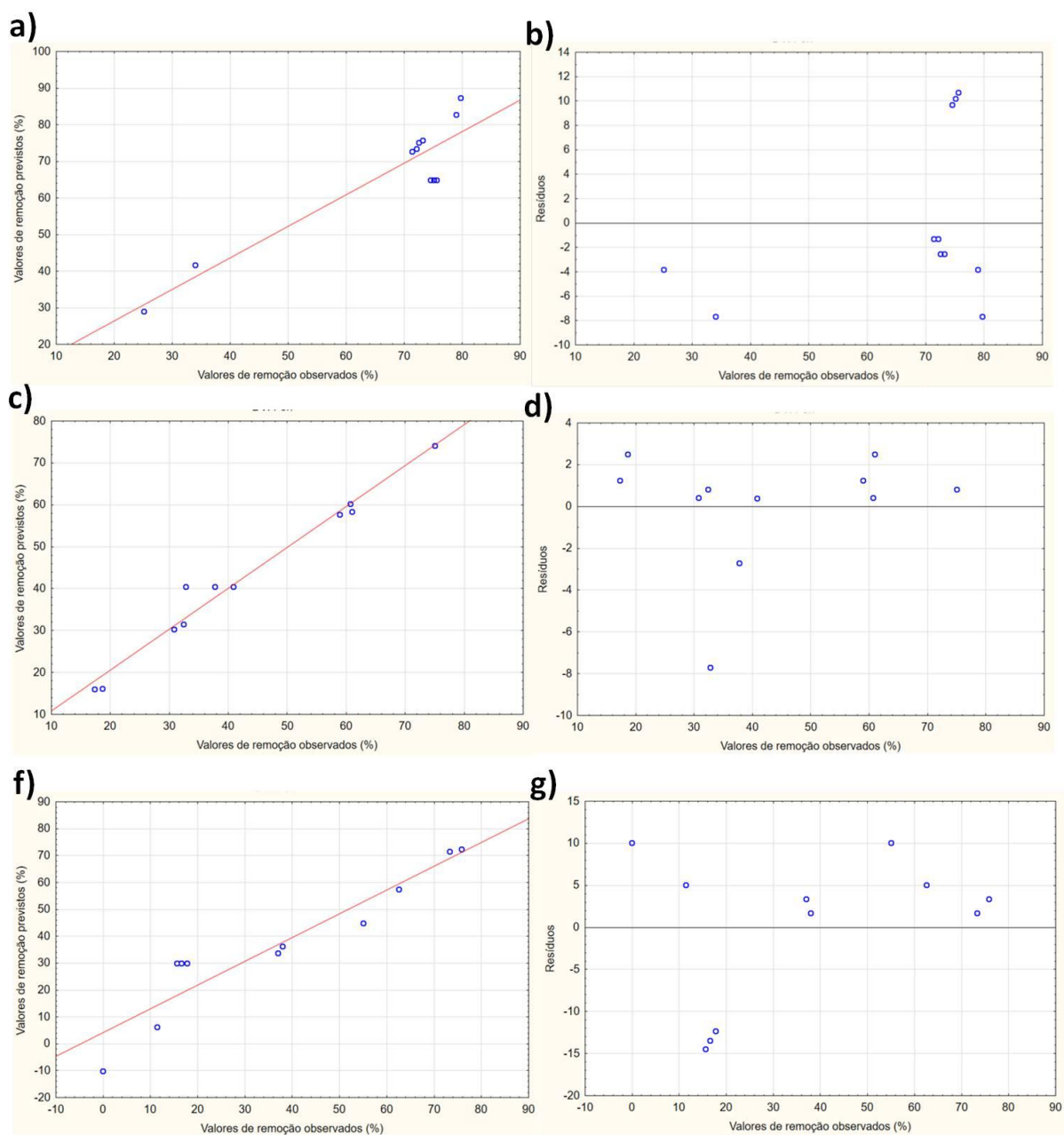
O gráficos de valores de remoção previstos (%) *versus* valores de remoção observados (%) e os gráficos de resíduos *versus* valores de remoção observados (%) são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18. Na Figura 16. Quanto mais os valores de remoção se aproximarem da linha do modelo, melhor é o ajuste obtido (CALADO, MONTGOMERY, 2003). Se observa que para os parâmetros apresentados nessa análise (DQO, compostos fenólicos e cor), que para todos os experimentos os dados ficaram próximos à reta do gráfico, não apresentando uma tendência linear. Esses fatos são mais um indicador de que o modelo está adequado.

Um gráfico de resíduos é usado para examinar a qualidade do ajuste em regressão, onde se os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno de zero e não se observa nenhum padrão, isso indica que a variância é constante e a relação entre as variáveis é linear, evidenciando a adequação do modelo (CALADO, MONTGOMERY, 2003). Analisando os gráficos dos parâmetros apresentados nessa análise, para todos os experimentos, os dados se distribuíram aleatoriamente em torno de zero, não apresentando nenhuma tendência de distribuição, tanto para o parâmetro DQO quanto para CFT e Cor.

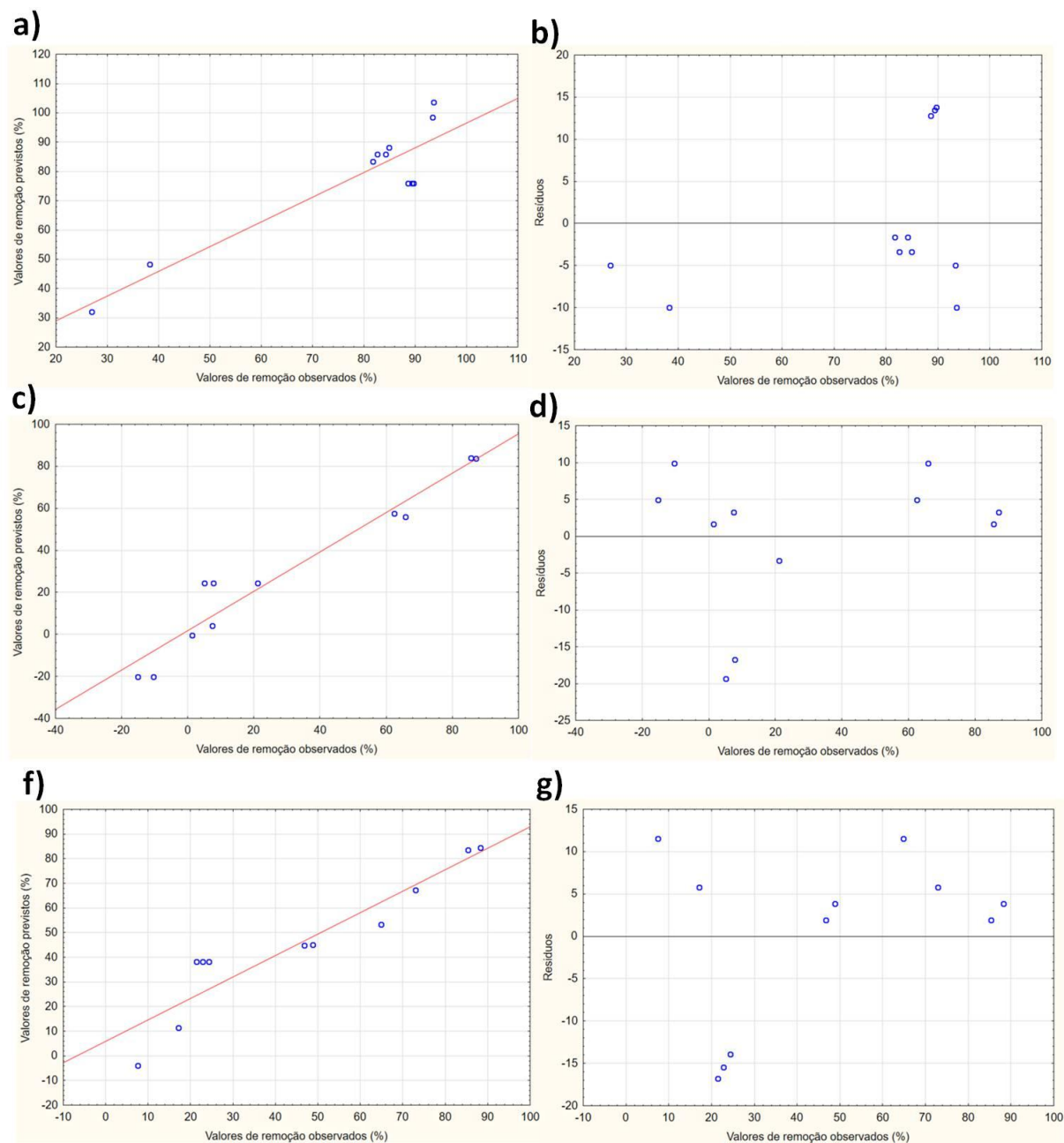


**Figura 16. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro DQO. a) Valores de remoção previstos (%) versus valores observados (%)  $E_1$ ; b) Resíduos versus valores de remoção observados  $E_1$ ; c) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados  $E_{2a}$ ; d) Resíduos versus valores de remoção observados (%)  $E_{2a}$ ; e) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados (%)  $E_{2b}$ ; f) Resíduos versus valores de remoção observados (%)  $E_{2b}$ .**





**Figura 17. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro CFT. a) Valores de remoção previstos (%) versus valores observados (%)  $E_1$ ; b) Resíduos versus valores de remoção observados  $E_1$ ; c) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados  $E_{2a}$ ; d) Resíduos versus valores de remoção observados (%)  $E_{2a}$ ; e) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados (%)  $E_{2b}$ ; f) Resíduos versus valores de remoção observados (%)  $E_{2b}$ .**



**Figura 18. Verificação da adequação do modelo proposto para o parâmetro Cor. a) Valores de remoção previstos (%) versus valores observados (%) E<sub>1</sub>; b) Resíduos versus valores de remoção observados E<sub>1</sub>; c) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados E<sub>2a</sub>; d) Resíduos versus valores de remoção observados (%) E<sub>2a</sub>; e) Valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados (%) E<sub>2b</sub>; f) Resíduos versus valores de remoção observados (%) E<sub>2b</sub>.**

Comparando a correlação ( $R^2$ ) com desempenho dos modelos na previsão das remoções dos valores de remoção experimentais (%), os gráficos de valores de remoção previstos (%) versus valores de remoção observados (%) e a análise de resíduos, se constata que o modelo proposto para os parâmetros do experimento

$E_{2a}$  se apresenta mais eficiente, com melhor ajuste dos dados experimentais, em relação aos outros modelos. A validação do modelo matemático para o  $E_{2b}$  também foi possível, visto que a aplicação das ferramentas de validação descritas neste trabalho apresentaram resultados satisfatórios.

## 6.5 Reuso

Para avaliar a possibilidade de reuso do efluente tratado foi construída a Tabela 8 que compara a concentração das melhores condições encontradas nos Experimentos  $E_1$ ,  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  com a água industrial com características de reuso.

**Tabela 8 - Tabela de resultados das melhores condições dos Experimentos  $E_1$ ,  $E_{2a}$  e  $E_{2b}$  em comparação com a água industrial coletada com fins de reuso.**

Parâmetros	Teste 8 - $E_1$	Teste 7 - $E_{2a}$	Teste 7 - $E_{2b}$	Água de reuso
DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	812,10 $\pm$ 19,05	1804,72 $\pm$ 9,02	1725,31 $\pm$ 1,00	837,63 $\pm$ 33,09
C. Fenólicos Totais ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	218,79 $\pm$ 2,61	1085,89 $\pm$ 15,53	623,78 $\pm$ 5,14	176,11 $\pm$ 12,09
Cor VIS <sub>440</sub>	0,08 $\pm$ 0,01	0,41 $\pm$ 0,01	0,57 $\pm$ 0,01	0,17 $\pm$ 0,01
Turbidez (UNT)*	26,8 $\pm$ 2,1	29,6 $\pm$ 14,16	52,6 $\pm$ 1,36	122,00 $\pm$ 2,65
C. Lignínicos UV <sub>280</sub>	2,45 $\pm$ 0,01	9,04 $\pm$ 0,14	10,02 $\pm$ 0,01	1,99 $\pm$ 0,01
C. Aromáticos UV <sub>254</sub>	2,86 $\pm$ 0,01	9,88 $\pm$ 0,02	11,26 $\pm$ 0,01	2,30 $\pm$ 0,01
C. Lignosulfônicos UV <sub>346</sub>	1,15 $\pm$ 0,01	3,84 $\pm$ 0,05	4,40 $\pm$ 0,01	0,64 $\pm$ 0,01

\* UNT – Unidade de turbidez

Através de contato pessoal com representantes da indústria de papel e celulose da região de Curitiba, Paraná – Brasil, se obteve a informação dos dados aproximados do processo. A produção de celulose atual da indústria é de aproximadamente  $5,5 \text{ ton.h}^{-1}$ , com consumo de  $400 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  de água. A água de reuso, chamada de Condensado, é obtida através do processo de evaporação do licor negro, tendo um volume de  $60 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ . O Condensado é reutilizado principalmente no processo de lavagem da polpa, após o processo de cozimento, nas proporções de 90% de Condensado e 10% de água fresca que é utilizada principalmente para o resfriamento do Condensado. Os afluentes usados neste

estudo ( $AF_1$  e  $AF_2$ ) são oriundos do processo de prensagem da polpa tendo um volume na indústria de 60 a 80  $m^3.h^{-1}$ .

Analisando a Tabela 8, se observa que quando o efluente apresenta as características próximas das encontradas em  $AF_1$ , pode-se aplicar as condições do Teste 8, que se obtém os parâmetros muito próximos da água de reuso, podendo assim, substituir o uso da água fresca no processo de lavagem da polpa pelo efluente tratado por coagulação-floculação-sedimentação. Quando o efluente apresenta características próximas das encontradas em  $AF_2$ , pode-se aplicar as condições do Teste 7, onde o efluente apresenta uma melhora dos parâmetros, podendo substituir parcialmente o uso da água fresca, se utilizando as proporções de 90% de Condensado, 5% do efluente tratado por coagulação-floculação-sedimentação e 5% de água fresca. A reutilização do efluente tratado gera uma economia significativa na indústria, uma vez que diminui a demanda de água fresca para o processo de lavagem da polpa, substituindo por uma água residuária, que se não tratada por um tratamento físico-químico, sobrecarregaria o sistema biológico de tratamento de efluentes devido a alta carga de poluentes.

## 7 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos e análises realizados, pode-se concluir que o efluente setorial do processo de lavagem da polpa de celulose kraft possui alta carga orgânica, confirmado pelos valores de DQO, compostos lignínicos e compostos fenólicos totais, quando comparado ao efluente global de processo de polpação Kraft. Se observa também que as variações no processo modificam o perfil do efluente setorial, onde o tratamento físico-químico viabiliza-se a fim de amenizar a carga de efluente enviada à planta de tratamento ou com fins de reuso, diminuindo a demanda por água fresca.

As melhores condições para o tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação com sulfato de alumínio para os diferentes perfis de efluente foram: Experimento E<sub>1</sub> com pH 8,0, CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos. Com eficiência de remoção de DQO de 54%, CFT de 79%, Cor de 94%, turbidez de 88%, compostos lignínicos e aromáticos de 84% e compostos lignosulfônicos de 76%. Para o Experimento E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> com pH 4,0, CCo de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e Ts de 60 minutos. Com eficiência de remoção de DQO de 56 e 62%, CFT de 61 e 73%, Cor de 86%, turbidez de 71 e 56%, compostos lignínicos e aromáticos de 75% e compostos lignosulfônicos de 80 e 72% respectivamente.

Com elaboração do modelo matemático de previsões de remoção de cada parâmetro, foram utilizadas ferramentas para validar os modelos de cada experimento. Comparando a correlação ( $R^2$ ) com desempenho dos modelos na previsão das remoções dos valores experimentais, os gráficos de valores de remoção previstos (%) *versus* valores de remoção observados (%) e a análise de resíduos, se constata que o modelo proposto para os parâmetros do experimento E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> foram de melhor ajuste e validação.

Apesar dos níveis de remoção estarem satisfatórios para este tipo de tratamento, comparando com os valores dos parâmetros encontrados na água de reuso, o efluente resultante dos Experimentos E<sub>2a</sub> e E<sub>2b</sub> podem substituir apenas parcialmente o uso de água de captação.

## 9 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 9.898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

\_\_\_\_\_. NBR 10.664: Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1989.

AHL 9. Black liquor e filtrate fiber content on an 80 mesh wire. Andritz procedure, 2002.

AHMAD, A. L.; WONG, S.; TENG, T. T.; ZUHAI, A. Optimization of coagulation–flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 1–2, p. 162–168, 2007.

\_\_\_\_\_. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 510–517, 2008.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**. 27: 818–824 p. 2004.

ANDRADE, A. S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater: 20th Edition. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 2005.

BEULKER, S. JEKEL, M. Precipitation and coagulation of organic substances in bleachery effluents of pulp mills. **Water Sci. Technol.** v. 27, p. 193–199, 1993.

BHANARKAR, A.D., GUPTA, R.K., BINIWALE, R.B., TAMHANE, S.M. Nitric oxide absorption by hydrogen peroxide in airlift reactor: a study using response surface methodology. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v. 11, p. 1537–1548. 2014.

BUZZINI, A. P. et al. Preliminary evaluation of the electrochemical and chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 847–857, 2007.

CALADO, V; MONTGOMERY, D., **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1. Ed. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 261 p., 2003.

CARVALHO, V.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

CHAMORRO S.; POZO.; JARPA M.; HERNÁNDEZ V.; BECERRA J.; VIDAL, G. Monitoring endocrine activity in kraft mill effluents treated by an Aerobic moving bed bioreactor system. **Wat. Sci. Technol**, v 62, n 1, p 157-161, 2010.

ÇEÇEN, F. The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. In: 7th INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS. Seattle-Washington, USA, 2003.

CUNHA, E. J. **Análise da influência das variáveis da caldeira de recuperação química no sistema de abate do material particulado da indústria de celulose & papel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2005.

DENTEL, S. K. Coagulant control in water treatment. **Critical Reviews in Environmental Control**, v 21, n 1, p 41-135, 1991.

DIEZ, M. C.; CASTILHO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. L. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 131-138, 2002.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475-502, 2003.

ECKENFELDER JR., W.W. Industrial Water Pollution Control McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 3. ed., McGraw-Hill, Singapore, 2000.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G.; GEURTS, M. Methanogenic Toxicity and anaerobic degradability of potato starch wastewater phenolic amino acids. *Biological Wastes*, v. 21, n. 1, p. 37-54, 1987.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions. 1<sup>a</sup> ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHAND, S. Effectiveness of coagulation and acid precipitation processes for the pre-treatment of diluted black liquor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 158-164, 2010.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2013.

GRÖTZNER, M. B. **Tratamentos de efluente de processo de polpa quimiotermomecânica CTMP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

HAKAMAKI, H.; KOVASIN, K. **Superbatch cooking - a modern way to improve pulp quality and reduce environmental load.** Anais do 24º Congresso Anual de Celulose e Papel. ABTCP, p. 57-77, São Paulo, 1991.

HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry.** 2 ed. New York: Marcel Dekker: 2001.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. IBÁ. Dados e Estatísticas. 2015. Disponível em: <<http://iba.org/pt/dados-e-estatisticas>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

IRFAN, M.; BUTT, T.; IMTIAZ, N.; ABBAS, N.; KHAN, R. A.; SHAFIQUE, A. . The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013.

JURAN, J. M.; GRZYNA JR., F. M.; BINGHAM JR., R.S. Quality control handbook. 3 ed. New York, McGraw-Hill, cap 27, p. 1-49. 1951.

KHANSORTHONG, S.; HUNSOM, M. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 228-234, 2009.

KIM, S.-C. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation–flocculation process for pre-treating paper wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, p. 93-102, 2016.

KO, C.H.; HSIEH, P. H.; CHANG, M. W.; CHERN, J. M.; CHIANG, S. M.; TZENG, C. J. Kinetics of pulp mill effluent treatment by ozone-based processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 875-881, 2009.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHASRI, C.; CHOMSURIN, C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 250-257, 2007.

LAGOS, C.; URRUTIA, R.; DECAP, J.; MARTÍNEZ, M.; VIDAL, G. *Eichhornia crassipes* used as tertiary color removal treatment for Kraft mill effluent. *Desalination*, v. 246, n. 1-3, p. 45-54, 2009.

LIU, B.; GAU, B.; XU, X.; HONG, W.; SU, Y.; YUE, Q. Treatment of pulp and paper wastewater by using the mimic enzyme prepared from iron-based biomimetic compound. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 36-41, 2011.

MARCOVITCH, J. **Mitigação de gases de efeito estufa: a experiência setorial e regional no Brasil.** Mudanças climáticas e o setor de papel e celulose no Brasil. IGARI, A.;PELA, S., *et al.* São Paulo: FEA/USP 2009.

MEYER, S. A. **Aproveitamento de água residuárias tratada e lodo físico-químico da produção de painéis de MDF para fins de reuso.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.



MIMMS, A. Kraft pulping, a compilation of notes., Atlanta. TAPPI PRESS., 1993.

MOKFIENSKI, A. **Fabricação de polpa branqueada - Processo Kraft - Lavagem da polpa.** 1º Encontro de Operadores de sistema de Lavagem e Branqueamento. ABTCP. São Paulo. 2002.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2006.

NAVARRO, C. I. T. **Caracterização Microestrutural das Fibras Naturais: Etlingera elatior, Costus e Helicônia bihai.** Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

PERISSOTTO, D.; RAMOS, L. P. **Estudo das ligninas de polpas kraft e kraft Mcc obtidas pelo método de Björkman e por acidólise com dioxano: HCl.** CIADICYC – Congresso Iberoamericano de Investigación em celulosa y papel, 2002.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp e paper mill wastewater—a review. *Science of The Total Environment*, v. 333, n. 1-3, p. 37-58, 2004.

RODRIGUES, A. C. et al. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 1-10, 2008.

RODRIGUES, C. M. **Efeito da Aplicação de Resíduo da Indústria de Papel e Celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do *Pinus Taeda* L.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2004.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de Processos Químicos.** 4. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A., 1997. 717.

SIXTA, H. Introduction. In: (Ed.). **Handbook of Pulp:** Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. p.2-19. ISBN 9783527619887.

SMOOK, G. A. **Handbook for Pulp & Paper Technologists.** TAPPI Press, Atlanta - GA - USA.: 1990.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 260, n. 1–3, p. 17-28, 2005.

SRINU NAIK, S., PYDI SETTY, Y. Optimization of parameters using response surface methodology and genetic algorithm for biological denitrification of wastewater. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v. 11, p. 1537–1548, 2014.

STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research**, v. 30, n. 4, p. 781-792, 1996.

SUBRAMONIAN, W.; WU, T. Y.; CHAI, S.-P. An application of response surface methodology for optimizing coagulation process of raw industrial effluent using *Cassia obtusifolia* seed gum together with alum. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 107-115, 2015.

THOMPSON, G. et al. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 275-286, 2001.

TUOMELA, M. et al. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. **Bioresource Technology**, v. 72, n. 2, p. 169-183, 2000.

VANZETTO, S. C. **Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

VIDAL, G. et al. Anaerobic Biodegradation of Sterols Contained in kraft Mill Effluents. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 104, n. 4, p. 476–480, 2007.

XAVIER, C. R. **Influencia de la tecnología de tratamiento en la eliminación de fitoesteroles contenidos en efluentes de celulosa kraft y en la toxicidad de estos compuestos en organismos acuáticos**. Tese de Doutorado. Universidad de Concepción. Chile, 2006.

WANG, J.-P. et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5633-5640, 2011.

ŽARKOVIĆ, D. B.; TODOROVIĆ, Ž. N.; RAJAKOVIĆ, L. V. Simple and cost-effective measures for the improvement of paper mill effluent treatment – A case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 6–7, p. 764-774, 2011.

## 10 APÊNDICE

TABELA A

Teste	Fatores			DQO (mg.L <sup>-1</sup> )			Fenólicos (mg.L <sup>-1</sup> )			Cor VIS <sub>440</sub>		
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>
1	4	200	15	1009,21 ± 105,28	3304,27 ± 38,10	2539,96 ± 28,08	285,12 ± 1,21	1867,78 ± 25,51	1468,29 ± 7,10	0,182 ± 0,001	2,660 ± 0,011	1,981 ± 0,004
2	8	200	15	1426,81 ± 16,04	3699,19 ± 17,05	3531,16 ± 8,02	684,52 ± 0,61	2246,98 ± 55,75	2332,07 ± 33,94	0,743 ± 0,001	3,168 ± 0,006	3,581 ± 0,004
3	4	1000	15	895,76 ± 3,01	1814,64 ± 1,00	1440,99 ± 34,09	278,02 ± 1,14	689,99 ± 34,83	565,82 ± 2,57	0,210 ± 0,006	0,371 ± 0,001	0,454 ± 0,001
4	8	1000	15	814,23 ± 16,04	2179,07 ± 5,01	2000,40 ± 13,04	210,44 ± 0,61	1079,31 ± 6,77	1047,85 ± 6,38	0,077 ± 0,001	0,981 ± 0,001	1,361 ± 0,001
5	4	200	60	973,05 ± 10,03	3415,59 ± 77,21	2534,29 ± 24,06	297,16 ± 4,99	1912,51 ± 19,44	1447,56 ± 17,48	0,190 ± 0,001	2,834 ± 0,003	2,062 ± 0,001
6	8	200	60	1602,65 ± 4,01	3731,10 ± 16,04	3285,84 ± 44,12	776,37 ± 3,44	2283,85 ± 11,01	2066,84 ± 24,79	0,879 ± 0,003	3,308 ± ±0,006	3,207 ± 0,007
7	4	1000	60	938,30 ± 5,01	1804,72 ± 9,02	1725,31 ± 1,00	288,93 ± 0,12	1085,89 ± 15,53	623,78 ± 5,14	0,220 ± 0,003	0,414 ± ±0,001	0,566 ± 0,008
8	8	1000	60	812,10 ± 19,05	2300,31 ± 30,08	2418,01 ± 541,45	218,79 ± 2,61	1134,46 ± 10,56	874,29 ± 1,18	0,079 ± 0,001	1,079 ± ±0,001	1,047 ± 0,001
9	7	600	30	870,24 ± 3,01	3261,02 ± 179,48	3220,61 ± 54,15	263,94 ± 1,06	1719,49 ± 53,59	1968,44 ± 3,91	0,137 ± 0,001	2,726 ± ±0,020	3,041 ± ±0,016
9	7	600	30	861,02 ± 10,03	2830,65 ± 70,19	3114,97 ± 43,12	253,53 ± 1,25	1634,11 ± 96,78	1945,75 ± 23,04	0,125 ± 0,001	2,266 ± ±0,031	2,988 ± 0,006
9	7	600	30	880,70 ± 14,28	3246,13 ± 4,01	3431,90 ± 20,05	258,49 ± 3,37	1857,38 ± 53,17	1919,20 ± 21,08	0,129 ± 0,003	2,650 ± 0,003	2,928 ± 0,001

TABELA B

Teste	Fatores			Turbidez (UNT)			Ligninicos UV <sub>280</sub>			Aromaticos UV <sub>254</sub>			Lignosulfônicos UV <sub>346</sub>		
	pH	CCo (mg.L <sup>-1</sup> )	Ts (min)	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2a</sub>	E <sub>2b</sub>
1	4	200	15	246,7 ± 9,1	238,7 ± 13,32	317,7 ± 8,14	3,74 ± 0,01	29,94 ± 0,01	23,90 ± 0,14	4,31 ± 0,03	34,95 ± 0,03	27,74 ± 0,01	1,48 ± 0,01	10,75 ± 0,01	9,40 ± 0,14
2	8	200	15	134,0 ± 5,6	112,0 ± 6,24	126,7 ± 5,13	9,53 ± 0,01	36,41 ± 0,08	38,54 ± 0,02	11,29 ± 0,05	42,67 ± 0,08	45,74 ± 0,01	3,59 ± 0,01	14,30 ± 0,01	15,36 ± 0,02
3	4	1000	15	13,3 ± 1,4	565,0 ± 11,14	656,0 ± 12,00	3,81 ± 0,05	8,24 ± 0,01	8,56 ± 0,04	4,55 ± 0,05	9,06 ± 0,01	9,49 ± 0,01	1,83 ± 0,05	3,34 ± 0,08	3,57 ± 0,04
4	8	1000	15	281,7 ± 5,1	360,0 ± 0,01	343,3 ± 16,80	2,42 ± 0,01	14,67 ± 0,10	17,53 ± 0,07	2,84 ± 0,01	16,36 ± 0,02	20,17 ± 0,01	1,13 ± 0,01	5,15 ± 0,01	7,02 ± 0,07
5	4	200	60	114,7 ± 1,2	218,0 ± 5,57	270,3 ± 10,26	3,96 ± 0,01	31,07 ± 0,03	23,37 ± 0,06	4,51 ± 0,06	36,28 ± 0,06	27,14 ± 0,01	1,45 ± 0,01	11,87 ± 0,10	9,20 ± 0,06
6	8	200	60	113,7 ± 2,1	87,1 ±1,64	126,0 ± 1,00	11,03 ± 0,02	36,22 ± 0,05	34,88 ± 0,08	12,93 ± 0,06	42,85 ± 0,03	40,61 ± 0,06	4,21 ± 0,02	14,12 ± 0,03	13,95 ± 0,08
7	4	1000	60	15,5 ± 1,8	29,6 ± 14,16	52,6 ± 1,36	4,35 ± 0,01	9,04 ± 0,14	10,02 ± 0,01	4,25 ± 0,02	9,88 ± 0,02	11,26 ± 0,01	1,71 ± 0,01	3,84 ± 0,05	4,40 ±0,01
8	8	1000	60	26,8 ± 2,1	296,0 ± 2,65	312,3 ± 9,45	2,45 ± 0,01	16,18 ± 0,50	13,93 ± 0,02	2,86 ± 0,01	17,64 ± 0,05	15,95 ± 0,01	1,15 ± 0,01	5,41 ± 0,14	5,52 ± 0,02
9	7	600	30	42,3 ± 2,2	184,7 ± 1,53	238,3 ± 1,53	3,24 ± 0,01	26,86 ± 0,01	33,28 ± 0,03	3,78 ± 0,01	31,30 ± 0,03	38,68 ± 0,11	1,44 ± 0,01	10,63 ± 0,50	12,56 ± 0,03
9	7	600	30	26,6 ± 1,0	186,3 ± 0,58	234,0 ± 2,65	3,11 ± 0,01	25,46 ± 0,04	32,46 ± 0,03	3,59 ± 0,01	29,91 ± 0,05	38,46 ± 0,05	1,34 ± 0,01	10,00 ± 0,04	13,50 ± 0,03
9	7	600	30	39,3 ± 5,8	218,0 ± 6,56	238,3 ± 8,50	3,24 ± 0,01	29,36 ± 0,01	31,39 ± 0,03	3,78 ± 0,01	34,69 ± 0,01	18,36 ± 0,03	1,44 ± 0,01	11,09 ± 0,01	12,15 ± 0,03